RENATA PRATA FERREIRA

**Estudo do efeito da força, do módulo de elasticidade e do
envelhecimento termomecânico no desgaste abrasivo da borracha
de polibutadieno baixo cis**

**São Paulo
2015**

RENATA PRATA FERREIRA

**Estudo do efeito da força, do módulo de elasticidade e do
envelhecimento termomecânico no desgaste abrasivo da borracha
de polibutadieno baixo cis**

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

**Área de Concentração:
Engenharia Mecânica**

**Orientador:
Prof. Dr. Deniol Katsuki Tanaka**

**São Paulo
2015**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de 2015

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

FICHA CAT ALOGRÁFICA

Ferreira, Renata Prata

Estudo do efeito da força, do módulo de elasticidade e do envelhecimento termomecânico no desgaste abrasivo da borracha de polibutadieno baixo cis / R. P. Ferreira – versão corr. – São Paulo, 2015. 159 p.

Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Borracha 2. Desgaste abrasivo 3. Elasticidade 4. Envelhecimento termomecânico I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II. t.

AGRADECIMENTOS

Começo este texto afirmando que este Trabalho de Mestrado só chegou ao fim devido à ajuda de diversas pessoas das mais variadas formas.

São tantos agradecimentos que parto do princípio, quando as primeiras ideias de fazer uma pós vieram a minha mente durante a Iniciação Científica no Laboratório de Núcleo de Dinâmica e Fluidos (NDF). Agradeço as pessoas que integravam este laboratório entre 2008 a 2011 em especial ao amigo e hoje então Prof. Dr. Rodrigo Provasi que me apoiou durante todo o mestrado.

Agradeço o convite e a oportunidade me dada de ingressar neste mundo tribológico e não linear da borracha ao investigador e indagador Prof. Dr. Amilton Sinatora.

Ao Prof. Dr. Deniol Tanaka meu respeito e minha total admiração. Obrigada por ter me desenvolvido profissionalmente com muita paciência, companheirismo, diálogo e apoio. Obrigada também por me aceitar como sua orientada e por me ensinar a principalmente a ter paciência.

E como desvincular os nomes Sinatora e Tanaka do Laboratório de Fenômeno de Superfície (LFS)? Não há maneira, nós, os LFSanos, podemos afirmar que somos uma família. Assim agradeço a todos os membros: alunos, professores, técnicos e agregados.

Obrigada aos professores, que lecionaram durante este período de mestrado para mim: Isabel Guedes, Maria Taqueda, Roberto Martins, Gilberto Martha, Rodolfo Molinari, Helio Wiebeck e novamente ao Amilton Sinatora.

Agradeço a empresa Pirelli Pneus, principalmente aos funcionários Argemiro Costa e Oswaldo Ortoni, pelo fornecimento dos corpos de prova, resultados de ensaios, ensinamentos e apoio. Também agradeço ao Luis Mari e Anderson Calhabeu na fase final do meu mestrado pelo apoio, incentivo, paciência, compreensão e liberação de algumas horas do trabalho para a conclusão deste trabalho.

Aos amigos pessoais que me apoiaram durante o mestrado em especial ao Airton Nunes, Carolina Todesco, Guilherme Santos, Ivanildo Santos, Jair Pisani, João Nassif Neto, Leandro Santos, Lena de Castro, Lucas Tirlone, Nicole Niestroj, Richard Hatanaka, Thais Anastácio e Vanessa Seriacopi.

Por fim a minha família, pai, mãe, irmã e Vizinha, obrigada por tudo, por me apoiarem desde o início desta minha ideia de fazer mestrado, por todo o suporte dado principalmente nas horas de desânimo e por compreenderem os tantos dias sem a minha presença física ao seu lado. Aos meus avós pelo amor incondicional me dado.

Pouco conhecimento faz com que as pessoas se sintam orgulhosas.

Muito conhecimento, que se sintam humildes.

Leonardo da Vinci

RESUMO

Esta Dissertação de Mestrado tem como Objetivo estudar a influência da *tangente delta*, envelhecimento termomecânico e força no comportamento de uma borracha de polibutadieno baixo cis perante o desgaste abrasivo através de experimentos em roda de borracha, utilizando planejamento fatorial completo em dois níveis (DOE 2k). A literatura possui muitas informações em relação à força indicando uma relação exponencial com a taxa de desgaste, todavia em relação à *tangente delta* e ao envelhecimento termomecânico quase não há dados. Ao final do trabalho foi possível verificar que todos os fatores estudados são significativos com relação ao desgaste da borracha, sendo a força a variável com maior influência, seguida pelo envelhecimento. A histerese medida pela *tangente delta*, apesar de ser um fator importante, só exerce influência no desgaste quando a borracha se encontra no estado envelhecido. Além disto, este trabalho também apresenta informações complementares sobre propriedades que são características da borracha e pouco difundidos, como o “*smearing*”, características de ondas de abrasão (“*abrasion pattern*”), comprimento de onda (“*Schallamach wavelength*”) e ondas de destacamento (“*waves of detachment*”).

Palavras-chave: Borracha. Desgaste abrasivo. Elasticidade. Envelhecimento termomecânico.

ABSTRACT

This goal of this Master thesis is the study the influence of loss factor, thermomechanical aging and applied load to the abrasion behavior of low cis polibutadiene rubber through rubber wheel testing machine experiments using 2k factorial experiment design in two levels (DOE 2k). The literature has many information involving action of force showing exponential relationship between wear rate with applied load, almost no data related to the influence of loss factor and the thermomechanical aging. It was observed that all the studied factors are significant to the wear of rubber, the force being the variable with the greatest influence, followed by aging. The loss factor, despite being an important factor, only influences the wear behavior of aged rubber. In addition, this work presents some information regarding to the typical properties only for rubber and rubber products, such as smearing, abrasion pattern and Schallamach wavelength.

Keywords: Rubber. Abrasive wear. Modulus of elasticity. Thermomechanical aging.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Transportador de correia de minério. Ao fundo da Figura há uma associação de transportadores. ARAÚJO (2010).	1
Figura 2.1 - Esquema de um transportador de correia. Traduzido de CEMA (2005).	4
Figura 2.2 - Representação das camadas da correia transportadora. ABNT (1999).	4
Figura 2.3 - Cadeias elastoméricas (a) sem aplicação de tensão e (b) após a aplicação, apresentando destaque para as ligações cruzadas representadas em azul. Traduzido de CALLISTER (2007).	9
Figura 2.4 - Curva reométrica de três possíveis fases de pós-vulcanização. Adaptado de CURSO FLEXLAB (2012).	10
Figura 2.5 - Curva reométrica de três possíveis fases de pós-vulcanização: (a) platô, (b) reversão e (c) módulo marchante, com os respectivos termos de avaliação. Traduzido de ASTM D2084 (2011).	11
Figura 2.6 - Esquema do processo de transformação dos componentes da mistura até a formação da borracha.	13
Figura 2.7 - Esquema de diferentes misturadores: Banbury, extrusora (MARK; ERMAN e EIRICH, 2005) e cilindro aberto (CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA BORRACHA, 2013).	14
Figura 2.8 - Esquema do sistema de vulcanização contínuo por rotocura (CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA BORRACHA, 2014).	18
Figura 2.9 - Figura esquemática de ligações cruzadas. Onde S_2 representam as ligações disulfídicas, S as monofulfídicas e Ac o acelerador. MARK; ERMAN e EIRICH (2005).	19
Figura 2.10 - Tipos de ligações cruzadas. (a) Monossulfídicas, (b) dissulfídicas, (c) polissulfídicas, (d) vicinal, (e) ligação cruzada C-C, (f) estrutura cíclica de enxofre, (g) cadeia sulfídica, (h) grupo tiol e (i) ligações residuais de aceleradores. HOFMANN (1996).	19
Figura 2.11 - Modelo do comportamento diferenciado entre cadeias polissulfídicas e monossulfídicas: (a) valores de constante elástica relativa e da energia de ligação entre as ligações do tipo C-C, C-S e S-S e (b) mobilidade da cadeia por cisalhamento. FUKUMORI et al (2002 apud SANTOS, 2006).	21
Figura 2.12 - Diferentes modelos de mola e/ou amortecedor e seu comportamento através da aplicação e liberação de força, incluindo o modelo de Maxwell, Kelvin Voigt e a associação deles. HIGGINS (1982).	23
Figura 2.13 - Defasagem (δ/w) entre a aplicação da força ($F(t)$) e o deslocamento ($x(t)$). Traduzido de MEYERS e CHAWLA (1999).	24
Figura 2.14 - Representação da viscoelasticidade de um material por meio de vetores.	25

Figura 2.15 - Loop de histerese de um material mais histerético (vermelho) e menos histerético (azul).	26
Figura 2.16 - Loop de histerese demonstrando a influência da <i>tangente delta</i> . CARDOSO (2010).	26
Figura 2.17 - Reação de ozonólise. Traduzido de MORRISON e BOYD (2002).	28
Figura 2.18 - Exemplos de degradação por peróxido formando ácido, cetona e gás carbônico. Traduzido de MORRISON e BOYD (2002).	28
Figura 2.19 - Diferença entre o desgaste abrasivo a dois corpos (a), desgaste abrasivo a três corpos (b) e desgaste erosivo (c). Traduzido de HUTCHINGS (1992).	30
Figura 2.20 - a) Perfil do padrão de abrasão junto ao sentido de deslocamento do abrasivo, que vai da esquerda para a direita. SCHALLAMACH (1952 A). b) Padrão de abrasão de uma mesma borracha mudando o tipo de abrasivo: (b1) lixa orgânica (" <i>garnet paper</i> ") e (b2) lixa sintética (" <i>emery paper</i> "). SCHALLAMACH (1957/58).	32
Figura 2.21 - Esquema de uma lâmina deslizando sobre uma borracha demonstrando que o sentido de inclinação das ondas é contrário ao sentido de deslocamento do abrasivo. GENT (2006).	32
Figura 2.22 - Ondas de destacamento no contato entre uma pista de borracha butílica e uma esfera rígida de vidro que desliza a 0,043 cm/s. A cada figura há um intervalo de 1/32 s. Traduzido de SCHALLAMACH (1971).	33
Figura 2.23 - Resumo esquemático do mecanismo de abrasão descrito por GENT; PULFORD (1983), onde C. S. T. e T. significam respectivamente o trabalho de CHAMP; SOUTHERN e THOMAS (1974) e THOMAS (1974). Autoria própria.	35
Figura 2.24 - Gráfico de desgaste pela força aplicada para uma borracha de isopreno, onde é possível notar uma região de baixo desgaste que ocorre o " <i>smearing</i> " (" <i>oily wear</i> ") e outra região de maior desgaste que ocorre o padrão de abrasão. Traduzido de UCHIYAMA; ISHINO (1992).	36
Figura 2.25 - Gráfico da taxa de desgaste pela força de atrito, demonstrando a influência do antioxidante em condições moderadas de desgaste, sendo que em ● há o uso de antioxidante e em ○ há ausência de antioxidante. Traduzido de PULFORD (1983).	37
Figura 2.26 - Superfície de borracha SBR com carga apresentando uma camada pegajosa (" <i>smearing</i> "). GENT e PULFORD (1983).	38
Figura 2.27 - Mudança na taxa de abrasão de uma borracha natural submetida a ambiente em nitrogênio e em ar, sendo que em ○ não há antioxidante e em ◇ há 2 partes do antioxidante Nonox ZA. Traduzido de SCHALLAMACH (1968 B).	39
Figura 2.28 - Gráfico do tamanho dos cavacos de uma borracha de butadieno sem carga pela força de atrito, onde ⊙ representa os cavacos de menor escala e ● os de maior. Traduzido de GENT e PULFORD (1983).	40

- Figura 2.29 - Visualização das superfícies de diferentes borrachas vulcanizada com diferentes quantidades de negro de fumo (MPC), abradadas por uma agulha que desliza a determinada velocidade relativa e exerce determinada força normal. Observa-se que em (a) e (b), tem-se as mesmas condições, mas a resposta de abrasão foi diferente. SCHALLAMACH (1952 B).....41
- Figura 2.30 - Representação de um cume da onda do padrão de abrasão, demonstrando a direção do crescimento da trinca que forma com a superfície um ângulo θ . Traduzido de MUHR e ROBERTS (1992).42
- Figura 2.31 - Modelo de propagação da trinca por fadiga. (a) propagação da trinca em sentido unidirecional, formando um ângulo θ com a horizontal, e em (b) há a mudança de sentido de propagação no qual futuramente provocará o destacamento do cume formando um novo cavado. UCHIYAMA e ISHIRO (1992).42
- Figura 2.32 - Estrias que aparecem entre as ondas do padrão de abrasão. Traduzido de UCHIYAMA e ISHINO (1992).43
- Figura 2.33 - Representação do movimento de “*stick-slip*” na borracha, onde em (a) há o deslizamento “*slip*” do abrasivo na superfície de borracha, em (b) a deformação da borracha durante o fenômeno de “*stick*” e em (c) há a demonstração da área S de deformação da borracha durante o fenômeno de “*stick*”. Traduzido e adaptado de FUKAHORI e YAMAZAKI (1995).44
- Figura 2.34 - Resposta dos experimentos de Fukahori e Yamazaki para o deslocamento de uma lâmina em borracha natural com velocidade de deslocamento de 20 mm/s. (a) e (b) com peso normal de 34 N e (c) e (d) com peso normal de 38 N. Traduzido de FUKAHORI e YAMAZAKI (1994 A).45
- Figura 2.35 - Reprodução esquemática da distância λ entre trincas dada na fase inicial de desgaste, em (a) há a formação da primeira trinca e em (b) da segunda trinca espaçada de λ da primeira . FUKAHORI e YAMAZAKI (1994 A).....46
- Figura 2.36 - Desenho esquemático demonstrando o ângulo de 50° de abertura da trinca com a superfície e as forças atuantes na borracha, sendo que o abrasivo está se deslocando para a direita. FUKAHORI; LIANG e BUSFIELD (2008).47
- Figura 2.37 - Imagens produzidas por meio computacional utilizando elementos finitos de um abrasivo deslizando sobre uma superfície plana de borracha, sendo que os contornos demonstram o mesmo nível de tração, se linha contínua, e de compressão, se linha pontilhada. (a) coeficiente de atrito igual a 0,5 e (b) coeficiente de atrito nulo. FUKAHORI; LIANG e BUSFIELD (2008).48
- Figura 2.38 - Esquema de aderência da microestrutura da borracha durante a fase de “*slip*”, onde apenas o segundo cume da microestrutura da borracha apresenta aderência ($\mu \neq 0$) ao substrato. FUKAHORI; LIANG e BUSFIELD (2008).48

- Figura 2.39 - Imagem produzida em elementos finitos demonstrando a diminuição do ângulo de propagação de trinca conforme se o processo de abrasão avança. FUKAHORI; LIANG e BUSFIELD (2008). 49
- Figura 2.40 - Gráfico da taxa de perda de abrasão pelo número de vezes que a lâmina abrasiva passa na superfície de borracha natural para uma velocidade constante. Traduzido de FUKAHORI; YAMAZAKI (1994 A). 50
- Figura 2.41 - Esquema de deslocamento das ondas de Schallamach, onde a superfície pontilhada representa a nova superfície criada após a retirada de material. Traduzido de USHIYAMA e ISHINO (1992). 50
- Figura 2.42 - Gráfico da taxa de desgaste em relação ao deslocamento das ondas de Schallamach. Traduzido de USHIYAMA e ISHINO (1992). 51
- Figura 2.43 - Figura esquemática para cálculo da taxa de crescimento de trinca. USHIYAMA e ISHINO (1992). 51
- Figura 2.44 - Gráficos demonstrando que quanto maior a deformação, maior será a taxa de crescimento de trinca por ciclo para diversos materiais. Traduzido de FUKAHORI e YAMAZAKI (1995). 52
- Figura 2.45 - (a) Superfície de contato de um hemisfério de borracha natural (19 mm) numa superfície de perspex, $v=0,23$ cm/s e (b) Superfície de contato de um hemisfério de uma lente de vidro (25 mm) numa superfície de borracha natural, $v=0,043$ cm/s. Traduzido de SCHALLAMACH (1970). 55
- Figura 2.46 - Área de contato entre uma superfície hemisférica de vidro de $R= 2$ mm que desliza em um plano de poliuretano com força normal de 20 mN e velocidade de 20 $\mu\text{m/s}$, demonstrando as “*waves of detachment*”. BARQUINS (1993). 56
- Figura 2.47 - Área de contato de um hemisfério de vidro com um plano de polidimetilsiloxano em diferentes tempos com diferentes velocidades de deslocamento e força normal. O comprimento de um lado das imagens é de 1,0 mm. MAEGAWA e NAKANO (2009). 56
- Figura 2.48 - Taxas de desgaste pela força de atrito de diversos materiais: (A) NR sem carga; (B) SBR sem carga; (H) PB sem carga; (F) PB com negro de fumo. GENT e PULFORD (1983). 57
- Figura 2.49 - Gráfico do aumento do espaçamento padrão de acordo com a força aplicada, para forças de 10 N, 30 N, 50 N e 80 N. As linhas contínuas demonstram o desenvolvimento do início da abrasão até chegar em regime, onde a taxa de desgaste é constante, representada na figura por linha pontilhada. Traduzido de FUKAHORI e YAMAZAKI (1995). 58
- Figura 2.50 - Imagens do padrão de abrasão com diferentes pressões e diferentes granulometrias de abrasivos. (a) abrasivos de 0,13 mm de diâmetro e pressão normal de 0,53 kg/cm², (b) abrasivo de 0,13 mm e pressão normal de 1,84 kg/cm², (c) abrasivo de 0,63 mm e pressão de 0,53 kg/cm² e (d) abrasivo de 0,63 mm e pressão de 1,84 kg/cm². SCHALLAMACH (1954). 59

- Figura 2.51 - (a) ângulo de abrasão de 20° de uma borracha com abrasão desenvolvida (estável) com força aplicada de 20N e com uma seta indicando a direção de deslizamento do abrasivo; (b) gráfico do ângulo de abrasão contra a força normal para o início do processo de abrasão segundo dados experimentais, obtidos através de elementos finitos e para o processo já estável segundo dados experimentais. Traduzido de FUKAHORI; LIANG e BUSFIELD (2008). 59
- Figura 2.52 - Gráfico da taxa de perda por abrasão de um NR como função do número de passagens do abrasivo de acordo com a força normal aplicada. Traduzido de FUKAHORI e YAMAZAKI (1995). 60
- Figura 2.53 - Gráficos da taxa de perda por abrasão como função do número de ciclo de acordo com a força normal aplicada: (a) SBR sem carga; (b) SBR com 25 phr de carga negra. Traduzido de FUKAHORI e YAMAZAKI (1995). 60
- Figura 2.54 - Gráfico da resistência à tração (r. t.) pela taxa de elongação – estrelas – e da resistência à abrasão (r. a.) pela velocidade – pontos vazados. Traduzido e adaptado de GREENSMITH (não publicado apud SCHALLAMACH, 1957/58). 61
- Figura 2.55 - Gráfico do coeficiente de abrasão pela velocidade de uma borracha SBR com 50 phr de HAF e de uma borracha NR crua em diferentes temperaturas. GROSCHE e SCHALLAMACH (1966). 62
- Figura 2.56 - Gráfico da curva mestre para o coeficiente de atrito, demonstrando a equivalência entre temperatura e velocidade de NR. GROSCHE (1963). 63
- Figura 2.57 - Gráfico mostrando a relação inversa entre $\log_{10} a_T$ e temperatura. WILLIAMS; LANDEL e FERRY (1963). 63
- Figura 2.58 - “Master curve” para o coeficiente de abrasão pelo coeficiente de atrito (abradabilidade) para ABR e SBR e para o coeficiente de abrasão para a borracha butílica. GROSCHE e SCHALLAMACH (1966). 64
- Figura 2.59 - Curvas de coeficiente de atrito, coeficiente de abrasão e abradabilidade para SBR, ABR, Butil e NR isomerizado (50% trans) com velocidade de deslocamento constante de 1 cm/s. Traduzido de GROSCHE e SCHALLAMACH (1966). 65
- Figura 2.60 - Curvas de coeficiente de atrito, coeficiente de abrasão e abradabilidade para NR e cis- PB com velocidade de deslocamento constante de 1 cm/s. GROSCHE e SCHALLAMACH (1966). 66
- Figura 2.61 - (a) Padrão de abrasão de uma borracha (“pure gum”) abradada à 15,5°C; (b) cavaco de (a); (c) padrão de abrasão da superfície abradada à 44°C; (d) cavaco de (c). Aumento de 20x em todas as imagens. SCHALLAMACH (1952 A). 66
- Figura 2.62 - Superfícies de borracha butílica abradadas em diferentes temperaturas. Em 95°C houve mudança de direção de 90°. Aumento de 8x. GROSCHE e SCHALLAMACH (1966). 68
- Figura 2.63 - Força de atrito pela *tangente delta*. Traduzido de BULGIN; HUBBARD e WALTERS (1962 apud SCHALLAMACH, 1968 A). 69

- Figura 2.64 - Gráfico da variação do módulo elástico e *tangente delta* em função da temperatura para um composto feito a base de SBR, sendo que a curva em vermelho mostra a variação de *tangente delta* e a em azul a variação do módulo elástico em função da temperatura. Traduzido de HIGGINS et al (2008). 70
- Figura 2.65 - Composição da curva (c) entre o coeficiente de abrasão e coeficiente de atrito ou *tangente delta* através da utilização da Figura 2.56 apresentada em (a) e da Figura 2.58 apresentada em (b). Ressalva-se que em (a) a borracha é NR e em (b) a borracha é BR, o certo seria os dois do mesmo composto, mas não foi encontrada a curva mestre de atrito para BR e esta composição foi feita de modo mais ilustrativo. 71
- Figura 2.66 - Superfície de contato entre um hemisfério de vidro e um plano de borracha natural, sendo que o lado esquerdo foi irradiado e o direito não. BARQUINS; COURTEL (1975). 72
- Figura 3.1 – Processo de fabricação dos corpos de prova. (a) Formação do rolo de massa após a sua passagem no cilindro. (b) Rolo de massa ainda a ser vulcanizado. (c) Tarugos de aproximadamente 10 g prontos para serem colocados no molde para vulcanização. (d) Colocação dos tarugos de massa, que foram previamente banhados em leite de silicone, no molde pré-aquecido. (e) Retiragem da borracha do molde..... 76
- Figura 3.2 - Curva reométrica de amostras da borrachas com nível alto e baixo de *tangente delta*. PIRELLI PNEUS (2012). 77
- Figura 5.1 – Exemplo de gráfico em barras da análise visual para a verificação do grau de importância dos fatores estudados. A linha horizontal apresenta o critério de consideração de um fator ser significativo. Nesta figura, a interação entre o envelhecimento termomecânico e a força (fator AC) apresenta um valor do módulo do efeito abaixo da linha do critério de significância, mostrando que neste exemplo esta interação é insignificante. 83
- Figura 6.1 - Fotografia dos corpos de prova para ensaio de envelhecimento termomecânico ( )..... 90
- Figura 6.2 - Fotografia da máquina utilizada para se realizar o ensaio de Goodrich. 90
- Figura 6.3 - Esquema do ensaio de roda de borracha seco, onde a areia cai na interface entre o corpo de prova e a roda de borracha rotativa. Traduzido de ASTM G 65 (2000). 94
- Figura 6.4 - Esquema da máquina utilizada para o ensaio de roda de borracha a seco. ASTM G 65 (2000). 95
- Figura 6.5 - Dimensões da roda de borracha utilizada para o ensaio de roda de borracha a seco. ASTM G 65 (2000). 96
- Figura 6.6 - Medição da força exercida em cima do corpo de prova ( )..... 96
- Figura 6.7 - Máquina de abrasão de roda de borracha a seco antes e depois da colocação do braço de alavanca para alívio da força exercida no corpo de prova ( )..... 97

- Figura 6.8 - Corpo de prova sendo dividido verticalmente de modo a criar uma superfície plana para o ensaio de abrasão , utilizando uma serrinha e um recipiente de modo a conter água que serve como lubrificante ( )..99
- Figura 6.9 - Fotografia dos dentes da serra utilizada para dividir o corpo de prova. .99
- Figura 6.10 - Problemas pós-corte do tarugo de borracha: (a) corte não diametral e (b) superfície com marcas paralelas ao corte.99
- Figura 6.11 - Esquema mostrando as direções horizontal de lixamento do corpo de prova e vertical em relação ao ensaio de abrasão.100
- Figura 6.12 - Superfície da borracha com possível “*smearing*” após a sua abrasão com lixa grana 500 e sentido de desgaste da esquerda para a direita. As imagens a direita são um aproximação das imagens à esquerda ( ).101
- Figura 6.13 - Suporte do corpo de prova: (a) medidas principais, (b) vista explodida e (c) fotografia do suporte com o corpo de prova.102
- Figura 6.14 - Resumo esquemático das etapas dos ensaios preliminares, onde CP indica o corpo de prova e roda a roda de borracha utilizada no ensaio.105
- Figura 6.15 - Fotografia do ensaio de abrasão de roda de borracha à seco.105
- Figura 6.16 - Planilha de operação do painel de controle da máquina de abrasão de roda de borracha a seco.106
- Figura 6.17 - Esquema a ser preenchido (parte rosa) utilizada nos ensaios preliminares para a escolha do tempo de ensaio e força normal a ser utilizado nos ensaios finais.107
- Figura 6.18 - (a) Fotografia da areia nova, sem ensaio; (b) fotografia da areia após a passagem pelo ensaio de 15 N, (c) fotografia da areia após a passagem pelo ensaio de 15 N e também de 33 N (d) areia após todos os ensaios preliminares.....109
- Figura 6.19 - Gráfico da medida do diâmetro da roda de borracha em milímetros ao longo do tempo.110
- Figura 6.20 - Gráfico da medida da dureza Shore A do corpo de prova ao longo do tempo.....111
- Figura 6.21 - Gráfico da medida da dureza Shore A da roda de borracha ao longo do tempo.....111
- Figura 6.22 - Zoom do gráfico de perda de massa do corpo de prova pelo tempo de até 2,0 min no ensaio de 80 N mostrando a diferença entre os níveis de limpeza do corpo de prova.112
- Figura 6.23 - Zoom do gráfico de perda de massa do corpo de prova pelo tempo de até 2,0 min no ensaio de 33 N mostrando a diferença entre os níveis de limpeza do corpo de prova.113
- Figura 6.24 - Superfície do corpo de prova em diferentes níveis de limpeza após 20,5 min de ensaio com força de 33 N. Em (a) não foi aplicado nenhum

- tipo de limpeza, em (b) limpeza mecânica através de uma escova de cerdas macia e em (c) água corrente e uso de escova. Sentido de abrasão de cima para baixo. 114
- Figura 6.25 - Superfície do corpo de prova em diferentes níveis de limpeza após 28,0 min de ensaio com força de 33 N. Em (a) não foi aplicado nenhum tipo de limpeza, em (b) limpeza mecânica através de uma escova de cerdas macia e em (c) água corrente e uso de escova. Sentido de abrasão de cima para baixo. 115
- Figura 6.26 - Coloração da superfície do corpo de prova alterada após quatro dias guardada em um saco ZIP sob refrigeração. 116
- Figura 6.27 - Gráfico da medida de massa do corpo de prova limpo com água ao longo do tempo do ensaio de 33 N, com sua respectiva linha de tendência linear. As setas indicam os dias de interrupção do ensaio, onde o próximo ponto foi levantado no dia seguinte. 117
- Figura 6.28 - Gráfico da medida de massa do corpo de prova limpo com água ao longo do tempo do ensaio de 15 N, com sua respectiva linha de tendência linear. A seta indica o dia de interrupção do ensaio, onde o próximo ponto foi levantado no dia seguinte. 117
- Figura 6.29 - Superfície do corpo de prova apresentando alguns riscos após o ensaio abrasivo. À esquerda o corpo de prova foi ensaiado com 15 N após 2 min de ensaio e à direita o corpo de prova foi ensaiado com 70 N após 43 min de ensaio. Nestas imagens, as superfícies foram limpas com água e o sentido de abrasão é de cima para baixo. 118
- Figura 6.30 - Transição de regiões na superfície do corpo de prova após limpeza com água em ensaio com força de 14,9 N à esquerda e 33,1 N à direita após 5,5 min. Sentido de abrasão da esquerda para a direita. 119
- Figura 6.31 - Imagens das superfícies abradadas para todos os níveis de força aplicada após 35,5 min. Em todos os casos o sentido de abrasão é da esquerda para a direita ( ). 120
- Figura 6.32 - Critério do comprimento de onda, onde a linha vermelha representa o comprimento de 1,5 mm e as cruzes em amarelo o cume de uma onda, na superfície abradada com uma força aplicada de 33 N. 122
- Figura 6.33 - Gráfico do comprimento de onda em função da força aplicada no corpo de prova. Os pontos são os valores calculados com suas barras de erros e a reta é regressão linear destes pontos que é apresentada junto a sua equação e seu coeficiente de determinação. 123
- Figura 6.34 - Gráfico da medida da diferença de massa do corpo de prova após a limpeza mecânica sob água corrente ao longo do tempo. 124
- Figura 6.35 - Gráfico da taxa de abrasão em função da força aplicada no corpo de prova, onde os pontos são os valores obtidos, a curva é a linha de tendência exponencial destes pontos que apresenta a curva e o coeficiente de determinação mostrados nesta figura. 125
- Figura 6.36 - Planilha a ser preenchido (parte rosa) nos ensaios finais. 129

- Figura 6.37 - Gráfico de perda de massa por área pelo tempo com os níveis de todas as variáveis baixo (*tangente delta*: 0,213; borracha nova; e força 15 N), com suas respectivas retas de regressão e coeficiente de determinação (R^2)..... 131
- Figura 6.38 - Gráfico de perda de massa por área pelo tempo com a *tangente delta* em alto nível e o envelhecimento termomecânico e a força aplicada em baixo nível (*tangente delta*: 0,260; borracha nova; e força 15 N), com suas respectivas retas de regressão e coeficiente de determinação (R^2). 131
- Figura 6.39 - Gráfico mostrando os valores das estimativas dos efeitos para a análise do grau de importância de cada fator estudado através das barras. O erro é a dado através do erro padrão. A reta horizontal representa o critério de consideração para um efeito ser considerado significativo..... 133
- Figura 6.40 - Gráfico mostrando os valores das estimativas dos efeitos para a análise do grau de importância de cada fator estudado através das barras para a borracha nova. O erro é a dado através do erro padrão. A reta horizontal representa o critério de consideração para um efeito ser considerado significativo. 136
- Figura 6.41 - Gráfico de resposta da taxa de desgaste pela área relativa à borracha nova. Observando que apenas a força aplicada exerce alguma influência. 137
- Figura 6.42 - Gráfico mostrando os valores das estimativas dos efeitos para a análise do grau de importância de cada fator estudado através das barras para a borracha envelhecida. O erro é a dado através do erro padrão. A reta horizontal representa o critério de consideração para um efeito ser considerado significativo. 139
- Figura 6.43 - Gráfico de resposta da taxa de desgaste pela área relativa à borracha envelhecida. Observando que apenas a força aplicada exerce alguma influência. 140
- Figura 7.1 - Gráfico da Figura 6.39 com os fatores colocados na ordem de significância..... 141

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Grau de cobertura de uma correia transportadora. Traduzido de CEMA (2005).	5
Tabela 2.2 - Propriedades do material da cobertura da correia. Traduzido de ARPM (201-?).	6
Tabela 2.3 - Sugestão para o valor de mínima espessura da cobertura da correia transportadora para condições normais. ARPM grau 2. Traduzido de CEMA (2005).	7
Tabela 2.4 - Componentes típicos da formulação da borracha. CURSO FLEXLAB (2012).	12
Tabela 2.5 - Propriedades dos elastômeros. Adaptado de ROCHA (2003).	12
Tabela 2.6 - Vantagens e desvantagens da utilização de diferentes misturadores. CURSO FLEXLAB (2012).	14
Tabela 2.7 - Tipos de cura e razão entre acelerador e enxofre. Traduzido de DATTA (2002).	20
Tabela 2.8 - Características dos sistemas de cura. Traduzido de DATTA (2002).	20
Tabela 2.9 - Valores de ζ e n para a Equação [2.14]. GROSCH e SCHALLAMACH (1970).	54
Tabela 2.10 - Medidas da taxa de desgaste em 25°C e 100°C de diversos materiais. GENT e PULFORD (1983).	67
Tabela 3.1 - Composição dos materiais com <i>tandel</i> alto e baixo. PIRELLI PNEUS (2013).	73
Tabela 3.2 - Fórmula estrutural de algum dos componentes orgânicos.	74
Tabela 3.3 - Informações da curva reométrica. PIRELLI PNEUS(2012).	78
Tabela 3.4 - Propriedades dos materiais a serem ensaiados. PIRELLI PNEUS, 2013.	78
Tabela 4.1 - Matriz de ensaios.	79
Tabela 4.2 - Matriz de planejamento do experimento, onde as células em destaque devem ser preenchidas com os valores de taxa de desgaste obtidos através dos experimentos e as células em branco são obtidas através de cálculos.	80
Tabela 4.3 - Matriz dos efeitos, onde AB é o efeito da interação entre a <i>tangente delta</i> e o envelhecimento termomecânico, AC entre a <i>tangente delta</i> e a força aplicada e assim por diante.	81
Tabela 6.1 - Alguns ensaios de envelhecimento da borracha.	91
Tabela 6.2 - Resultados do ensaio de Flexão de Goodrich para os corpos de prova ensaiados com <i>tangente delta</i> baixo. PIRELLI PNEUS (2013).	92

Tabela 6.3 - Resultados do ensaio de Flexão de Goodrich para os corpos de prova ensaiados com <i>tangente delta</i> alto. PIRELLI PNEUS (2013).	93
Tabela 6.4 - Contrapesos fabricados.	97
Tabela 6.5 - Valores de diferença de massa em miligramas, ao centro da tabela em destaque, entre o corpo de prova limpo com água e sem limpeza de acordo com a força aplicada e o tempo de ensaio.	113
Tabela 6.6 - Valores dos cálculos dos valores médios e desvios de acordo com a força aplicada no corpo de prova.	122
Tabela 6.7 - Tabela com os valores da taxa de abrasão de acordo com a força aplicada no corpo de prova.	124
Tabela 6.8 - Matriz de planejamento do experimento	132
Tabela 6.9 - Matriz dos efeitos, com os valores calculados.....	133
Tabela 6.10 - Matriz de planejamento do experimento para a borracha nova.	135
Tabela 6.11 - Matriz dos efeitos para o estudo da borracha nova, com os valores calculados.	136
Tabela 6.12 - Matriz de planejamento do experimento para a borracha envelhecida.	138
Tabela 6.13 - Matriz dos efeitos para o estudo da borracha envelhecida, com os valores calculados.	139

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Imagem em 3D. Necessário o uso de óculos anaglifo.

6PPD

Antioxidante de *N*- (1,3-dimethylbutyl)-*N*'-phenyl-*p*-phenylenediamine

α

Constante que depende do corpo e do contra corpo

$\hat{\beta}$

Matriz $p \times 1$ dos estimadores dos coeficientes multiplicadores das variáveis independentes

ζ

Constante que depende do corpo e do contra corpo

ϵ^*

Deformação da superfície

δ

Fase de atraso

μ

Coefficiente de atrito

θ

Ângulo de propagação da trinca

φ

Constante que depende do corpo e do contra corpo

τ_A

Força de cisalhamento do contato seco

λ

Comprimento de onda de abrasão

A

Cosseno da fase de atraso ou indicativo do fator *tangente delta*

$\dot{A}$

Taxa de abrasão

A.B

Indicativo da interação entre o fator *tangente delta* e o envelhecimento termomecânico

<i>A. B. C</i>	Indicativo da interação entre o fator <i>tangente delta</i> , o envelhecimento termomecânico e a força aplicada
<i>ABNT</i>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<i>ABR</i>	Borracha de acrilato-butadieno
<i>A. C</i>	Indicativo da interação entre o fator <i>tangente delta</i> e a força aplicada
<i>Ar</i>	Área real circular de contato
<i>ARPM</i>	Association for Rubber Products Manufacturers
<i>B</i>	Seno da fase de atraso ou indicativo do fator envelhecimento termomecânico
<i>B. C</i>	Indicativo da interação entre o fator o envelhecimento termomecânico e a força aplicada
<i>bin</i>_{linha i}^{variável X}	Valor binário (1 ou -1) encontrado através da utilização da Tabela 4.2 pela intersecção da linha do ensaio e da coluna da variável X em questão
<i>BR</i>	Borracha de polibutadieno
<i>C</i>	Indicativo do fator força aplicada
<i>c</i>	Termo dissipativo
<i>CEMA</i>	Conveyor Equipment Manufacturers Association
<i>CP</i>	Corpo de prova
<i>d_o</i>	Distância entre microtrincas
<i>D_o</i>	Distância máxima entre as cristas das ondas de Schallamach de um determinado material

dc/dn	Taxa de crescimento de trinca por ciclo
$desgaste_{linha\ i; repetição\ j}$	Valor da taxa de desgaste da i-ésima linha e j-ésima repetição da Tabela 4.2
DIN	Deutsches Institut für Normung
DOE	Planejamento experimental (“ <i>design of experiments</i> ”)
dp/dn	Taxa de deslocamento das ondas de Schallamach
dr/dn	Taxa de decrescimento da altura da borracha
E'	Módulo elástico real
E''	Módulo elástico imaginário ou viscoso
E^*	Módulo elástico resultante
$Efeito_{significativo}$	Efeito significativo da Tabela 4.3
$Efeito_{variável\ X}$	Efeito de uma variável ou interação entre variáveis
$Est_{variância}$	Estimativa da variância da Tabela 4.2
$Env. Term.$	Envelhecimento térmico
$Erro_{padrão}$	Erro padrão de um efeito da Tabela 4.2
F	Força de excitação
F_{CP}	Força exercida no corpo de prova
F_o	Amplitude da força
$F. Aplicada$	Força aplicada
h	Volume perdido pela unidade de área de contato
HAF	Tipo de negro de fumo

<i>IRHD</i>	<i>International Rubber Hardness Degrees</i>
<i>ISO</i>	<i>Interantional Organization for Standardization</i>
<i>k</i>	Coeficiente de elasticidade ou número de variáveis do planejamento experimental
<i>m</i>	Massa da borracha
<i>m_{contrapeso}</i>	Massa externa adicionada de modo a aliviar a força no corpo de prova
<i>Média_{linhai}</i>	Média dos valores da taxa de desgaste de ensaios com os mesmos parâmetros da i-ésima linha da Tabela 4.2
<i>MH</i>	Maior torque atingido para diferentes fases de vulcanização dentro da curva reométrica, Item 2.3.1.3
<i>ML</i>	Torque mínimo dentro da curva reométrica, Item 2.3.1.3
<i>ML(1 + 4)</i>	Torque quando se passam quatro minutos do ML, sendo que há um minuto de pré-aquecimento
<i>n</i>	Constante que depende do corpo e do contra corpo ou número de ensaios realizados
<i>NR</i>	Borracha natural
<i>P</i>	Pressão normal
<i>p</i>	Número de variáveis independente somado a mais um
<i>PB</i>	Borracha de polibutadieno
<i>phr</i>	Parts per hundred rubber
<i>R²</i>	Coeficiente de múltipla determinação
<i>R²_{ajust}</i>	Coeficiente de múltipla determinação ajustado

<i>repetições</i>	Número de repetições de ensaios com os mesmo parâmetros da Tabela 4.2
<i>RMA</i>	Rubber Manufacturers Association
<i>S</i>	Área deformada
<i>SBR</i>	Borracha de butadieno estireno
<i>SR</i>	Borracha de silicone
<i>t</i>	Tempo ou quando colocado sobrescrito a uma matriz indica a sua transposição
<i>t₉₅</i>	Tempo para se ter 95% de aumento do torque obtida pela curva reométrica, Item 2.3.1.3
<i>t₁₀₀</i>	Tempo para se ter 100% de aumento do torque obtida pela curva reométrica, Item 2.3.1.3
<i>t_{0,05;16}^{Student}</i>	Valor da t-Student para nível de confiança de 95% bicaudal com 16 graus de liberdade
<i>tgδ</i>	<i>Tandel, tan delta, tangente delta, fator de perda, módulo de amortecimento, módulo histerético</i>
<i>T_s</i>	Temperatura de referência
<i>ts2</i>	Tempo no qual o torque da curva reométrica, Item 2.3.1.3, é dois pontos acima do ML
<i>T_g</i>	Temperatura de transição vítrea
<i>TMQ</i>	Antioxidante a base de 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline
<i>TPPR</i>	Borracha de polipropileno tensionada
<i>Valor_i_{alto}</i>	Valor alto da variável i referente à Tabela 4.1

$Valor_{i_{baixo}}$	Valor baixo da variável i referente à Tabela 4.1
Var_{efeito}	Variância de um efeito da Tabela 4.2
$Var_{ensaios_{linha\ i}}$	Variância dos ensaios da i -ésima linha da Tabela 4.2
$Velocid.$	Velocidade da roda de borracha
X	Matriz $n \times p$ referente às variáveis independentes do modelo, incluindo o valor da constante do modelo a ser obtido
x	Deslocamento
x_o	Amplitude de deslocamento
$X1_{cod}$	Nível de <i>tangente delta</i> codificado
$X2_{cod}$	Nível de envelhecimento termomecânico codificado
$X3_{cod}$	Nível de força aplicada codificado
$X1_{real}$	Nível de <i>tangente delta</i> real
$X2_{real}$	Nível de envelhecimento termomecânico real
$X3_{real}$	Nível de força aplicada real
$X_{auxiliar}$	Matriz auxiliar de X utilizada para fazer a sua composição
w	Frequência angular
W	Força normal aplicada
$\hat{Y}$	Matriz $n \times 1$ das respostas dos experimentos
Z	Número de repetições de cada ensaio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivo.....	2
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1. Transportador de correia	3
2.2. Seleção da cobertura da correia	4
2.3. Borracha	7
2.3.1. Definições	8
2.3.2. Componentes da borracha	11
2.3.3. Fabricação da borracha	13
2.3.4. Tipo de ligações cruzadas e de vulcanização (EV, CV, semi-EV)	18
2.3.5. <i>Tangente delta</i>	22
2.3.6. Envelhecimento da borracha	27
2.3.7. Reciclagem	28
2.4. Desgaste em borrachas	30
2.4.1. Definição	30
2.4.2. Sistema tribológico	31
2.4.3. Padrão de abrasão	31
2.4.4. Mecanismo de abrasão	34
2.5. Variáveis que influenciam a abrasão da borracha	53
2.5.1. Força	53
2.5.2. Velocidade	61
2.5.3. <i>Tangente delta</i>	68
2.5.4. Envelhecimento termomecânico	71
3. MATERIAIS.....	73

4. PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO.....	79
5. ANÁLISES TEÓRICAS RESULTANTES DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	83
5.1. Grau de importância dos fatores e suas interações	83
5.2. Equação da superfície de resposta	84
5.3. Grau de aderência do modelo	85
6. ENSAIOS.....	89
6.1. Envelhecimento termomecânico	89
6.2. Desgaste abrasivo	93
6.2.1. Escolha do ensaio	94
6.2.2. Braço de alavanca e contrapesos	96
6.2.3. Preparação do corpo de prova	98
6.2.4. Fabricação do suporte para corpo de prova	102
6.2.5. Ensaios preliminares	103
6.2.6. Ensaios finais	126
7. CONCLUSÕES.....	141
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	143
APÊNDICE.....	149
A – Cálculos referentes ao projeto do braço de alavanca	149
B – Cálculos referentes à força efetiva no corpo de prova	153
C – Imagens 3D anaglifo.....	154
D – Mudança de velocidade	157
E – Cálculo do R^2 e do R^2_{ajust}.....	158

1. INTRODUÇÃO

Nas usinas de mineração, o transporte de minérios é realizado via transportadores de correias (Figura 1.1), que estão expostos a intempéries e ações mecânicas, ocasionando perdas de propriedades de seus componentes, principalmente pela deterioração termomecânicas. Um dos componentes mais afetados é a correia transportadora, constituída de uma carcaça de lona e cobertura de borracha.

A cobertura serve para proteger a parte principal da correia (sua carcaça), de modo que os esforços sofridos sejam absorvidos pela borracha com o intuito de se prolongar a vida da correia.

A vida das correias varia de acordo com seu o posicionamento na cadeia produtiva. Na mina de Cauê, da Companhia Vale do Rio Doce, as correias primárias não chegam a um ano, as intermediárias aproximadamente a dois anos e as finais de três a quatro anos, MERCÊS (2012 - informação pessoais)¹.

Figura 1.1 - Transportador de correia de minério. Ao fundo da Figura há uma associação de transportadores. ARAÚJO (2010).

Para se evitar grandes problemas operacionais, são realizadas manutenções periódicas, que na Vale Cauê ocorre a cada 30 dias, no qual a correia pode requerer troca total ou

¹ Informação fornecida pelo supervisor do Departamento de Ferrosos do Sudeste da Vale Cauê, Eng. Ronaldo Eurípedes das Mercês em 27/08/2012.

parcial, evitando-se paradas não previstas, interrupção da produção e também gastos não esperados.

Todavia, esta periodicidade e o tempo de parada poderiam ser diminuídos se a correia tivesse um tempo de vida maior. Para isto, a sua cobertura deve ser mais resistente aos danos provenientes do carregamento e do envelhecimento oriundos da exposição a intempéries (envelhecimento termomecânico). Uma vez ocorrido, os problemas associados ao descarte também diminuiriam, visto que hoje a reciclagem da borracha, mantendo as suas propriedades originais, não é possível, o que diminuiria os impactos ambientais.

A seleção da cobertura é baseada no CEMA (2005), que indica para as correias de uso geral, sem contato com óleos e nem substâncias químicas, o material escolhido deve ter um valor de resistência à tração mínima, um alongamento mínimo e uma perda máxima de volume (mais detalhes sobre a seleção no Item 2.2). Considerando estes critérios, há uma gama de possibilidades de escolha do material, que *a priori* pode não ser a escolha mais otimizada. Devido a isto, há um campo de pesquisa em aberto para a seleção do material da cobertura da correia. Todavia, deve-se, primeiramente, cercar o problema, saber quais as variáveis externas e internas do material que influenciam no dano, melhor caracterizar o dano, como este se inicia e se propaga.

1.1. Objetivo

Como há vários tipos de danos tais como: a abrasão; o impacto; o micro corte e o ataque químico, entre outros, o estudo de todos os danos seria muito complexo e extenso; assim, optou-se por estudar o dano causado por desgaste abrasivo, que é o dano predominante em toda a cadeia de correias, em função do módulo de elasticidade (*tangente delta*), do envelhecimento termomecânico e da força.

O intuito principal deste Trabalho de Mestrado é dar embasamento a futuros estudos, indicando entre as variáveis citadas quais são as mais significativas para o desgaste abrasivo dos compostos de borracha utilizados na fabricação de correias transportadoras.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Os tópicos a seguir são fundamentais para a compreensão do tema do Presente Trabalho e servirá como base para o seu desenvolvimento. Os tópicos abordados são:

- **Transportador de correia:** breve descrição;
- **Seleção de correia:** procedimento atual;
- **Borracha:** descrição sucinta do material;
- **Desgaste em borrachas:** definições do desgaste, do sistema tribológico, do padrão de abrasão e do mecanismo de abrasão;
- **Variáveis de influência a serem estudadas:** variáveis a serem testadas juntamente com o histórico bibliográfico.

2.1. Transportador de correia

Conforme a Norma ABNT NBR 6177:1999 - Transportadores contínuos – Transportadores de correia – Terminologia ABNT (1999):

Transportador de correia é o arranjo de componentes mecânicos, elétricos e estruturas metálicas, consistindo em um dispositivo horizontal ou inclinado (ascendente ou descendente) ou em curvas (côncavas ou convexas) ou, ainda, uma combinação de quaisquer destes perfis, destinado à movimentação ou transporte de materiais a granel, através de uma correia contínua com movimento reversível ou não, que se desloca sobre os tambores, roletes e/ou mesas de deslizamento, segundo uma trajetória predeterminada pelas condições de projeto, possuindo partes ou regiões características de carregamento e descarga.

O transportador de correia, definição acima, é composto por diversos itens, representados na Figura 2.1. Nota-se que um dos itens é a correia transportadora, que é a parte exposta de borracha que dá sustentação e movimento ao material a ser transportado.

Figura 2.1 - Esquema de um transportador de correia. Traduzido de CEMA (2005).

A correia transportadora é composta de três camadas: a cobertura superior, carcaça e cobertura inferior, Figura 2.2. A carcaça é feita de lonas e/ou cabos de aço para suportar as forças de tração, impacto e resistência ao rasgamento. A cobertura inferior e superior, como já mencionada, é feita de borracha e tem a função de proteger a carcaça contra efeito da abrasão, impacto, corte, temperatura, ataque químico decorrente do material transportado ou de outras condições adversas, existindo uma cobertura específica para cada condição de trabalho (ABNT, 1999). A espessura da camada superior é maior do que a da inferior, pois a camada superior está sujeita a maiores níveis de desgaste devido ao contato direto do material transportado.

Figura 2.2 - Representação das camadas da correia transportadora. ABNT (1999).

2.2. Seleção da cobertura da correia

A parte principal de uma correia transportadora é a sua carcaça, cabendo à cobertura proteger a carcaça contra danos. Portanto, a seleção do tipo de carcaça, quantidade de camadas e sua largura, é um processo mais criterioso do que a seleção da cobertura da correia.

Para a seleção de material para cobertura, o fato mais relevante é observar os dados qualitativos da correia, assim como o grau de corte e rasgamento, resistência à abrasão, resistência ao óleo e aplicação geral como mostrada na Tabela 2.1. No caso da mineração, onde há granulados de minério, o recomendado é o grau de cobertura 1 e se o minério possuir mais finos, pode-se utilizar o grau 2.

Tabela 2.1 - Grau de cobertura de uma correia transportadora. Traduzido de CEMA (2005).

Tipo de serviço	Grau de cobertura	Maiores vantagens			Aplicações
		Resistência ao corte e rasgamento	Resistência à abrasão	Resistência a óleo	
Serviço em geral	Grau 1	Excelente	Excelente	Não recomendada	Minérios grandes, materiais de corte afiado. Para serviço extremamente robusto.
	Grau 2	Bom	Excelente	Não recomendada	Materiais com ação de corte limitado - principalmente abrasão. Para serviço pesado.
	Cloropreno resistente a óleo (Neoprene)	Bom	Muito bom	Muito bom para óleos de petróleo e razoável para óleos animais e vegetais	Óleo pesado pulverizado em carvão (óleo de petróleo até 20% de aromáticos, Diesel combustível nº2). Qualquer material tratado com, ou que contenha grande quantidade de óleo de petróleo.
Serviço com óleo e substância química	Buna N ² resistente a óleo	Bom	Bom	Muito bom para óleos de petróleo, animais e vegetais	Serviço de grão ou semente oleosa (soja, milho triturado, etc.). Manipulação de alimentos. Óleo pulverizado em carvão (óleo de petróleo até 40% de aromáticos, óleo de aquecimento nº 2)
	Média resistência a óleo	Bom	Bom	Limitado para óleos de petróleo, animais e vegetais	Carvão pulverizado levemente, grãos e alimentos levemente oleosos, lascas de madeira, fosfatos.

Conforme CEMA (2005), o grau de cobertura 1 e 2 podem ser feitos de borracha natural ou borracha sintética ou combinação de borracha sintética e natural ou ainda

² Buna N é borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR) pertence à classe das borrachas especiais resistentes ao óleo.

combinação de borrachas sintéticas. O que diferencia são suas propriedades, enquanto no grau 1 há uma combinação ótima de resistência à abrasão, corte e arrancamento, no grau 2 há uma seleção de materiais para ter uma boa resistência a abrasão, porém a resistência à corte e arrancamento não são tão bons quanto no grau 1.

O antigo “*Rubber Manufacturers Association*” (RMA), atual “*Association for Rubber Products Manufacturers*” (ARPM) determinou valores de propriedades para se definir grau 1 e 2, Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Propriedades do material da cobertura da correia. Traduzido de ARPM (201-?).

Grau	Resistência tração mínima [MPa]	Alongamento mínimo [%]	Perda máxima de volume [mm ³] ISO 4649 Parte B
1	17,2	400	125
2	13,7	400	175

Verifica-se que a escolha do material para a cobertura é bem ampla, dando muitas possibilidades, que podem prover um material de melhores ou piores propriedades.

Outra variável discutida no CEMA (2005) é a espessura da cobertura, que depende da classe de material transportado, Tabela 2.3, ou do fator de frequência, que indica o tempo para a correia dar uma volta completa, se este for maior que 4,0 min a espessura da cobertura mínima superior pode ser calculada de acordo com o carregamento, se igual a 2,0 min dobra-se a espessura mínima calculada e no intervalo entre 2,0 e 4,0 min dependerá do fator de frequência.

Tabela 2.3 - Sugestão para o valor de mínima espessura da cobertura da correia transportadora para condições nomais. ARPM grau 2. Traduzido de CEMA (2005).

Classe de material	Exemplos	Espessura [mm]
Embalagem	<ul style="list-style-type: none"> • Caixas • Produtos alimentícios 	"Fric." ³ a 0,79
Leve ou fino, não abrasivo	<ul style="list-style-type: none"> • Lascas de madeira • Celulose • Grãos • Carvão betuminoso • Minério de potássio 	1,59 a 3,18
Fino e abrasivo	<ul style="list-style-type: none"> • Areia pontiaguda • Clínquer 	3,18 a 4,76
Pesado, triturado a 76 mm	<ul style="list-style-type: none"> • Areia e pedra • Brita 	3,18 a 4,76
Pesado, triturado, a 203 mm	<ul style="list-style-type: none"> • Carvão mineral • Pedras • Minérios 	4,76 a 6,35
Pesado e granulado grande	<ul style="list-style-type: none"> • Minérios pesados • Escória 	6,35 a 7,94

2.3. Borracha

A borracha é um material amplamente utilizado, principalmente devido a sua propriedade de recuperação de forma, após a aplicação de tensão. Diferentemente dos metais, a borracha teve seu uso difundido a partir de 1839 quando Charles Goodyear descobriu o processo de vulcanização (GOODWEAR CORPORATE, 2012). Apesar desta descoberta, na qual a "*goma impermeável*" obteve maior estabilidade física em diferentes temperaturas, a borracha foi e ainda é objeto de estudo, pois ainda há a procura por uma formulação e processamento ideal para determinado tipo de uso, haja vista problemas como o do desgaste por abrasão que pode ainda ser melhorados.

³ Termo não traduzido devido à falta de identificação desta abreviatura.

2.3.1. Definições

Para dar prosseguimento inicialmente conceituam-se alguns dos principais termos utilizados na indústria, como: borracha; vulcanização; e curva reométrica.

2.3.1.1. *Borracha*

As normas ISO 1382 (1996) juntamente com a norma ASTM D1566 (2011) definem borracha como:

Elastômero (material capaz de se recuperar rapidamente de grandes deformações) que pode ser ou já modificado em um estado que é essencialmente insolúvel (mas que pode se expandir) em solvente em ebulição, tal como benzeno, metiletilacetona e etanol-tolueno azeotrópico e uma vez no estado modificado, não pode ser facilmente remoldado para uma forma permanente através da aplicação de calor e pressão.

Na norma DIN 53501⁴ (1980 apud GIMENEZ, 2010), diferentemente das normas citadas, a borracha é definida conforme o seu nível de processamento. As borrachas (matérias-primas), ou seja, material de partida para a manufatura dos elastômeros, “*são polímeros não reticulados, mas reticuláveis (vulcanizáveis) e que são elásticos à temperatura ambiente e, dentro de certos limites, em gamas adjacentes de temperatura*”.

Já os elastômeros:

Materiais poliméricos reticulados (vulcanizados) até sua temperatura de decomposição, são duros como vidro no caso de temperaturas abaixo de -50 °C, e não somente apresentam deformação viscosa no caso de altas temperaturas (de acordo com sua composição, entre 100 e 250 °C), mas também se comportam elasticamente como borracha até sua temperatura de decomposição, especialmente a temperaturas ambientes. (Norma DIN 53501 (1980 apud GIMENEZ, 2010)).

Esta última descrição está intimamente ligada aos valores da temperatura de transição vítrea e de decomposição.

⁴ Deutsches Institut für Normung, DIN 53501: Conceitos gerais de borrachas e elastômeros. 1980.

2.3.1.2. Vulcanização

Um termo importante na indústria da borracha que deve ser esclarecido é a vulcanização (cura). A vulcanização é uma etapa que dá à borracha as suas propriedades finais e, conforme a norma ASTM D1566 (2011), é um

processo irreversível, durante o qual um composto de borracha, através de uma alteração de sua estrutura química (por ligações cruzadas), torna-se menos plástico e mais resistente ao aumento de volume por líquidos orgânicos.

Estas ligações cruzadas são as que interligam as cadeias poliméricas de modo a reticulá-las, Figura 2.3.

Figura 2.3 - Cadeias elastoméricas (a) sem aplicação de tensão e (b) após a aplicação, apresentando destaque para as ligações cruzadas representadas em azul. Traduzido de CALLISTER (2007).

2.3.1.3. Curva reométrica

Ao fornecer energia para os componentes da mistura para a formação da borracha (elastômero), o composto passa por três etapas: processamento, vulcanização e pós-vulcanização. A primeira fase é a de processamento, onde há a redução da viscosidade devido ao efeito combinado do aquecimento e cisão macromolecular. A segunda é a fase de vulcanização, onde há a formação das ligações cruzadas, conforme visto no Item 2.3.1.2. A terceira é a fase de pós-vulcanização onde, dependendo do material, há o aumento (módulo marchante), diminuição (reversão) ou estabilidade (platô) da

quantidade de ligações cruzadas após a fase de vulcanização. Estas fases são determinadas pela curva reométrica, Figura 2.4.

Figura 2.4 - Curva reométrica de três possíveis fases de pós-vulcanização. Adaptado de CURSO FLEXLAB (2012).

Para os elastômeros que apresentam reversão, a curva reométrica serve principalmente para determinar o tempo de cura ótimo para ser aplicado no processo de vulcanização. Pela norma ASTM D 1566 (2011),

o tempo de cura ótima é a medida de tempo requerida para alcançar a porcentagem de cura correspondente ao nível desejado de uma propriedade do composto vulcanizado. O tempo de 90% de cura corresponde ao máximo de resistência à tração para alguns compostos de borracha. Todavia, isto não se aplica para todos os casos.

Após a apresentação da curva reométrica, faz-se necessária a definição dos termos que são utilizados na indústria da borracha relativos a esta curva. Observando a Figura 2.5, nota-se que nas três curvas há o termo ML (*“Low Mooney”*) que significa o torque mínimo, ts2 que representa o valor de tempo no qual o torque é dois pontos acima do ML, t(90) que representa o tempo no qual houve 90% de aumento do torque, ou seja, tempo para atingir $M_L + x * (M_H - M_L)/100$, onde no caso, x representa 90. Ademais, há os termos MHF, MHR e MH (*“Hight Mooney”*), que significam o maior torque atingido para diferentes fases de vulcanização, destacando-se que no caso do módulo marchante, a norma ASTM D2084 (2011) define MH como sendo o *“torque máximo atendido durante um período de tempo específico”*. Além disto, há o termo ML(1+4), que representa o valor do torque quando se passam quatro minutos do ML, sendo que há um minuto de pré-aquecimento.

Figura 2.5 - Curva reométrica de três possíveis fases de pós-vulcanização: (a) platô, (b) reversão e (c) módulo marchante, com os respectivos tempos de avaliação. Traduzido de ASTM D2084 (2011).

2.3.2. Componentes da borracha

Para se obter uma borracha, para determinado uso específico, é necessário que se utilize os componentes adequados na sua formulação. Numa formulação típica, os principais componentes da borracha são os listados a seguir.

- Elastômeros: sintéticos e/ou naturais;
- Cargas: negras e brancas (negro de fumo, sílicas, caulim);
- Agentes de processamento (óleos);
- Ativadores de vulcanização (ex.: ZnO , MgO , Ca(OH)_2);
- Agentes de proteção (antioxidantes, antiozonante, agentes antifadiga, agente antiluz, desativadores de metais);
- Agentes de vulcanização (enxofre, peróxido);
- Materiais específicos para determinado uso.

Na Tabela 2.4, são apresentados os componentes e as suas utilidades.

Observa-se que a quantidade de cada componente é normalmente expressa em PHR (“*parts per hundred rubber*” – partes de cada componente por 100 partes de borracha em massa).

Para a elaboração de um elastômero, o elastômero base é escolhido de acordo com os critérios de projeto e as propriedades típicas mostradas na Tabela 2.5.

Tabela 2.4 - Componentes típicos da formulação da borracha. CURSO FLEXLAB (2012).

Componente	Discriminação	Utilidade
Elastômeros	Sintéticos ou naturais	Base da formulação
Cargas	Negras ou brancas	Aumentam a dureza, rigidez, tensão, módulo e melhoram a resistência à abrasão, rasgamento e quebra por flexão
Agentes de processamento	Óleos plastificantes e peptizantes	Quebra da cadeia do elastômero para diminuir o consumo de energia do processo, ajudar na incorporação dos ingredientes sólidos, aumentar a fluidez do composto e controlar a dureza
Ativadores de vulcanização	Óxidos metálicos, ácidos orgânicos e álcalis	Ativar vulcanização
Agentes de proteção	Antioxidante, antiozonante, agente antifadiga, agente antiluz e desativadores de metais	Diminuem o envelhecimento prematuro, perdas das propriedades físicas e inutilização total ou parcial do artefato
Agentes de vulcanização	Aceleradores e enxofre	Transformam um composto de borracha de consistência plástica, quando cru, em um artefato elástico, com elevadas propriedades físicas quando vulcanizado
Materiais específicos	Esponjante, aromatizante, pigmentos e secantes	Varia de material para material

Tabela 2.5 - Propriedades dos elastômeros. Adaptado de ROCHA (2003).

Designação	NR	BR	SBR
Densidade específica [g/cm ³]	0,93	0,91	0,94
Temperatura de transição vítrea, Tg [°C]	-70	-110	-50
Temperatura de trabalho [°C]	90	90	110
Resistência à abrasão	B/E	B	B
Resistência ao rasgamento	E	B	B
Envelhecimento térmico a 100 °C	F	F	F
Resistência à intempérie	F	F	F
Resistência ao ozônio	F	F	F

S- superior; E- excelente; B- boa; R- ruim; F- fraco

2.3.3. Fabricação da borracha⁵

Para a produção da borracha (elastômero) são necessárias de três a quatro etapas: mistura; conformação; moldagem e; vulcanização, Figura 2.6.

Figura 2.6 - Esquema do processo de transformação dos componentes da mistura até a formação da borracha.

2.3.3.1. *Fase de mistura*

Nesta etapa, como o nome já antecipa, há a mistura de todos os componentes da borracha, que pode ocorrer em um misturador aberto ou interno, sendo que o processo ainda pode ser considerado contínuo ou descontínuo.

Os misturadores mais comuns encontrados são o Banbury (fechado e descontínuo), o cilindro (aberto e descontínuo) e uma espécie de extrusora (fechada e contínua), Figura 2.7.

Os equipamentos de processo descontínuo (Banbury e cilindro) são tradicionais e possuem elevada robustez de operação, tanto é que máquinas antigas ainda se encontram em condições de operação após anos. Na Tabela 2.6, encontram-se as principais vantagens e desvantagens destes dois misturadores tradicionais.

⁵ Este Item é baseado principalmente em ROCHA et al (2003).

Figura 2.7 - Esquema de diferentes misturadores: Banbury, extrusora (MARK; ERMAN e EIRICH, 2005) e cilindro aberto (CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA BORRACHA, 2013).

Tabela 2.6 - Vantagens e desvantagens da utilização de diferentes misturadores. CURSO FLEXLAB (2012).

Misturador	Desvantagem	Vantagem
Cilindro	<ul style="list-style-type: none"> • Dificuldade para padronizar processos; • Dependência do operador; • Pequenos volumes de massa; • Ciclos de mistura prolongados; • Poluente; • Segurança. 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevação lenta da temperatura; • Facilidade de limpeza; • Baixo investimento.
Banbury	<ul style="list-style-type: none"> • Rápida elevação da temperatura; • Maior dificuldade de limpeza; • Manutenção mais complexa; • Necessita de um cilindro em série para completar a mistura; • Investimento mais alto. 	<ul style="list-style-type: none"> • Repetibilidade; • Mínima dependência do operador; • Grandes volumes de massa; • Ciclos curtos; • Menor poluição; • Possibilita uma maior automatização da operação.

Observa-se que a ordem de mistura e o tempo de adição dos componentes podem variar de acordo com o operador. Uma maneira comum é adicionar todos os

componentes, à exceção do enxofre e acelerante, no misturador resultando em um produto chamado de “*empaste*”⁶; e depois de um determinado tempo, adicionar os componentes restantes, o que forma então a “*massa*”.

É importante notar que, numa mesma formulação de borracha, é possível obter borrachas com diferentes propriedades finais, dependendo, entre outros fatores, da ordem de adição dos componentes, da temperatura, tempo de mistura e influência do operador.

2.3.3.2. Fase de conformação

O produto obtido ao final da fase de conformação é uma massa com determinada geometria, sendo que este pode ir diretamente para a fase de vulcanização ou ainda passar pela fase de moldagem. Conforme ROCHA et al (2003), o processo de conformação compreendem: extrusão, calandragem e preparação de pré-formados.

Na extrusão, é permitido obter artefatos de grande comprimento em relação à seção, por isto este processo é empregado, por exemplo, na fabricação de mangueiras, tubos, perfis, câmaras de ar, bandas de rodagem, fios elétricos, cabos elétricos, entre outros. As extrusoras podem ser de parafuso, denominadas também de trafilas, ou de pistão. Ao final da extrusora, há uma matriz que permite que o material saia com um determinado perfil requerido.

Na calandragem, obtém-se uma lâmina de borracha e, desta forma, “*este processo permite laminar compostos, impregnar e recobrir de borracha um suporte têxtil largamente utilizado para a fabricação de pneumáticos (carcaças), de correias transportadoras, de artigos esportivos*” (ROCHA et al, 2003). Na calandragem a massa passa por dois ou mais cilindros metálicos que giram em sentidos opostos. Observa-se que a calandra pode ser precedida de uma extrusora que fornece um fluxo contínuo de massa.

⁶ As terminologias “massa” e “empaste” são as utilizadas na empresa Pirelli Pneus.

A preparação de pré-formado (pré-elaborados) pode ser realizada através de calandragem e extrusão. Ao final deste processo, há a formação do pré-formado, que detém de certo volume e forma de modo a facilitar o preenchimento e carregamento das cavidades dos moldes durante o processo de moldagem.

2.3.3.3. *Fase de moldagem*

Segundo ROCHA et al (2003), “*a moldagem é a operação destinada a dar forma ao artefato e vulcanizá-lo, utilizando um molde metálico aquecido*”. Este processo pode ser realizado através do uso de compressão, transferência, injeção, moldagem a vácuo, moldagem por pressão interna, entre outros.

Na compressão, o composto não vulcanizado é colocado em um molde metálico onde posteriormente é prensado e simultaneamente aquecido de modo a se processar a vulcanização.

Na moldagem por transferência, o material não vulcanizado colocado em uma câmara escoas para a cavidade vazia através da aplicação de pressão por meio de um pistão e aquecimento.

Na injeção, a borracha é pressionada e injetada com o uso de um pistão de injeção na cavidade do molde já aquecido.

Na moldagem a vácuo, o composto calandrado na fase de conformação é posto em um molde de câmara dupla, onde uma das faces contém o formato desejado, e há a sucção de ar e a vulcanização ocorre com o uso geralmente de vapor direto a baixa pressão.

Na imersão, o molde é imerso em uma solução de composto de borracha. Após a retirada do molde da solução, os solventes são evaporados, restando deste modo à borracha que posteriormente é vulcanizada.

Na moldagem por pressão interna, o pré-formado com cavidade interna é colocado em um molde (normalmente quente) que limita as dimensões do artefato de borracha após a injeção de ar ou vapor no seu interior.

2.3.3.4. Fase de vulcanização

Os processos de vulcanização podem ser divididos em dois tipos: contínuo e descontínuos, sendo que os descontínuos são usados geralmente para extrudados de pequenas dimensões e também para peças em moldes.

Os processos descontínuos de vulcanização podem ser realizados, além dos já citados no Item 2.3.3.3, através de:

- vapor direto sob pressão → autoclaves com pressão de 3 a 6 kgf/cm² e com temperatura de 145 a 165 °C;
- ar quente → estufas de circulação aberta, ou seja, sem aplicação de pressão, mas com ar quente;
- água quente → ar livre, sem pressão ou sob muito baixa pressão. Usado em revestimento de grandes containers, tanques e reservatórios, onde a borracha o reveste internamente e que posteriormente é preenchido com água salgada ou cloreto de cálcio e por borbulhamento de vapor atinge temperatura da ordem de 105°C e vulcaniza.

Já os processos de vulcanização contínuos são:

- ar quente → túnel de ar quente sem pressão;
- banhos líquidos (banho de sais) → banhos líquidos quente de 200 a 300 °C onde passa o extrudado;
- leito fluidizado → corrente de ar altamente aquecida infla-se através do fundo de cerâmica porosa de um recipiente contendo esferas de vidro. Estas esferas se “fluidizam” e criam um movimento permanente com a massa a ser vulcanizada;
- tubos de vapor → perfil extrudado passa em um tubo de 150 a 200 m que apresenta pressão de 15 kgf/cm² de vapor e temperatura da ordem de 200 °C;
- microondas (UHF) → calor é gerado pela passagem de ondas eletromagnéticas, que necessitam da polaridade dos compostos. Eficiente em compostos de maiores espessuras;
- rotocura → utiliza-se uma máquina com tambor rotativo de grande diâmetro, que é aquecido internamente e envolvido parcialmente por uma correia sem fim. Entre

a correia e o tambor, entra a massa extrudada para a vulcanização sobre pressão e temperatura, Figura 2.8;

- embainhamento de chumbo → Bainha de chumbo é aplicada a massa por meio de pressão hidráulica ou extrusão logo após a saída do perfil da extrusora e a vulcanização ocorre na presença de vapor;
- a frio → exposição da massa em vapor ou imersão em solução de monocloreto de enxofre;
- radiação de alta energia → uso de infravermelho ou raios gama de cobalto 60.

Nesta Dissertação, destaca-se o processo de rotocura, Figura 2.8, pois é este processo utilizado na fabricação de correias transportadoras.

Figura 2.8 - Esquema do sistema de vulcanização contínuo por rotocura (CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA BORRACHA, 2014).

2.3.4. Tipo de ligações cruzadas e de vulcanização (EV, CV, semi-EV)

A vulcanização pode ser processada de maneira tradicional utilizando o enxofre, ou com a adição de peróxido (ex.: peroxiésteres, dialquil, perketal). Neste processo, ligações cruzadas são formadas, ligando uma cadeia polimérica a outra, ou a ela mesma em diferentes regiões (Figura 2.9). Na vulcanização por enxofre, estas ligações cruzadas podem ser monossulfídicas (C-S-C), dissulfídicas (C-S-S-C), polissulfídicas (C-S_x-C, x≥3), vicinal, ligação cruzada C-C (mudança de cadeia), estrutura cíclica de enxofre, cadeia sulfídica (S_x), grupo tiol (S_xH) e ligações residuais de aceleradores, dependendo das condições de vulcanização, Figura 2.10.

Figura 2.9 - Figura esquemática de ligações cruzadas. Onde S_2 representam as ligações disulfídicas, S as monofulfídicas e Ac o acelerador. MARK; ERMAN e ERICH (2005).

Figura 2.10 - Tipos de ligações cruzadas. (a) Monossulfídicas, (b) dissulfídicas, (c) polissulfídicas, (d) vicinal, (e) ligação cruzada C-C, (f) estrutura cíclica de enxofre, (g) cadeia sulfídica, (h) grupo tiol e (i) ligações residuais de aceleradores. HOFMANN (1996).

Estas condições dizem respeito à razão entre a quantidade de enxofre e acelerador. Pela norma ISO D1566 (2011), ao se utilizar enxofre na vulcanização em borracha natural e em borrachas sintéticas de base isoprênica e butadieno, o processo pode ser classificado como convencional (CV), eficiente (EV) ou semi-eficiente (semi-EV).

A vulcanização convencional apresenta uma proporção elevada de enxofre comparada com a de acelerador, onde há predominância de ligações cruzadas polissulfídicas (S_x). A vulcanização eficiente ocorre quando a quantidade de enxofre é muito menor que a de acelerador, havendo preponderância de ligações cruzadas monossulfídicas. Por último, a vulcanização semi-eficiente ocorre quando as quantidades de acelerador e do enxofre são aproximadamente iguais. Na Tabela 2.7, há a classificação do tipo de cura de acordo com a razão entre acelerador e enxofre.

Tabela 2.7 - Tipos de cura e razão entre acelerador e enxofre. Traduzido de DATTA (2002).

Tipo de cura	Enxofre (S, phr)	Acelerador (A, phr)	Razão A/S
CV	2,0-3,5	1,2-0,4	0,1-0,6
Semi-EV	1,0-1,7	2,4-1,2	0,7-2,5
EV	0,4-0,8	5,0-2,0	2,5-12

Estes diferentes sistemas de cura existem devido, principalmente, ao tipo de ligação cruzada que conferem diferentes propriedades mecânicas, dinâmicas e comportamentais. As principais propriedades alteradas estão apresentadas na Tabela 2.8, com comparações entre os sistemas de cura. Lembrando que, além das propriedades técnicas na escolha do sistema de cura, os aspectos financeiros também devem ser considerados.

Tabela 2.8 - Características dos sistemas de cura. Traduzido de DATTA (2002).

Características	Sistema de cura		
	CV	Semi-EV	EV
Ligações cruzadas poli- e dissulfídricas (%)	95	50	20
Ligações cruzadas monossulfídricas (%)	5	50	80
Concentração de enxofre cíclico	alta	média	baixa
Concentração ligação não sulfídrica	alta	média	baixa
Resistência à reversão ⁷	baixa	média	alta
Resistência ao envelhecimento térmico	baixa	média	alta
Resistência à fadiga	alta	média	baixa
Geração de calor ⁸	alto	médio	baixo
Resistência ao rasgamento	alta	média	baixa
Deformação permanente à compressão	alta	média	baixa

⁷ A resistência à reversão é relativa à resistência de diminuição da quantidade de ligação cruzada, como visto no Item 2.3.1.3.

⁸ Quando submetido a movimentos cíclicos.

Além disto, há outras propriedades que não foram citadas por DATTA (2002) que são influenciadas pela escolha do sistema de cura. Conforme HOFMANN (1996) para a borracha natural, a tensão máxima, o alongamento, a deformação permanente à baixa temperatura, amortecimento dinâmico, a resistência à fadiga e o coeficiente de resistência ao rolamento são maiores com o aumento da quantidade de ligação polissulfídica, enquanto que, a deformação permanente à elevada temperatura, a estabilidade à reversão, estabilidade ao calor e a resistência à degradação para materiais vulcanizados com reversão são maiores com o aumento da quantidade de ligações monossulfídicas. HOFMANN (1996) ainda acrescenta que para a borracha natural a resistência à abrasão e ao envelhecimento oxidativo por ozônio não apresentam influência significativa de acordo com o sistema de cura.

A explicação para o comportamento das propriedades apresentadas, consoante ao seu sistema de cura, é a mobilidade das cadeias polissulfídicas serem maiores que o das cadeias dissulfídicas ou monossulfídicas e também devido à energia das ligações de dissociação monossulfídicas ser maiores que o das cadeias polissulfídicas, Figura 2.11.

Figura 2.11 - Modelo do comportamento diferenciado entre cadeias polissulfídicas e monossulfídicas: (a) valores de constante elástica relativa e da energia de ligação entre as ligações do tipo C-C, C-S e S-S e (b) mobilidade da cadeia por cisalhamento. FUKUMORI et al⁹ (2002 apud SANTOS, 2006).

Outra propriedade não abordada por DATTA (2002) e nem por HOFMANN (1996) que diferencia as borrachas que possuem diferentes quantidades de enxofre na ligação

⁹ FUKUMORI, K.; MATSUSHITA, M.; OKAMOTO, H.; SATO, N.; SUZUKI, Y.; TAKEUCHI, K. Recycling technology of tire rubber. **JSAE Review**, v. 23, n. 2, p. 259-264, 2002.

cruzada é a dureza. De acordo com WHELAN e LEE (1979), quando ocorre envelhecimento oxidativo no SBR em cura convencional, onde as ligações polissulfídicas se reduzem a cadeias menores, ocorre um drástico aumento de dureza e módulo, com redução do alongamento.

2.3.5. Tangente delta¹⁰

Tangente delta é uma das propriedades dinâmico-mecânica da borracha, que será definida mais adiante ainda neste item, pois para melhor entendê-la é preciso definir inicialmente a viscoelasticidade das borrachas.

A viscoelasticidade também é uma propriedade dinâmico-mecânica dos materiais amorfos, ou seja, que não têm ordenação espacial à longa distância, no qual o material possui uma parte viscosa, cuja deformação depende do tempo, e outra elástica. Os modelos clássicos que representam este comportamento são os de Maxwell e Kelvin Voigt e a associação destes, que utilizam modelo de massa, mola e amortecedor (Figura 2.12).

Nota-se que o comportamento à aplicação da força no modelo de Maxwell é dado pela deformação inicial imediata, que depois cresce linearmente com o tempo e que após a liberação da força externa a deformação se estabiliza rapidamente em um valor diferente de zero, demonstrando uma deformação plástica permanente. Já para o modelo de Kelvin Voigt quando é aplicada uma força, não há uma resposta imediata de deformação e esta ocorre mais lentamente que no modelo de Maxwell e ao liberar o sistema da força externa, a deformação cai lentamente à zero, o que demonstra um material sem deformação plástica permanente. No modelo associado de Maxwell e Kelvin Voigt, a resposta inicial a aplicação de força é imediata, crescendo lentamente com o tempo, quando há liberação desta força, parte da deformação é recuperada imediatamente e outra mais lentamente, porém a deformação não é recuperada por completo.

¹⁰ Texto baseado no trabalho de GHELLER e HACKBART (2007).

Figura 2.12 - Diferentes modelos de mola e/ou amortecedor e seu comportamento através da aplicação e liberação de força, incluindo o modelo de Maxwell, Kelvin Voigt e a associação deles. HIGGINS (1982).

A seguir, através da utilização do modelo de Kelvin Voigt e de seu equacionamento diferencial através da aplicação de uma força de excitação F (Equação [2.1]), serão

apresentadas a influência das parcelas viscosa e elástica para fomentar a definição da *tangente delta*.

$$m.\ddot{x} + k.x + c.\dot{x} = F \quad [2.1]$$

Onde m é a massa da borracha, x é o deslocamento, k é o coeficiente de elasticidade, c é o termo dissipativo e F a força de excitação.

Aplicando uma força F do tipo:

$$F = F_0.\text{sen}(w.t) \quad [2.2]$$

Onde F_0 é a amplitude da força, w é a frequência angular e t é o valor do tempo, a resposta de deslocamento do corpo x será:

$$x = x_0.\text{sen}(w.t + \delta) \quad [2.3]$$

Onde x_0 é a amplitude de deslocamento e δ é a fase de atraso em relação à força aplicada, Figura 2.13.

Figura 2.13 - Defasagem (δ/w) entre a aplicação da força ($F(t)$) e o deslocamento ($x(t)$). Traduzido de MEYERS e CHAWLA (1999).

A equação [2.3] pode também ser escrita da seguinte forma:

$$x = x_0.[\text{sen}(w.t).\cos\delta + \cos(w.t).\text{sen}\delta] \quad [2.4]$$

Além disto, como o atraso é constante, pode-se considerar que $\cos\delta = A$ e $\text{sen}\delta = B$. Assim,

$$x = x_0 \cdot A \cdot \sin(w \cdot t) + x_0 \cdot B \cdot \cos(w \cdot t) \quad [2.5]$$

Desta forma, o deslocamento é composto por dois componentes, um em fase com força de excitação e outro defasado em 90°.

Quando um material possui apenas a parcela em fase com a força é chamado de elástico perfeito, se ao contrário, o material possuir apenas a fase defasada em 90°, ele é chamado de puramente viscoso, porém se o material possuir as duas parcelas, ele é denominado de viscoelástico, como é o caso da borracha.

Definido o termo viscosidade, agora se pode voltar ao objetivo principal deste Item que é definir a *tangente delta* também conhecida como: *tandel* ou *tan delta* ou $tg\delta$ ou ainda como *fator de perda* ("loss factor"), *módulo de amortecimento*, ou ainda *módulo histerético* que é a tangente do ângulo entre o vetor elástico ($E' = x_0 \cdot A$) e o vetor viscoso ($E'' = x_0 \cdot B$), mostrados na Figura 2.14, ou seja, o ângulo da fase de atraso do deslocamento em relação à força aplicada e que está relacionado com a dissipação de energia do material.

$$tg\delta = \frac{E''}{E'} \quad [2.6]$$

Figura 2.14 - Representação da viscoelasticidade de um material por meio de vetores.

Quando o material viscoelástico é submetido a ciclos de compressão e tração, dissipa energia, sendo que o grau de energia perdida dependerá entre outros fatores de sua $tg\delta$ (*módulo histerético*). Observando a Figura 2.15 de loop de histerese, nota-se que a energia dissipada (área interna da elipse) é maior no material que possui maior $tg\delta$, ou seja, que possui uma parcela viscosa maior em relação à elástica. Outra Figura que

deixa claro a influência da *tangente delta* no ciclo de histerese do material é a Figura 2.16.

Figura 2.15 - Loop de histerese de um material mais histerético (vermelho) e menos histerético (azul).

Figura 2.16 - Loop de histerese demonstrando a influência da *tangente delta*. CARDOSO (2010).

2.3.6. Envelhecimento da borracha

As borrachas sofrem envelhecimento natural, ou seja, com o passar do tempo as cadeias das borrachas sofrem alterações e com isto também as suas propriedades. Há algumas situações internas e externas que favorecem este envelhecimento.

As situações internas estão mais relacionadas às instabilidades da cadeia, ou seja, às ligações de menor energia. Assim, uma cadeia insaturada e com ligações cruzadas polissulfídricas está mais susceptível ao envelhecimento do que uma cadeia saturada e com ligações monossulfídricas. Todavia, isto não significa que esta última não sofra também envelhecimento, por quebra da cadeia (cisão), mas é mais raro devido à enorme quantidade de energia necessária para a quebra de uma cadeia rígida, aproximadamente 40 % a mais do que para romper uma ligação S-S (Figura 2.11).

De acordo com MARK; ERMAN e EIRICH (2005), o processo de envelhecimento oxidativo da borracha ocorre por dois mecanismos:

- Ligação cruzada: Ligações bissulfídricas e polissulfídricas se quebram e se rearranjam monossulfidricamente, aumentando assim a sua dureza e a resistência a fadiga.
- Cisão da cadeia: A cadeia principal da borracha se quebra, causando amolecimento e diminuição da resistência a abrasão.

As situações externas variam de acordo com a quantidade de oxigênio disponível, calor, ozônio, ação mecânica, luz (radiação ionizante como a ultravioleta), umidade e produtos químicos. Quanto maior a quantidade disponível destes agentes ou mais intensa a ação mecânica, maior será o grau de envelhecimento.

Analisando quimicamente, as reações do envelhecimento são as que produzem radicais livres nas cadeias principais, principalmente em cadeias insaturadas, onde esta reação é autocatalítica. Além disso, conforme MORRISON e BOYD (2002) existem as reações que quebram as ligações duplas e convertem a cadeia em duas cadeias menores, no qual o reagente pode ser o ozônio, que produz aldeídos e cetonas (Figura 2.17), ou o permanganato, que produz ácidos, cetonas e gás carbônico (Figura 2.18).

Figura 2.17 - Reação de ozonólise. Traduzido de MORRISON e BOYD (2002).

Figura 2.18 - Exemplos de degradação por peróxido formando ácido, cetona e gás carbônico. Traduzido de MORRISON e BOYD (2002).

2.3.7. Reciclagem

A borracha é um material amorfo e que possui ligações cruzadas, que lhe dão a característica dos materiais termofixos, ou seja, quando aquecidos,

[...] estas ligações mantêm as cadeias unidas para resistirem aos movimentos de cadeia vibracional e rotacional em altas temperaturas. Assim, os materiais não amolecem quando aquecidos. [...] O aquecimento a temperaturas excessivas causará ruptura destas ligações cruzadas e à degradação do polímero. (CALLISTER, 2007).

Deste modo, o seu reprocessamento e reciclagem não podem ser feitos diretamente.

O descarte de compostos de borracha é de grande preocupação ambiental, com foco principal nos pneus. Esta preocupação é refletida na Resolução nº 416 de 2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que “*dispõe sobre a prevenção à degradação ambiental causada por pneus inservíveis e sua destinação ambientalmente adequada, e dá outras providências*”. Verificou-se que não há uma resolução específica ou que inclua o descarte de outros produtos a base de borracha, como as correias

transportadoras, apesar destes também serem um problema. Provavelmente haverá no futuro uma lei específica para estes casos.

Todavia, o bom senso admite que a resposta para o descarte adequado, tanto de pneus quanto de outros produtos de borracha, é a reciclagem. Há alguns métodos para se reciclar a borracha, podendo-se citar a desvulcanização (onde se prevê a quebra das ligações cruzadas, através da ação térmica, mecânica química, biológica, ultrassom e/ou microondas), a moagem (em temperatura ambiente, criogênica e ambiente molhado) e pirólise (decomposição térmica que produzem óleos e gases para uso na indústria petroquímica, neste método também pode ser obtido o negro de fumo).

Atualmente, os produtos reciclados apresentam “*características físicas inferiores, pois nenhum processo consegue desvulcanizar a borracha totalmente, e têm uma composição indefinida, já que são uma mistura dos componentes presentes*” (ECONOCENTER RECICLAGEM, 2013). Devido a estas características, a borracha reciclada fica limitada a usos que não precisem de maiores propriedades mecânica, sendo sempre utilizada misturada a outros materiais. Como exemplo de aplicação, MARK; ERMAN e EIRICH (2005) citam o uso em:

- Pisos de playgrounds e outras superfícies de lazer;
- Concreto modificado com borracha reciclada;
- Asfalto modificado com borracha reciclada;
- Saltos de sapatos e solados;
- Tubos;
- Tapetes de automóveis;
- Vários perfis moldados e extrudados;
- Placa de vedação.

Os desafios na área de pesquisa ainda são grandes, onde se tenta otimizar uma solução na qual se leve em consideração a solução ambiental e econômica ao mesmo tempo, visto que custos associados à reciclagem são altos, além de se ter mais trabalho no processo fabril e uma maior preocupação com a qualidade e segurança do produto final.

Diante deste cenário, surge então a importância de se tratar o problema de descarte e todas as suas consequências antes mesmo do fim de vida da borracha, ou seja, tentando maximizar a vida útil do produto feito de borracha.

2.4. Desgaste em borrachas

2.4.1. Definição

Desgaste, de acordo com HUTCHINGS (1992) é um dos campos da tribologia no qual estuda o material removido ou deslocado de uma superfície através da sua interação com uma partícula ou uma protuberância dura. O desgaste pode ser classificado como: desgaste abrasivo e desgaste erosivo. Sendo que o desgaste abrasivo pode ser subdividido em três ou dois corpos.

No desgaste abrasivo a três corpos, há a interação entre uma partícula livre dura e mais duas outras superfícies. No de dois corpos, protuberâncias duras de uma superfície interagem com uma superfície supostamente lisa comparada a anterior. Por fim, no desgaste erosivo, partículas duras são lançadas em uma superfície. Esta diferenciação pode ser visualizada na Figura 2.19.

Figura 2.19 - Diferença entre o desgaste abrasivo a dois corpos (a), desgaste abrasivo a três corpos (b) e desgaste erosivo (c). Traduzido de HUTCHINGS (1992).

2.4.2. Sistema tribológico

Ao se pensar em um sistema no qual esteja sofrendo desgaste, fica claro que é preciso identificar o tipo de desgaste e os corpos envolvidos, e também o meio-interfacial, e o ambiente no qual este sistema está inserido.

Para este Projeto de Mestrado, a superfície de borracha da correia é o corpo a ser estudado, o contra-corpo serão os minérios que estão localizados acima da mesma, o meio-interfacial é, eventualmente, a água acumulada na correia - caso ela esteja descoberta e exposta a chuva ocasional - e o meio ambiente com variáveis da quantidade de luz, oxigênio, temperatura e umidade do ar.

Todavia, o sistema tribológico que será ensaiado será uma forma representativa desta interação, sendo esta mais simplificada que o sistema real. Deste modo, o sistema tribológico ensaiado será representado por três corpos: borracha a ser estudada representando a correia transportadora, areia (representando o minério) e uma segunda borracha que aplicará pressão entre a borracha ensaiada e os grãos de areia.

2.4.3. Padrão de abrasão

Após a definição sobre o desgaste e a definição do sistema tribológico a ser estudado, cabe descrever a morfologia (as marcas que normalmente são apresentadas em borrachas desgastadas) sob determinadas condições, quando partículas duras deslizam sobre uma superfície repetidamente em um único sentido.

A primeira descrição destas marcas foi feita de forma talvez displicente por BLOW e GARNER (1934) no artigo "*Fatty Acid Softeners in Rubber Compounding*" como sendo marcas que se assemelhavam a digitais.

Todavia, quem primeiro deu ênfase ao estudo destas marcas foi SCHALLAMACH (1952 A) em seu artigo de 1952 intitulado de "*Abrasion pattern on rubber*", onde este

autor denominou as marcas de “*padrão de abrasão*”¹¹, o que mais tarde viria a se chamar de “*ondas de Schallamach*” em sua homenagem. Schallamach, neste e em outros artigos, detalhou fatores que alteravam estas marcas, assim como a orientação de deslocamento, distância percorrida, tipo de abrasivo, pressão de contato, dureza da borracha, módulo de elasticidade da borracha, temperatura e velocidade. Ele também descreveu que o sentido das ondas era contrário ao da abrasão (Figura 2.20).

Figura 2.20 - a) Perfil do padrão de abrasão junto ao sentido de deslocamento do abrasivo, que vai da esquerda para a direita. SCHALLAMACH (1952 A). b) Padrão de abrasão de uma mesma borracha mudando o tipo de abrasivo: (b1) lixa orgânica (“*garnet paper*”) e (b2) lixa sintética (“*emery paper*”). SCHALLAMACH (1957/58).

Figura 2.21 - Esquema de uma lâmina deslizando sobre uma borracha demonstrando que o sentido de inclinação das ondas é contrário ao sentido de deslocamento do abrasivo. GENT (2006).

Como pode ser visualizado na Figura 2.20 e na Figura 2.21, o padrão de abrasão é uma sucessão de cristas inclinadas no sentido contrário ao do deslizamento do abrasivo. Esta

¹¹ “*abrasion pattern*” conforme descrito por SCHALLAMACH (1952 A).

inclinação ocorre devido a repetidas passagens do abrasivo na borracha (material mole) que desgasta a base das cristas que é tracionada, gerando cavaco de 1 a 5 μm e que, eventualmente numa das passagens, algumas cristas podem serem arrancadas, gerando cavacos de tamanho em torno de 50 a 1.000 μm , conforme GENT (2006).

Este autor ainda menciona que a altura e a distância entre cristas aumentam conforme se aumenta o nível de esforço e consequentemente desgaste. Todavia em condições mais extremas de força, pode haver rasgamento e estes padrões de abrasão podem não ocorrer. Ressalta-se que há um limite de aumento da altura e distância entre cristas no padrão de abrasão, que será mais detalhado no Item 2.4.4.

Antes de prosseguir, é necessário deixar claro que alguns autores denominam de ondas de Schallamach, as ondas de destacamento (*"waves of detachment"*) que também foram observadas por este autor, gerando uma confusão entre os termos ondas de destacamento e ondas do padrão de abrasão.

As ondas de destacamento são ondas geradas na interface entre a borracha e a superfície do abrasivo, Figura 2.22, e refletem, conforme SCHALLAMACH (1971), a instabilidade elástica e também, conforme BARQUINS (1993), a influência da ligação de van der Waals entre superfícies.

Figura 2.22 - Ondas de destacamento no contato entre uma pista de borracha butílica e uma esfera rígida de vidro que desliza a 0,043 cm/s. A cada figura há um intervalo de 1/32 s. Traduzido de SCHALLAMACH (1971).

Assim como as ondas de abrasão, nem sempre as ondas de destacamento são formadas, há condições específicas, ainda desconhecidas, necessárias para sua

formação. MUHR; ROBERTS (1992) inclusive chegam a comentar que as ondas de destacamento podem ser precursoras das ondas de Schallamach.

2.4.4. Mecanismo de abrasão

Conforme GENT e PULFORD (1983), o mecanismo de abrasão pode ser separado em dois: processo de rasgamento (“*tearing*”) e processo de deterioração mecanoquímica (“*smearing*”), que serão discutidas nos itens 2.4.4.1 e 2.4.4.2 respectivamente. Cada processo tem diferentes aspectos físicos e origens, como pode ser visto na Figura 2.23.

Através desta mesma Figura, observa-se que cada processo envolve diferentes materiais. GENT e PULFORD (1983) acreditam que dependendo das características do material, este será mais susceptível a determinado tipo de processo. Por exemplo, se for aumentada a quantidade de negro de fumo, este terá maior rigidez e resistência, o que implica que a sua disposição de falha por fratura será menor e sua disposição por falha devido ao fenômeno de “*smearing*” maior.

Estas observações dão a impressão que um determinado material está associado apenas a um tipo de mecanismo de abrasão, o que não é verdade. PULFORD (1983) observou que todos os componentes apresentam o fenômeno de “*smearing*” em baixas forças de atrito. Isto mostra que dependendo do material e das condições de atrito no qual este está sendo submetido, ou o material apresentará “*smearing*” ou “*tearing*”.

PULFORD (1983) também comenta que existe um intervalo de força de atrito crítica na qual abaixo dela o material sofre o processo de “*smearing*” e acima “*tearing*”. Este intervalo crítico deve ser diferente para diferentes materiais, deste modo propriedades como rigidez e resistência termomecânica do material devem influenciar neste valor como percebido pelo GENT e PULFORD (1983).

Figura 2.23 - Resumo esquemático do mecanismo de abrasão descrito por GENT; PULFORD (1983), onde C. S. T. e T. significam respectivamente o trabalho de CHAMP; SOUTHERN e THOMAS¹² (1974) e THOMAS (1974)¹³. Autoria própria.

¹² CHAMP, D. H; SOUTHERN, E.; THOMAS, A. G.. Fracture mechanics applied to rubber abrasion. **American Chemical Society. Division of Organic Coatings and Plastics Chemistry**, vol. 34, n. 5, p. 237-243, 1974.

¹³ NR: borracha natural; SBR: borracha de estireno butadieno; PB: polibutileno; TPR: "tensilized polypropylene rubber"; EPR: borracha de etileno-propileno.

Ademais, autores como BOONSTRA; HECKMAN; KABAYA¹⁴ (1972 apud GENT e PULFORD, 1983) e MUHR e ROBERTS (1992) associam os efeitos do “*smearing*” para condições moderadas de desgaste, em contraste as condições severas de desgaste mencionadas por GENT e PULFORD (1983).

Como exemplificação desta mudança de regimes, UCHIYAMA e ISHINO (1992) observaram uma nítida mudança de regime de abrasão entre valores de força normal acima e abaixo de 4,9 N para o material estudado (borracha de isopreno sem carga). Para forças abaixo deste valor crítico, a taxa de desgaste foi muito baixa, não produziu padrão de abrasão e a superfície foi coberta por um material pegajoso. Acima deste valor foi encontrado padrão de abrasão e valores de taxa de desgaste bem acima que a anterior, Figura 2.24. SCHALLAMACH (1968 A) comenta que aparentemente quando a taxa de abrasão aumenta, a importância do fenômeno de “*smearing*” diminui.

Figura 2.24 - Gráfico de desgaste pela força aplicada para uma borracha de isopreno, onde é possível notar uma região de baixo desgaste que ocorre o “*smearing*” (“*oily wear*”) e outra região de maior desgaste que ocorre o padrão de abrasão. Traduzido de UCHIYAMA; ISHINO (1992).

¹⁴ BOONSTRA, B. B.; HECKMAN, F. A.; KABAYA, A. Abrasion and traction studies, new eyes on tread wear. **Rubber Age**, vol. 104, n. 4, p. 33-41, 1972.

Ao separar o nível de desgaste em dois grupos: moderado e severo, e também, ao associar cada um dos grupos a condições específicas de desgaste, faz-se lembrar a transição T1 moderado/severo na abrasão dos metais. Esta comparação no desgaste de metais e borrachas torna-se mais evidente ao se afirmar que na condição moderada em ambos os materiais o oxigênio tem papel fundamental, visto que há a oxidação dos cavacos neste regime.

As taxas de oxigênio são tão importantes no regime moderado, que SCHALLAMACH (1968 B) afirma que os antioxidantes reduzem o valor de desgaste apenas no regime moderado de desgaste.

Afora estas semelhanças entre os metais e as borrachas, PULFORD (1983) mostra que esta transição é suave e não abrupta como nos metais, como notado na Figura 2.25.

Figura 2.25 - Gráfico da taxa de desgaste pela força de atrito, demonstrando a influência do antioxidante em condições moderadas de desgaste, sendo que em ● há o uso de antioxidante e em ○ há ausência de antioxidante. Traduzido de PULFORD (1983).

Apesar de se separar em dois regimes de abrasão da borracha, MUHR e ROBERTS (1992) levantam a hipótese que os processos de decomposição e fratura não são dois

processos distintos e que o processo de “*smearing*” seria uma complicação superimposta na geração do mecanismo de fratura.

2.4.4.1. Deterioração química

A decomposição mecanoquímica do material produz uma camada pegajosa (“*smearing*”) de uma substância parecida com uma espécie de líquido (SCHALLAMACH, 1968 B) ou de um óleo (GENT e PULFORD, 1983), Figura 2.26. Este fenômeno é conhecido na literatura como “*smearing*”. Como visto anteriormente, a presença deste óleo diminui a taxa de abrasão e, segundo GENT e PULFORD (1983), aparentemente este óleo age como um filme de proteção viscosa, aliviando as concentrações locais de força de rasgamento (“*tearing*”). Já para SCHALLAMACH (1968 B), esta diminuição é ocasionada porque o “*smear*” age como um lubrificante.

Figura 2.26 - Superfície de borracha SBR com carga apresentando uma camada pegajosa (“*smearing*”). GENT e PULFORD (1983).

Ainda segundo GENT e PULFORD (1983), e como visto no Item 2.3.6, o processo de decomposição, em princípio, são devido a: decomposição térmica, devido ao calor local gerado durante o deslizamento dos corpos; deterioração oxidativa, possivelmente acelerada pelo calor local; e ação mecânica, que formam radicais livres através da ruptura mecânica macromolecular.

Alguns fatores evitam a formação de “*smearing*” como, por exemplo, conforme SCHALLAMACH (1968 B), a utilização de antioxidantes, óxido de magnésio, argilas (“*fullers earth*”), giz Italco (“*french chalk*”). Na Figura 2.27, mostra-se a influência do oxigênio na formação do “*smearing*” e o comportamento da borracha natural diante o uso de antioxidação.

Figura 2.27 - Mudança na taxa de abrasão de uma borracha natural submetida a ambiente em nitrogênio e em ar, sendo que em $\circ$ não há antioxidante e em $\diamond$ há 2 partes do antioxidante Nonox ZA¹⁵. Traduzido de SCHALLAMACH (1968 B).

2.4.4.2. Processo de fratura

Como apresentado na Figura 2.23, um dos processos de abrasão da borracha é a fratura por rasgamento (“*tearing*”). Neste processo há o surgimento das ondas de Schallamach, onde os cavacos são produzidos em duas escalas, como já apresentado no Item 2.4.3, uma menor que varia de 1 a 5 μm e outra que vai até centenas de micrometros¹⁶. Segundo GENT e PULFORD (1983), os cavacos menores não alteram sua dimensão com o aumento da força de atrito, já os maiores aumentam conforme se aumenta a força (ver Figura 2.28). Os cavacos de maior dimensão devem se referir a retirada do cume, enquanto que o menor deve ser devido à abertura e fragilização do material na base destes cumes.

¹⁵ 4 - (isopropil-amino difenilamina).

¹⁶ MUHR e ROBERTS (1992), além de GENT (2006), também citam este mesmo tamanho de cavaco.

Figura 2.28 - Gráfico do tamanho dos cavacos de uma borracha de butadieno sem carga pela força de atrito, onde ○ representa os cavacos de menor escala e ● os de maior. Traduzido de GENT e PULFORD (1983).

GENT e PULFORD (1983) também mencionam no seu trabalho que há duas possíveis causas que promovem o processo de fratura. A primeira devido ao efeito acumulativo no carregamento repetitivo, no qual os autores relacionam este efeito ao processo de fadiga mecânica. Esta causa foi levantada primeiramente no trabalho de CHAMP; SOUTHERN e THOMAS¹⁷ (1974 apud GENT e PULFORD, 1983) e THOMAS (1974). A segunda causa se refere à fratura direta do material através da aplicação única de tensão.

Autores como SCHALLAMACH (1968 A), GROSCH e SCHALLAMACH (1970) e MUHR e ROBERTS (1992) fazem distinção sobre o mecanismo de falha numa determinada borracha de acordo com o tipo de abrasivo:

- Abrasivo mais pontudo (“*sharp abrasion*”) → falha¹⁸ por tração;
- Abrasivo menos pontudo (“*blunt abrasion*”) → falha por fadiga.

Apesar de se separar o abrasivo em dois tipos, a fronteira que divide estes em pontudos ou sem ponta, não é apresentada, visto que uma lâmina abrasiva é considerada, segundo MUHR e ROBERTS (1992), um objeto que se comporta mais como um abrasivo menos pontudo.

¹⁷ CHAMP, D. H; SOUTHERN, E.; THOMAS, A. G.. Fracture mechanics applied to rubber abrasion. **American Chemical Society. Division of Organic Coatings and Plastics Chemistry**, vol.34, n. 5, p. 237-243, 1974.

¹⁸ Entenda-se por falha o modo no qual há o rompimento na ordem de microns do material quando este sofre abrasão e que dão início à formação de cavacos.

2.4.4.2.1. Falha por tração

Inicialmente, deixa-se claro que não se conhece a origem nem como se propaga a falha sobre tração. GENT¹⁹ (1989 apud MUHR e ROBERTS, 1992) suspeita que a origem seja devido a concentradores de tensões assim como impurezas ou lacunas dentro da borracha.

Apesar destes fatos, alguns autores evidenciam a existência e a importância deste tipo de falha. Por exemplo, GENT e PULFORD (1983) mostraram que ao adicionar carga negra em uma borracha, esta não aumenta significativamente a sua resistência à fadiga mecânica, mas diminui a taxa de abrasão, ou seja, há outro mecanismo além da fadiga que conduz o material a falhar, e este mecanismo é ocasionado pela tensão de ruptura.

Imagem	Partes de MPC	Força normal [gf]	Velocidade [cm/s]	Aumento da imagem
(a)	20	50	3,28	28 X
(b)	20	50	3,28	28 X
(c)	45	80	0,59	35 X
(d)	50	80	0,59	38 X

Figura 2.29 - Visualização das superfícies de diferentes borrachas vulcanizada com diferentes quantidades de negro de fumo (MPC), abrasadas por uma agulha que desliza a determinada velocidade relativa e exerce determinada força normal. Observa-se que em (a) e (b), tem-se as mesmas condições, mas a resposta de abrasão foi diferente. SCHALLAMACH (1952 B).

Talvez o trabalho mais significativo nesta área seja o de SCHALLAMACH (1952 B), onde ele descreve o comportamento da borracha quando uma agulha arranha a superfície de borracha em uma única passagem. Nota-se através da Figura 2.29 que houve falha do

¹⁹ GENT, A. N. A hypothetical mechanism for rubber abrasion. **Rubber Chemistry and Technology**, vol. 62, n. 4, p. 750-756, 1989.

material e como a passagem da agulha foi única, não se pode atribuir a causa de falha à fadiga.

2.4.4.2.2. Falha por fadiga

Acredita-se que o processo de crescimento de trinca por fadiga ocorre na raiz da “língua”²⁰ do padrão de abrasão, região Q da Figura 2.30, seguindo um determinado ângulo θ com a superfície para dentro da borracha até certo limite no qual, UCHIYAMA e ISHIRO (1992) creem que a propagação da trinca suba de tal maneira a destacar esta “língua”, formando um cavaco de escala maior, Figura 2.31.

Figura 2.30 - Representação de um cume da onda do padrão de abrasão, demonstrando a direção do crescimento da trinca que forma com a superfície um ângulo θ . Traduzido de MUHR e ROBERTS (1992).

Figura 2.31 - Modelo de propagação da trinca por fadiga. (a) propagação da trinca em sentido unidirecional, formando um ângulo θ com a horizontal, e em (b) há a mudança de sentido de propagação no qual futuramente provocará o destacamento do cume formando um novo cavado. UCHIYAMA e ISHIRO (1992).

²⁰ Alguns autores denominam o cume de língua.

Através da analogia com o metal e com as teorias de atrito de Muhr²¹, pode-se concluir que na região Q, da Figura 2.31, há a formação de um campo de tração, formada através da aderência do abrasivo na “língua”, que ao passar repetidas vezes diminui a resistência da borracha nesta região Q, dando desta forma a possibilidade da trinca propagar-se até ocorrer à falha.

Há evidências que comprovam a propagação de trinca por fadiga. UCHIYAMA e ISHINO (1992) observaram a existência de estrias entre as ondas do padrão de abrasão, Figura 2.32, o que evidencia a existência de um processo intermitente, só que o espaçamento entre estas estrias não são constantes, o que pode indicar uma velocidade de propagação da abertura da trinca maiores em certas posições que em outras.

Figura 2.32 - Estrias que aparecem entre as ondas do padrão de abrasão. Traduzido de UCHIYAMA e ISHINO (1992).

²¹ Para o cálculo da força de atrito, MUHR leva em consideração a adesão e histerese.

2.4.4.3. Formação do padrão de abrasão

Neste item será apresentado como a borracha desenvolve o padrão de ondas quando submetido à abrasão, segundo os trabalhos na área: USHIYAMA e ISHINO (1992), FUKAHORI e YAMAZAKI (1994 A, B; 1995) e FUKAHORI; LIANG e BUSFIELD (2008).

O primeiro tópico a ser registrado é a importância do fenômeno de “*stick-slip*” produzido pelo atrito, conforme apresentados por FUKAHORI e YAMAZAKI (1994 A, B; 1995). Neste fenômeno, há um intervalo no qual o abrasivo adere à superfície da borracha, que é denominado de “*stick*”, e outro no qual o abrasivo desliza na borracha, denominado de “*slip*”. Este processo é intermitente e intercalado e está apresentado na Figura 2.33.

Figura 2.33 - Representação do movimento de “*stick-slip*” na borracha, onde em (a) há o deslizamento “*slip*” do abrasivo na superfície de borracha, em (b) a deformação da borracha durante o fenômeno de “*stick*” e em (c) há a demonstração da área S de deformação da borracha durante o fenômeno de “*stick*”. Traduzido e adaptado de FUKAHORI e YAMAZAKI (1995).

Em (a), há a ocorrência de “*slip*”, no qual o abrasivo sai de um ponto A para um ponto B, sem a deformação do material. Em (b), há a aderência do abrasivo na borracha (“*stick*”), causando uma deformação na borracha. FUKAHORI e YAMAZAKI (1995) definem a mudança do “*stick*” para o “*slip*”, quando a força elástica, que é crescente, se iguala a força de atrito e então o abrasivo desliza.

Figura 2.34 - Resposta dos experimentos de Fukahori e Yamazaki para o deslocamento de uma lâmina em borracha natural com velocidade de deslocamento de 20 mm/s. (a) e (b) com peso normal de 34 N e (c) e (d) com peso normal de 38 N. Traduzido de FUKAHORI e YAMAZAKI (1994 A).

Além disso, FUKAHORI e YAMAZAKI (1994 A e B) notaram a presença de duas frequências importantes no processo, uma associada ao processo de “*stick-slip*” de baixa frequência (10 – 20 Hz) e outra de alta frequência (500 – 10.000 Hz) associado ao “*slip*”, Figura 2.34. Estas duas frequências são muito importantes para o entendimento do processo de formação e propagação de ondas segundo estes autores.

Visto o fenômeno de “*stick-slip*” e as duas frequências durante o processo, para se entender o fenômeno, pode-se separar o processo de formação das ondas de Schallamach em iniciação e propagação que serão apresentados a seguir.

2.4.4.3.1. Iniciação

FUKAHORI e YAMAZAKI (1994 A e B) atribuem à microvibração, durante a ocorrência de “*slip*”, pela abertura de microtrincas superficiais, onde se iniciam as ondas de Schallamach. Esta microvibração apresenta certa frequência, conforme visto anteriormente, que estes autores associaram com a frequência natural da borracha²².

Esta abertura da microtrinca ocorre quando a lâmina adere (termo utilizado pelos autores) à superfície na fase de “*slip*”, e

a força de atrito gerada, através de uma velocidade de deslizamento relativamente alta, que excita um grande campo de concentração, no cume de uma pequena área de contato, que produz a primeira microabertura de trinca na superfície da borracha. Depois da separação entre superfícies, as superfícies novamente aderem e uma segunda microabertura é produzida a uma distância d_0 da primeira (FUKAHORI e YAMAZAKI, 1994 A),

mostrada na Figura 2.35. Esta distância pode ser calculada aproximadamente através da Equação [2.7].

Figura 2.35 - Reprodução esquemática da distância d_0 entre trincas dada na fase inicial de desgaste, em (a) há a formação da primeira trinca e em (b) da segunda trinca espaçada de d_0 da primeira. FUKAHORI e YAMAZAKI (1994 A).

²² “[...] the frequency of the microvibration generated by stick-slip motion agrees with the intrinsic natural frequency of rubber, separately measured by the natural drop of the weight on the surface of the rubber specimen used for the measurement of frictional sliding, being fixed to the apparatus” FUKAHORI e YAMAZAKI (1994, A).

$$d_o = \frac{\text{velocidade}}{\text{frequência natural da borracha}} \quad [2.7]$$

Apesar da Figura 2.35 representar bem a distância d_o , esta passa uma ideia equivocada da posição relativa entre a abertura da microtrinca e o abrasivo, porque, como FUKAHORI; LIANG e BUSFIELD (2008) verificaram e demonstraram, a abertura da microtrinca se inicia na parte frontal do abrasivo e não na parte posterior como mostra a Figura 2.35. Além disso, o ângulo inicial desta abertura é de aproximadamente $40 \pm 10^\circ$ com a superfície, como pode ser visualizado na Figura 2.36.

Figura 2.36 - Desenho esquemático demonstrando o ângulo de 50° de abertura da trinca com a superfície e as forças atuantes na borracha, sendo que o abrasivo está se deslocando para a direita. FUKAHORI; LIANG e BUSFIELD (2008).

Devido a este fato, FUKAHORI; LIANG e BUSFIELD (2008) também puderam confirmar que a força de atrito é quase nula por meio computacional utilizando elementos finitos. Eles observaram (Figura 2.37), que se o coeficiente de atrito fosse $\mu \cong 0,20$, o ângulo de abertura de trinca seria maior que 90° , o que não é verdade, como foi visto, mas por outro lado, se $\mu \cong 0$, este ângulo estaria dentro do previsto.

Figura 2.37 - Imagens produzidas por meio computacional utilizando elementos finitos de um abrasivo deslizando sobre uma superfície plana de borracha, sendo que os contornos demonstram o mesmo nível de tração, se linha contínua, e de compressão, se linha pontilhada. (a) coeficiente de atrito igual a 0,5 e (b) coeficiente de atrito nulo. FUKAHORI; LIANG e BUSFIELD (2008).

Apesar de μ ser próximo de zero, este não pode ser nulo, pois caso contrário não haveria adesão, e por consequência, não haveria esforço de tração suficiente para se chegar ao limite de resistência do material. Uma possibilidade de haver coeficiente de atrito próximo à zero, é que a aderência ocorra apenas em alguns dos cumes da microestrutura e não em todos, como mostra a Figura 2.38.

Figura 2.38 - Esquema de aderência da microestrutura da borracha durante a fase de “slip”, onde apenas o segundo cume da microestrutura da borracha apresenta aderência ($\mu \neq 0$) ao substrato. FUKAHORI; LIANG e BUSFIELD (2008).

2.4.4.3.2. Propagação

Após a fase de formação da microtrinca, há a fase de propagação, no qual a força motriz é a força de atrito gerada principalmente na fase de “stick” do fenômeno de “stick-slip”, que “*comprime as microtrincas e também aumenta a área de superfície abrindo e*

propagando as microtrincas no cume da área de contato” (FUKAHORI e YAMAZAKI, 1994 A).

Percebe-se pela Figura 2.36 e pela Figura 2.39, que o ângulo de propagação da microtrinca diminui com o avanço do processo de abrasão chegando a aproximadamente 20°.

Figura 2.39 - Imagem produzida em elementos finitos demonstrando a diminuição do ângulo de propagação de trinca conforme se o processo de abrasão avança. FUKAHORI; LIANG e BUSFIELD (2008).

A explicação para esta diminuição do ângulo está na tensão devido à força horizontal aplicada na borracha σ_2 (Figura 2.36), como esta é maior do que a força de resistência ao movimento, há a mudança no sentido de propagação da trinca.

As diversas pequenas trincas propagadas se coalescem na direção transversal ao deslocamento do abrasivo e se tornam trincas maiores em profundidade e espaçamento. Com esta junção a distância entre as trincas sucessivas na borracha se torna cada vez maior até um limite D_0 dado pela Equação [2.8], que depende da velocidade de deslizamento do abrasivo e da frequência do fenômeno de “*stick-slip*” (Figura 2.34).

$$D_0 = \frac{\text{velocidade}}{\text{frequência do fenômeno de "stick - slip"}} \quad [2.8]$$

Se as trincas coalescem e produzem um espaçamento acima deste limite, na próxima passagem do abrasivo haverá a formação de outra trinca neste espaçamento. Como comprovação deste tamanho limite, na Figura 2.40 pode-se notar que, depois de certa

quantidade de ciclos, a taxa de volume desgastado se mantém constante para uma determinada velocidade constante.

Figura 2.40 - Gráfico da taxa de perda de abrasão pelo número de vezes que a lâmina abrasiva passa na superfície de borracha natural para uma velocidade constante. Traduzido de FUKAHORI; YAMAZAKI (1994 A).

Observa-se que quando a borracha está no campo plenamente desenvolvido, quando a taxa de desgaste se mantém constante ao longo dos ciclos de abrasão, tanto o espaçamento entre ondas quanto o ângulo de propagação revelam a severidade da abrasão. Quanto maiores estes valores, maior será a taxa de abrasão.

Apesar da taxa de abrasão desenvolvida ser constante, as ondas de abrasão deslocam-se continuamente, como primeiramente observado por SCHALLAMACH (1952 A). Conforme a abrasão se avança, os cumes do padrão de abrasão são arrancados, formando os macros cavacos como já visto, dando então a falsa impressão de deslocamento das ondas, como pode ser visto na Figura 2.41. Além disto, pode-se perceber que a superfície da borracha também diminui sua altura.

Figura 2.41 - Esquema de deslocamento das ondas de Schallamach, onde a superfície pontilhada representa a nova superfície criada após a retirada de material. Traduzido de USHIYAMA e ISHINO (1992).

Assim como o espaçamento entre ondas e o ângulo de propagação, o deslocamento das ondas também revela a severidade da abrasão como pode ser visto na Figura 2.42.

Assim, outro modo de se medir o nível de abrasão é através da taxa de crescimento de trinca por ciclo (dc/dn), calculada conforme a Equação [2.9] e a Equação [2.10] propostas por LIANG et al (2009).

$$dc/dn = \frac{dr/dn}{\sin\theta} \quad [2.9]$$

$$dc/dn = \frac{dp/dn}{\cos\theta} \quad [2.10]$$

Onde dr/dn é a taxa de decrescimento da altura da borracha, θ é o ângulo de propagação da trinca e dp/dn é a taxa de deslocamento das ondas, Figura 2.42.

Figura 2.42 - Gráfico da taxa de desgaste em relação ao deslocamento das ondas de Schallamach. Traduzido de USHIYAMA e ISHINO (1992).

Figura 2.43 - Figura esquemática para cálculo da taxa de crescimento de trinca. USHIYAMA e ISHINO (1992).

Conhecendo o mecanismo de abrasão, falta entender porque as ondas de Schallamach aparecem nas borrachas e não em outros materiais. Conforme FUKAHORI e YAMAZAKI (1995), isto ocorre porque a borracha possui alto coeficiente de atrito (μ) e baixo módulo

de elasticidade (E), ou seja, alto valor de μ/E , que é um dos parâmetros para se determinar o grau de deformação da superfície (ϵ^*) durante a fase de “stick” (Figura 2.33). A Equação [2.11], que por sua vez está relacionado com a taxa de crescimento de trinca por ciclo (dc/dn) e conseqüentemente em relação a taxa de perda por abrasão ($\dot{A}$), Equação [2.12].

$$\epsilon^* = \frac{\mu}{E} \cdot \frac{W}{S} \quad [2.11]$$

Onde W é a força normal e S é a área deformada, Figura 2.33.

$$\dot{A} = \frac{dc(\epsilon^*)}{dn} \quad [2.12]$$

Observa-se que ϵ^* é função de dc/dn e do material (Figura 2.44). Assim, nota-se por esta Figura que quanto maior a deformação, maior é a taxa de crescimento de trinca por ciclo, ou seja, maior é a taxa de perda por abrasão.

Figura 2.44 - Gráficos demonstrando que quanto maior a deformação, maior será a taxa de crescimento de trinca por ciclo para diversos materiais. Traduzido de FUKAHORI e YAMAZAKI (1995).

2.5. Variáveis que influenciam a abrasão da borracha

Como mostrado nos itens 2.4.3 e 2.4.4, o grau de abrasão da borracha varia de acordo com o sistema no qual esta é submetida. Como são muitas variáveis que alteram a grau de abrasão, neste trabalho serão estudadas apenas três variáveis julgadas relevantes, isto é, a *tangente delta* da borracha, o envelhecimento térmico e a força normal aplicada.

Cabe mencionar que inicialmente, no presente trabalho de Mestrado, previa-se o estudo da variável velocidade; todavia dentro da faixa de velocidade do equipamento de ensaio, não foi detectada diferenças nos valores de abrasão e, portanto, optou-se por não variar o nível de velocidade (ver Apêndice D). Apesar, deste fato, devido ao grau de relevância sobre a influência da velocidade na abrasão, resolveu-se manter a revisão bibliográfica acerca deste tema de modo a agregar informações.

Nos itens a seguir serão apresentados alguns dos trabalhos já realizados sobre o tema, ou os que possam ser associados ao tema. Deixa-se claro, que ao longo dos próximos itens 2.5.1, 2.5.2, 2.5.3 e 2.5.4, pode-se observar claramente a ausência de estudos bibliográficos que relacionem a interação entre os fatores estudados e a abrasão.

2.5.1. Força

Um dos fatores mais estudados é a influência da força normal no desgaste abrasivo. Vários pesquisadores apresentaram contribuições importantes para a sua compreensão, começando por SCHALLAMACH (1954, 1957/58, 1968 A) passando por GROSCH e SCHALLAMACH (1970), GENT e PULFORD (1983), MUHR e ROBERTS (1992) e FUKAHORI et al (1995, 2008, 2010).

Todos estes autores chegaram à conclusão de que com o aumento da força normal, o grau de abrasão aumenta numa relação que pode ser representada pela equação que é totalmente empírica:

$$\dot{A} = \alpha \cdot w^\varphi \quad [2.13]$$

Onde $\dot{A}$ representa a taxa de abrasão, W a força normal aplicada ou a pressão e α e φ constantes que depende do corpo e contra corpo. A representação de W depende do modelo utilizado por cada autor e artigo.

Como exemplo de um modelo, o proposto por GROSCH e SCHALLAMACH (1970) para a abrasão, está representado na Equação [2.14].

$$h = \zeta \cdot P^n \quad [2.14]$$

Onde h é o volume de material perdido por unidade de área de contato e unidade de distância, P é a pressão normal e ζ e n são constantes que dependem do corpo e contra corpo.

A Tabela 2.9. apresenta estes valores para a borracha em contato com rebolo, piso de concreto e dois tipos de pavimento de rodovias.

Tabela 2.9 - Valores de ζ e n para a Equação [2.14]. GROSCH e SCHALLAMACH (1970).

	Rebolo de óxido de alumínio com tamanho de grão médio (36)	Piso de concreto	Estrada de concreto	Asfalto
	n			
NR ²³	1,37	1,40	1,31	1,57
SBR	1,45	1,52	1,57	1,96
BR	1,21	1,30	2,23	2,25
ABR	1,51	1,53	1,88	1,90
	$\zeta[(\text{cm/km}).(\text{kg. cm}^{-2})^{-n}]$			
NR	0,62	0,080	0,108	0,110
SBR	0,45	0,160	0,092	0,153
BR	0,10	0,037	0,034	0,022
ABR	0,20	0,103	0,110	0,151

²³ NR - borracha natural; SBR – borracha de butadieno estireno; BR - borracha de polibutadieno e ABR – borracha de acrilato-butadieno.

Entre estes artigos, há dois (SCHALLAMACH (1968 A) e MUHR e ROBERTS (1992)) que separam a equação em dois tipos, um no qual o abrasivo é agressivo, mais pontudo (*“sharp abrader”*), e outro que é mais “suave” (*“blunt abrader”*), por acreditarem que o mecanismo de abrasão são diferentes, Item 2.4.4.2. Todavia, as equações são representadas em sua essência pela mesma Equação [2.13] utilizando pressão em vez de força e os valores de φ são distintos para estes dois tipos de abrasivos: pontudos $\varphi = 1$ e “suaves” o valor de φ depende do corpo e contra corpo.

Observa-se que, como já mencionado no Item 2.4.4.2, não há uma definição clara e numérica para distinguir estes dois tipos de abrasivos nos dois artigos citados. MUHR e ROBERTS (1992) comentam que uma lâmina de barbear se comporta como um abrasivo “suave” em vez de pontudo, ao contrário do que a intuição poderia prever.

Poderia talvez a distinção entre abrasão por abrasivo pontudo e suave ser definido pela área de contato ou pela pressão de contato. Deste modo, seria melhor avaliar o grau de abrasão segundo a pressão. Todavia, há uma dificuldade no cálculo da pressão causada pela dificuldade para determinar a área real²⁴ de contato num contato não esférico e com velocidade relativa, que será o caso do presente estudo, visto que aparentemente a área real de contato muda durante o deslizamento dependendo da velocidade, do tempo, da força e do material, como mostradas nas Figura 2.45, Figura 2.46 e Figura 2.47.

Figura 2.45 - (a) Superfície de contato de um hemisfério de borracha natural (19 mm) numa superfície de perspex, $v=0,23$ cm/s e (b) Superfície de contato de um hemisfério de uma lente de vidro (25 mm) numa superfície de borracha natural, $v=0,043$ cm/s. Traduzido de SCHALLAMACH (1970).

²⁴ Para saber mais sobre área de contato esférico em corpos estacionários veja a dissertação de GIMENEZ, R. L. **Sólidos viscoelásticos. Área de hemiesferas de borracha contra uma superfície de vidro**. 2010, 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Figura 2.46 - Área de contato entre uma superfície hemisférica de vidro de $R=2\text{ mm}$ que desliza em um plano de poliuretano com força normal de 20 mN e velocidade de $20\text{ }\mu\text{m/s}$, demonstrando as “waves of detachment”. BARQUINS (1993).

Figura 2.47 - Área de contato de um hemisfério de vidro com um plano de polidimetilsiloxano em diferentes tempos com diferentes velocidades de deslocamento e força normal. O comprimento de um lado das imagens é de $1,0\text{ mm}$. MAEGAWA e NAKANO (2009).

Como a área real de contato é muito difícil de calcular, chega-se a conclusão que, para o cálculo de abrasão segundo a variável força/pressão, deve-se tomar o cuidado de manter a mesma área estacionária aparente de contato e trabalhar com a força, ou com a pressão, utilizando a área aparente, a fim de se minimizar erros.

Outro ponto a ser discutido é a relação entre a força normal e a força de atrito, já que autores como SCHALLAMACH (1957/58), MUHR e ROBERTS (1992) entre outros dão à força de atrito a responsabilidade pelo desgaste abrasivo:

- “Abrasão da borracha deve-se à falha mecânica produzido sob tensão trativa de atrito pelas asperezas da pista” SCHALLAMACH (1957/58).
- “(...) a força de atrito em vez da força de corte é a principal responsável pela abrasão” MUHR e ROBERTS (1992).

Todavia, deve-se tomar cuidado ao estudar a analogia entre força de atrito e força normal em relação à abrasão, visto que as leis clássicas de atrito não serem válidas para as borrachas²⁵ (VIEIRA, 2014), e, portanto, a relação linear entre estas duas forças não é totalmente válida. Entretanto, fazendo experimentos que meçam diretamente o esforço de atrito, podem-se fazer medições que relacionem a força de atrito com a abrasão, como na Figura 2.48. Observa-se que nos casos apresentados nesta Figura, no intervalo estudado, a relação entre força de atrito e taxa de desgaste abrasivo é linear, como no caso estudado para a relação entre força normal (ou pressão) e abrasão para abrasivos pontudos.

Figura 2.48 - Taxas de desgaste pela força de atrito de diversos materiais: (A) NR sem carga; (B) SBR sem carga; (H) PB sem carga; (F) PB com negro de fumo. GENT e PULFORD (1983).

Vale destacar que SCHALLAMACH (1970) descobriu que o valor de coeficiente de atrito de uma superfície hemisférica de borracha deslizando numa superfície rígida não é o

²⁵ O coeficiente de atrito em borrachas sofre influência da área real de contato, temperatura, da natureza entre corpos, velocidade, entre outros fatores.

mesmo encontrado para o deslizamento de um hemisfério do mesmo material duro numa superfície plana de borracha.

Outra relação importante entre força normal e abrasão é o aumento do espaçamento do padrão de abrasão com a força normal, como visto no Item 2.4.3, que quanto maior a abrasão, maior é o espaçamento. Conforme SCHALLAMACH (1952 A), “o espaçamento médio entre cumes aumenta com a força normal” e FUKAHORI e YAMAZAKI (1995) “o espaçamento do padrão de abrasão depende fortemente da força normal, isto é, quanto mais pesado o peso maior será o espaçamento”, como pode ser observado nas Figura 2.49 e Figura 2.50. Além disso, FUKAHORI; LIANG e BUSFIELD (2008) verificaram que quanto maior a força normal, maior é o ângulo do padrão de abrasão, Figura 2.51.

Figura 2.49 - Gráfico do aumento do espaçamento padrão de acordo com a força aplicada, para forças de 10 N, 30 N, 50 N e 80 N. As linhas contínuas demonstram o desenvolvimento do início da abrasão até chegar em regime, onde a taxa de desgaste é constante, representada na figura por linha pontilhada. Traduzido de FUKAHORI e YAMAZAKI (1995).

Figura 2.50 - Imagens do padrão de abrasão com diferentes pressões e diferentes granulometrias de abrasivos. (a) abrasivos de 0,13 mm de diâmetro e pressão normal de 0,53 kg/cm², (b) abrasivo de 0,13 mm e pressão normal de 1,84 kg/cm², (c) abrasivo de 0,63 mm e pressão de 0,53 kg/cm² e (d) abrasivo de 0,63 mm e pressão de 1,84 kg/cm². SCHALLAMACH (1954).

Figura 2.51 - (a) ângulo de abrasão de 20° de uma borracha com abrasão desenvolvida (estável) com força aplicada de 20N e com uma seta indicando a direção de deslizamento do abrasivo; (b) gráfico do ângulo de abrasão contra a força normal para o início do processo de abrasão segundo dados experimentais, obtidos através de elementos finitos e para o processo já estável segundo dados experimentais. Traduzido de FUKAHORI; LIANG e BUSFIELD (2008).

Até o momento foram comentados alguns trabalhos que levavam em conta a importância da força na abrasão. Entretanto, em nenhum momento houve a menção se o regime de abrasão estava desenvolvido (ou seja, com taxa de abrasão constante) e se havia o fenômeno de “*smearing*”.

Observa-se através da Figura 2.52 e da Figura 2.53, que durante todo o processo de desgaste, tanto com o regime de desgaste desenvolvido ou não, quanto maior a força normal, maior é a abrasão.

Figura 2.52 - Gráfico da taxa de perda por abrasão de um NR como função do número de passagens do abrasivo de acordo com a força normal aplicada. Traduzido de FUKAHORI e YAMAZAKI (1995).

Figura 2.53 - Gráficos da taxa de perda por abrasão como função do número de ciclo de acordo com a força normal aplicada: (a) SBR sem carga; (b) SBR com 25 phr de carga negra. Traduzido de FUKAHORI e YAMAZAKI (1995).

Para o regime de “*smearing*”, onde ocorre decomposição e formação de uma camada oleosa na superfície da borracha, o desgaste abrasivo diminui abruptamente, Figura 2.24. Lembrando que este fenômeno ocorre para baixos valores de força, Item 2.4.4.

Para finalizar e demonstrar a real importância no estudo do campo de forças, MUHR e ROBERTS (1992) afirmam que “*as teorias da abrasão necessitam de detalhes da tensão local, que juntamente com as propriedades mecânicas da borracha podem permitir prever a taxa de abrasão*”.

2.5.2. Velocidade²⁶

A influência da velocidade e da temperatura no desgaste da borracha são fatores muito estudados. Todavia, a grande maioria das informações é em relação ao comportamento da borracha no atrito e não ao desgaste. Talvez até por isto os resultados até o presente não chegaram a uma conclusão definitiva.

Analisando o resultado de GREENSMITH²⁷ (apud SCHALLAMACH, 1957/58) isoladamente (Figura 2.54), pode-se observar que quanto maior a velocidade maior será a sua resistência à abrasão, ou seja, menor a sua taxa de abrasão.

Figura 2.54 - Gráfico da resistência à tração (r. t.) pela taxa de alongação – estrelas – e da resistência à abrasão (r. a.) pela velocidade – pontos vazados. Traduzido e adaptado de GREENSMITH²⁸ (não publicado apud SCHALLAMACH, 1957/58).

Entretanto, GROSCH e SCHALLAMACH (1966) demonstraram através da Figura 2.55 que a observação anterior não reproduz a realidade global das borrachas. Assim, é de se pensar que o comportamento da abrasão em relação à velocidade não é monotônica.

²⁶ Como já mencionado no início do Item 2.5, este Item vem apenas para agregar conhecimento, uma vez que depois de alguns ensaios, foi verificado que para o range de velocidades (máximo de 196 rpm) disponíveis não era possível detectar mudanças na taxa de abrasão.

²⁷ GREENSMITH, H. W., trabalho não publicado.

²⁸ GREENSMITH, H. W., trabalho não publicado.

Além destes dois trabalhos, não foram encontrados outros trabalhos, à exceção da **Figura 2.58** que mostra com mais detalhes a relação entre abrasão e velocidade explicada mais a frente.

Figura 2.55 - Gráfico do coeficiente de abrasão pela velocidade de uma borracha SBR com 50 phr de HAF²⁹ e de uma borracha NR crua em diferentes temperaturas. GROSCH e SCHALLAMACH (1966).

Conforme mencionado anteriormente, o efeito da velocidade e da temperatura é mais estudado em relação ao atrito, devido principalmente à contribuição de GROSCH (1963) que estudou a relação do coeficiente de atrito em diferentes temperaturas e velocidades e observou que havia uma relação de equivalência entre a temperatura e velocidade através da transformada de WILLIAMS; LANDEL e FERRY (1955) – Equação [2.15]^{30,31}. Deste modo, GROSCH (1963) chegou numa única curva denominada de “*master curve*”, ou, em português, curva mestre, (Figura 2.56) que é frequentemente utilizada pelos fabricantes de pneus.

$$\log_{10} a_T = \frac{-8,86 * (T - T_s)}{101,6 + T - T_s} \quad [2.15]$$

Onde T_s é a temperatura de referência que é calculada conforme Equação [2.16]. Sendo T_g a temperatura de transição vítrea da borracha em questão. Observa-se que a unidade de temperatura utilizada nestas curvas é a temperatura absoluta dada em Kelvin.

²⁹ Tipo de negro de fumo.

³⁰ A Equação [2.15] apresentada é a mesma que a apresentada no documento original. Publicações posteriores como em GROSCH (1963) e SCHALLAMACH (1968 A) apresentam esta equação com valor de 101,5 no lugar de 101,6.

³¹ WILLIAMS; LANDEL e FERRY (1955) definem a Equação [2.15] como sendo representativa de mecanismo de relaxação para vários materiais pesquisados no intervalo de $-50 \text{ K} < T - T_s < +50 \text{ K}$, sendo que após este intervalo “diferentes sistemas demonstram propriedades específicas que não são mais dominadas pelo comportamento não específico associado ao super-refriamento e vitrificação”.

$$T_s = T_g + 50$$

[2.16]

Figura 2.56 - Gráfico da curva mestre para o coeficiente de atrito, demonstrando a equivalência entre temperatura e velocidade³² de NR. GROSCH (1963).

É importante observar que $\log_{10} a_T$ é inversamente proporcional à temperatura (Figura 2.57), implicando que no gráfico da “*master curve*” a velocidade cresce para a direita e a temperatura para esquerda, ou seja, a velocidade e a temperatura são inversamente proporcionais.

Figura 2.57 - Gráfico mostrando a relação inversa entre $\log_{10} a_T$ e temperatura. WILLIAMS; LANDEL e FERRY (1963).

Analisando a “*master curve*” e lembrando que deve existir uma relação entre a abrasão e a força de atrito, como já discutido no Item 2.5.1, deve então haver uma “*master curve*” para a abrasão também. GROSCH e SCHALLAMACH (1966) chegaram então ao resultado apresentado na Figura 2.58.

³² Observa-se que o abscissa do gráfico é $\log_{10}(a_T \cdot V)$, ou seja, a velocidade também é logarítmica com unidade de cm/s.

Figura 2.58 - “Master curve” para o coeficiente de abrasão pelo coeficiente de atrito (abradatibilidade) para ABR e SBR e para o coeficiente de abrasão para a borracha butílica. GROSCH e SCHALLAMACH (1966).

Há três informações valiosas que podem ser obtidas através desta Figura:

- (a) A primeira é que o comportamento da “master curve” de abrasão não lembra nada a de atrito. Isto pode até indicar que o atrito não exerce um papel importante na abrasão, o que contraria o que foi levantado por SCHALLAMACH (1957/58) e MUHR e ROBERTS (1992) no Item 2.5.1, mas não se pode assegurar.
- (b) A segunda informação é que a relação entre abrasão e velocidade não deve ser monotônica para todos os casos, conforme já mencionado.
- (c) A terceira informação é que devido à mudança de comportamento, há indícios de que o mecanismo de abrasão pode ser mudado com a velocidade. Uma possibilidade de explicação é a mudança de área real, conforme visto no Item 2.5.1, que aparentemente diminui com o aumento da velocidade (Figura 2.47); outra possibilidade é a mudança nas propriedades de ruptura do material.

Todas estas questões não podem ser confirmadas, dado que foi encontrada apenas esta “master curve” para a abrasão e não foi encontrada nenhuma informação sobre este

tema que trate diretamente da velocidade e abrasão e suas causas. Mais do que isso, todos os resultados diretos da influência da velocidade na abrasão encontrados foram apresentados neste texto.

Entretanto, devido à relação de WILLIAMS; LANDEL e FERRY (1955) entre velocidade e temperatura ($\log(a_T \cdot V)$), pode-se analisar o efeito da velocidade indiretamente através da temperatura na abrasão, lembrando sempre que o efeito da velocidade é inverso ao da temperatura.

Observando a Figura 2.59 e a Figura 2.60, verifica-se que não há um padrão para o comportamento do coeficiente de abrasão para todas as borrachas. Verifica-se apenas para altas temperaturas, o que representa baixas velocidades, a abrasão é alta e que conforme diminui a temperatura, ou seja, aumenta a velocidade, a abrasão vai decaindo até certo ponto que dependendo da borracha há um determinado comportamento do coeficiente de abrasão, o que confirma a Figura 2.58.

Figura 2.59 - Curvas de coeficiente de atrito, coeficiente de abrasão e abradabilidade para SBR, ABR, Butil e NR isomerizado (50% trans) com velocidade de deslocamento constante de 1 cm/s. Traduzido de GROSCH e SCHALLAMACH (1966).

Figura 2.60 - Curvas de coeficiente de atrito, coeficiente de abrasão e abradabilidade para NR e cis- PB com velocidade de deslocamento constante de 1 cm/s. GROSCH e SCHALLAMACH (1966).

Encontraram-se outros resultados menos ricos de informações. SCHALLAMACH (1952 A) e GROSCH e SCHALLAMACH (1966) mostraram imagens de superfícies de borrachas desgastadas em diferentes temperaturas (Figura 2.61 e Figura 2.62), mas que infelizmente não permite obter conclusões. GENT e PULFORD (1983) apresentam resultados na forma de Tabela (Tabela 2.10) a influência da temperatura na abrasão de diversas borrachas sobre diferentes forças. Assim como os resultados obtidos por GROSCH e SCHALLAMACH (1966), o aumento da temperatura não significava o aumento ou diminuição da abrasão de uma maneira global.

Figura 2.61 - (a) Padrão de abrasão de uma borracha ("pure gum") abradada à 15,5°C; (b) cavaco de (a); (c) padrão de abrasão da superfície abradada à 44°C; (d) cavaco de (c). Aumento de 20x em todas as imagens. SCHALLAMACH (1952 A).

Tabela 2.10 - Medidas da taxa de desgaste em 25°C e 100°C de diversos materiais.
GENT e PULFORD (1983).

Borracha	Temperatura [°C]	F [kJ/m²]	$\dot{A}$ [nm/rev]	μ	Tipo de desgaste**
NR sem carga	25	0,4	60	1,40	I
	100	0,4	32	1,00	I
	25	0,6	150	1,44	I
	100	0,6	190	1,18	I
SBR sem carga	25	0,4	24	1,78	I
	100	0,4	68	1,62	I
	25	0,6	82	1,58	I
	100	0,6	195	1,37	I
SBR com carga	25	0,8	16	2,05	II
	100	0,8	32	1,35	II
	25	1,6	80	2,10	II
	100	1,6	240	1,50	II
TPPR com carga	25	0,8	16	1,80	I
	100	0,8	18	1,35	I
	25	1,6	44	2,0	I
	100	1,6	44	1,4	I
PB com carga	25	0,8	10	1,60	I
	25	1,6	62	1,50	I
NR com carga	25	1,6	22	1,65	II
Blenda de NR/PB com carga	25	0,8	40	1,80	III
	100	0,8	70	1,25	III
	25	1,6	210	1,80	III

** I denota partículas seca de cavaco; II denota formação de um revestimento oleoso; III denota rolos aderidos (“*adhering rolls*”)

Figura 2.62 - Superfícies de borracha butílica abradadas em diferentes temperaturas. Em 95°C houve mudança de direção de 90°. Aumento de 8x. GROSCH e SCHALLAMACH (1966).

2.5.3. Tangente delta

Além da influência da força normal, velocidade e temperatura no desgaste abrasivo, outra variável que é muito estudada é a variação do abrasivo. Variáveis como *tangente delta* e envelhecimento termomecânico da borracha, que será visto no Item 2.5.4, praticamente não são estudadas diretamente com a abrasão.

O estudo que talvez possa mais se aproximar do comportamento da borracha em diferentes valores de *tangente delta* em relação à abrasão é o de BULGIN; HUBBARD e WALTERS³³ (1962 apud SCHALLAMACH, 1968 A), que não trata de abrasão, mas de força de atrito e como visto no Item 2.5.1, esta força pode ter influência direta na abrasão, apesar do que foi discutido no Item 2.5.2.

³³ BULGIN, D.; HUBBARD, G. D.; WALTERS, M. J. **Road and laboratory studies of friction of elastomers**. Proceedings of the 4th Rubber Technology Conference (1962), London Pp. 173 -188.

Conforme estes autores, “a *tangente delta* depende da força de atrito de maneira muito parecida como a temperatura”³⁴, o que produziria uma relação semelhante ao da Figura 2.56, gráfico em forma de sino entre a *tangente delta* e $\log(a_T.V)$. Esta relação entre *tangente delta* e força de atrito é demonstrada na Figura 2.63, onde se observa que quanto maior a *tangente delta*, maior a força de atrito numa relação linear.

Figura 2.63 - Força de atrito pela *tangente delta*. Traduzido de BULGIN; HUBBARD e WALTERS (1962 apud SCHALLAMACH, 1968 A).

BULGIN; HUBBARD e WALTERS (1962 apud BHUSHAN 2013) ainda descrevem o coeficiente de atrito de adesão como sendo linearmente proporcional a *tangente delta*, como pode ser observado na Equação [2.17].

$$\mu_{adesão} = \frac{\pi}{2} * \left(\frac{A_r}{W} \right) * \tau_A * tg\delta \quad [2.17]$$

Onde A_r é a área “real” circular de contato, W é a força normal, τ_A é a força de cisalhamento média do contato seco e $tg\delta$ é a *tangente delta*.

Ademais, dados laboratoriais difundidos demonstram que o comportamento da *tangente delta* se assemelha ao do coeficiente de atrito quando se altera temperatura e velocidade, Figura 2.64 e Figura 2.56. Observa-se que ambas as figuras apresentam gráfico na forma de sino, o que ajuda na relação entre coeficiente de atrito e *tangente delta*.

³⁴ “Temperature dependence of friction was similar to that of loss tangent”.

Figura 2.64 - Gráfico da variação do módulo elástico e *tangente delta* em função da temperatura para um composto feito a base de SBR, sendo que a curva em vermelho mostra a variação de *tangente delta* e a em azul a variação do módulo elástico em função da temperatura. Traduzido de HIGGINS et al (2008).

Partindo desta relação entre *tangente delta* e coeficiente de atrito e fazendo uma composição entre as curvas das Figura 2.56 e Figura 2.58, representadas na Figura 2.65 (a) e Figura 2.65 (b) respectivamente³⁵, pode-se chegar a uma terceira curva, a Figura 2.65 (c) na qual representa a relação entre coeficiente de abrasão e *tangente delta*. Desta forma, pode-se chegar à conclusão que a relação entre *tangente delta* e abrasão não é linear, mas é importante ressaltar que esta conclusão não é definitiva, uma vez visto que a Figura 2.58 foi a única curva mestre encontrada na literatura para abrasão.

³⁵ Apesar desta composição está conceitualmente equivocada, pois a Figura 2.56 foi feita para NR e a Figura 2.58 para BR, sendo que o correto seria ter as duas curvas do mesmo composto, esta composição foi feita de modo a ilustrar o desenvolvimento do raciocínio. Além de que a curva mestre de atrito, Figura 2.56, apresenta o mesmo formato para diversas borrachas.

Figura 2.65 - Composição da curva (c) entre o coeficiente de abrasão e coeficiente de atrito ou *tangente delta* através da utilização da Figura 2.56 apresentada em (a) e da Figura 2.58 apresentada em (b). Ressalta-se que em (a) a borracha é NR e em (b) a borracha é BR, o certo seria os dois do mesmo composto, mas não foi encontrada a curva mestre de atrito para BR e esta composição foi feita de modo mais ilustrativo.

2.5.4. Envelhecimento termomecânico

Como adiantado anteriormente, o estudo do grau de influência do envelhecimento de uma borracha à abrasão praticamente é inexistente. Há o trabalho de mestrado de RODRIGUES (2010), que compila várias informações sobre o envelhecimento termomecânico da borracha, chegando a conclusão da melhor composição da borracha para atingir certas propriedades mecânicas, assim como resistência à laceração, resistência à tração e módulo de ruptura. Todavia, esse trabalho não cita qual é a diferença comportamental da borracha em relação ao desgaste, quando esta está envelhecida.

BARQUINS e COURTEL (1975) fizeram o estudo de uma superfície plana de borracha, sendo que metade dela não foi envelhecida (nova) e a outra metade envelhecida através de radiação ultravioleta, Figura 2.66. Eles chegaram à conclusão que a superfície irradiada se tornou um pouco mais rígida e um pouco menos adesiva; nota-se pela Figura que a superfície de contato irradiada apresentou mais ondas de destacamento que a não irradiada. Apesar destas conclusões, não foi citada nenhuma relação desta mudança de dureza e quantidade de ondas com a abrasão e nem foi realizado um ensaio de desgaste abrasivo nestas diferentes superfícies de borracha.

Figura 2.66 - Superfície de contato entre um hemisfério de vidro e um plano de borracha natural, sendo que o lado esquerdo foi irradiado e o direito não. BARQUINS; COURTEL (1975).

Observa-se que não foi encontrada na literatura uma indicação do efeito do envelhecimento termomecânico na abrasão. Todavia, é de se esperar que haja influência, uma vez que a dureza irá alterar as propriedades viscoelásticas da borracha, o que poderá influenciar a taxa abrasão.

Como previsão de qual superfície deve sofrer maior abrasão, há certa dualidade, pois de um lado a abrasão deve ser maior na superfície menos rígida, devido à diminuição dos “*crosslinks*”, e mais adesiva, por outro lado, MUHR e; ROBERTS (1992) observaram que as ondas de destacamento podem ser as precursoras do padrão de abrasão; se isto realmente for verdade, como há também a hipótese de que quanto maior for o padrão de abrasão maior será a taxa de abrasão, pode-se então inferir que a superfície que mais tem ondas de destacamento é a que sofrerá maior abrasão; o que implicaria que a superfície irradiada (envelhecida) sofrerá maior abrasão.

3. MATERIAIS

Os materiais ensaiados foram borrachas sintéticas de polibutadieno baixo cis vulcanizados de modo eficiente, ou seja, com quantidade de acelerante maior que de enxofre (conforme visto no Item 2.3.4). As composições foram selecionadas para obter borrachas com módulos de elasticidade (*tangente delta*) distintos, e estão apresentadas na Tabela 3.1 e algumas fórmulas estruturais dos compostos orgânicos estão presentes na Tabela 3.2.

Tabela 3.1 - Composição dos materiais com *tandel* alto e baixo. PIRELLI PNEUS (2013).

Materiais				
Componentes	Descrição	Densidade [g/cm ³]	<i>Tandel</i> baixo	<i>Tandel</i> alto
Elastômero base	polibutadieno baixo cis	0,91	100,00	100,00
Ativadores	ácido esteárico	0,85	1,50	1,50
Agente de processo	óxido de zinco	5,55	1,00	1,00
	sabão de zinco	1,07	2,00	2,00
Antiozonante	cera microcristalina	0,92	1,00	1,00
Antioxidante	6PPD	1,00	2,00	2,00
	TMQ	1,08	1,00	1,00
Carga negra	N234	1,80	55,00	55,00
Agente de processo	óleo naftênico	0,94	12,00	0,00
	resina cumarona-indeno	1,13	0,00	12,00
Acelerante	DPG	1,20	0,64	0,64
	CBS	1,30	2,10	2,10
Agente de vulcanização	enxofre	2,00	1,20	1,20
<i>Tandel</i> (40°C 10Hz 14,5% ± 5%)			0,213	0,260

Tabela 3.2 - Fórmula estrutural de algum dos componentes orgânicos.

Componentes orgânicos	Fórmula estrutural	
polibutadieno baixo cis ³⁶
	trans - 1,4	cis - 1,4

	vinilo - 1,2 isotático	vinilo - 1,2 sindiotático
ácido esteárico
6PPD
TMQ
óleo naftênico ³⁷
resina cumarona-indeno
DPG
CBS

³⁶ Estas são as possíveis configurações do polibutadieno, sendo que nos materiais ensaiados podem ser encontradas todas estas configurações dentro da cadeia polimérica, porém a quantidade da configuração cis é baixa, cerca de 37 a 40%. (RUBBERPEDIA, 2013).

³⁷ Fórmula estrutural fornecida pela Pirelli Pneus.

Os corpos de prova foram elaborados, vulcanizados e envelhecidos pela Pirelli Pneus, baseado em resultados de um ensaio de espectroscopia de infravermelho de uma amostra de borracha retirada de uma correia transportadora fornecida pela Companhia Vale do Rio Doce, que indicou tratar-se de um elastômero a base de polibutadieno, podendo conter o composto de isopreno.

Foram ensaiados dois materiais, como indicado na Tabela 3.1, basicamente com a mesma formulação, diferenciando apenas na adição da resina cumarona-indeno ou do óleo naftênico, a fim de se obter borrachas semelhantes, mas com diferentes valores de *tangente delta*, já que esta é uma das variáveis a ser estudada no comportamento quanto à abrasão da borracha.

O óleo naftênico é um líquido que atua de forma semelhante a um lubrificante e a resina cumarona-indeno é um sólido que gera muito calor devido ao atrito interno criado.

As amostras de um mesmo material foram fabricadas em um lote único de modo a se ter um controle maior das variabilidades, visto que como mencionado no Item 2.3.3, uma pequena alteração na fabricação da borracha pode produzir materiais com propriedades diferentes. O processo de fabricação para os dois materiais foram padronizados seguindo os seguintes passos:

- Mistura de todos os componentes a exceção do acelerante e do enxofre no Banbury, trabalhando com temperatura inicial de 40 ± 5 °C até atingir 140 °C;
- Mistura do produto do Banbury no cilindro aberto para a confecção final do empaste³⁸;
- Colocação do empaste, mais o enxofre e o acelerante no Banbury que deve iniciar com 50 ± 5 °C e terminar com temperatura de 100 °C;
- Mistura do produto resultante do Banbury no cilindro aberto para a formação final da massa³⁹. Nesta etapa, a massa é introduzida no cilindro 10 vezes e nestas passagens há a formação de manta e que é enrolada no seu próprio eixo formando um rolo, Figura 3.1 (a), que é reintroduzido no cilindro pelas suas pontas;
- Formação de um rolo, Figura 3.1 (b), na última passagem pelo cilindro;

³⁸ Empaste é o produto resultante da mistura dos componentes da borracha sem o acelerante e enxofre após a passagem no cilindro.

³⁹ Massa é o produto resultante da mistura final após adição do enxofre e acelerante.

Figura 3.1 – Processo de fabricação dos corpos de prova. (a) Formação do rolo de massa após a sua passagem no cilindro. (b) Rolo de massa ainda a ser vulcanizado. (c) Tarugos de aproximadamente 10 g prontos para serem colocados no molde para vulcanização. (d) Colocação dos tarugos de massa, que foram previamente banhados em leite de silicone, no molde pré-aquecido. (e) Retiragem da borracha do molde

- Secção do rolo em vários tarugos, Figura 3.1 (c), de massa de aproximadamente 10 g (40 mm por 15 mm de diâmetro) com o intuito de se chegar as dimensões

finais dos corpos de provas cilíndricos de $25 \pm 0,15$ mm de altura e diâmetro de $17,8 \pm 0,15$ mm;

- Banho de cada tarugo em leite de silicone e introdução no molde pré-aquecido para o envio dos corpos para a vulcanização, Figura 3.1 (d). O leite de silicone serve para facilitar a separação dos corpos de prova do molde e o molde pré-aquecido serve para facilitar na introdução dos tarugos no molde. Este molde é de aço inoxidável vazado por furos de 17,9 mm de diâmetro e altura de 25,4 mm com rebaixo nas bordas para conter o excesso de massa;
- Aquecimento e prensagem do molde com os tarugos em prensa hidráulica de laboratório com capacidade para aplicar uma pressão de 70 kgf/cm² para a vulcanização da borracha por tempo pré determinado no reômetro. No caso foi utilizado o t100⁴⁰, pois o processo não é reproduzido em escalas maiores. Antes de ir a prensa, o molde deve ser envolto por duas chapas de aço inoxidável;
- Retirada da borracha do molde, Figura 3.1 (e), e banho dos mesmos em um tanque de água circulante;
- Separação os corpos de prova da borracha do material em excesso.

Como informado, para a etapa de vulcanização, é preciso saber o tempo t100, para isto, retirou-se uma amostra da massa após passagem pelo cilindro, ou seja, antes de vulcanizar, para ser levantada a sua curva reométrica, cujos resultados são apresentados na Figura 3.2 e Tabela 3.3. Verifica-se que t100 ocorre após 5,80 minutos para a massa de baixo *tandel* e 3,61 minutos para o de *tandel* alto.

Figura 3.2 - Curva reométrica de amostras da borrachas com nível alto e baixo de *tangente delta*. PIRELLI PNEUS (2012).

⁴⁰ t100 representa o tempo no qual houve 100% de aumento do torque, ele valor é concebido através da curva reométrica, Item 2.3.1.3.

Tabela 3.3 - Informações da curva reométrica. PIRELLI PNEUS(2012).

Propriedade	<i>Tandel</i> baixo	<i>Tandel</i> alto
ML (170°C) [dN.m]	2,63	3,20
MH (170°C) [dN.m]	20,97	19,11
ts2 (170°C) [min]	1,30	1,13
t95 (170°C) [min]	3,41	2,35
t100 (170°C) [min]	5,80	3,85

As propriedades mecânicas finais dos materiais são apresentadas na Tabela 3.4. Observa-se que, para se evitar o envelhecimento natural da borracha, optou-se por manter as amostras refrigeradas até o momento de utilizá-las nos ensaios.

Tabela 3.4 - Propriedades dos materiais a serem ensaiados. PIRELLI PNEUS, 2013.

Propriedade	<i>Tandel</i> baixo		<i>Tandel</i> alto	
	Valor	Desv. Padrão	Valor	Desv. Padrão
<i>Tandel</i> (40°C 10Hz 14,5% ± 5%) ⁴¹	0,213	0,004	0,260	0,003
<i>Tandel</i> (70°C 10Hz 14,5% ± 5%)	0,182	0,001	0,244	0,003
Módulo elástico E' (40°C) [MPa]	6,66	0,12	7,59	0,05
Módulo elástico E' (70°C) [MPa]	5,67	0,05	6,24	0,09
Dureza (23°C) [IRHD] ⁴²	69,10	*	74,10	*
Dureza (70°C) [IRHD]	65,00	*	65,50	*
Densidade [g/cm ³]	1,078	*	1,095	*
Viscosidade (ML (1+4) a 100°C)	77,68	*	89,71	*
Resiliência (23°C) [%]	42,00	*	37,00	*
Resiliência (70°C) [%]	44,00	*	38,00	*

*valores medidos uma única vez.

⁴¹ Valor de *tandel* e módulo elástico são obtidos através de ensaios dinâmico-mecânicos no Eplexor com pré-deformação de 14,5% e com variação de altura de 5% em temperatura determinada e frequência de 10 Hz.

⁴² *International Rubber Hardness Degrees*

4. PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO

Com o objetivo de estudar o grau de influência de três variáveis (*tangente delta*, envelhecimento termomecânico e a força aplicada) no desgaste da borracha, foram planejados ensaios de abrasão seguindo o planejamento fatorial completo em dois níveis (DOE 2^k) aleatorizado, que, conforme BOX; HUNTER e HUNTER (1978), é capaz de indicar as tendências principais de cada termo individualmente e associados, visto que não se sabe, de antemão, quais as influências de cada variável.

Este planejamento é utilizado em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta, sem a preocupação em descrever muito rigorosamente essa possível influência. Observa-se que as variáveis neste tipo de planejamento não precisam ser necessariamente contínuas (quantitativas) podendo ser descontínuas (qualitativas).

Para saber o número de ensaios envolvidos, sem repetição, neste tipo de projeto, basta calcular 2^k , onde k é o número de variáveis que neste Trabalho serão três, e multiplicar pelo número de repetições Z , que aqui foi escolhido três, devido ao comportamento não linear da borracha, requerendo assim um total de 24 experimentos.

A resposta da influência das variáveis é obtida dentro de uma região de interesse que deve ser previamente definida, representada pela matriz de ensaios apresentada na Tabela 4.1, onde “-” representa o menor nível e “+” o maior nível.

Tabela 4.1 - Matriz de ensaios.

Variável	Nível	
	-	+
<i>Tangente delta</i>	0,213	0,260
Envelhecimento termomecânico	nova	velha
Força [N] ⁴³	15	70

⁴³ Para se chegar aos valores de estudo da força foram realizados vários ensaios preliminares, que serão mostrados no Item 6.2.5.2.

Lembrando que os ensaios devem ser realizados aleatoriamente de modo a se evitar influências de variáveis externas ao problema estudado.

Há ainda uma terceira matriz importante para verificar os efeitos de cada variável individual e associada e seu grau de significância para o estudo em questão. Esta matriz é denominada de matriz dos efeitos, apresentada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Matriz dos efeitos, onde AB é o efeito da interação entre a *tangente delta* e o envelhecimento termomecânico, AC entre a *tangente delta* e a força aplicada e assim por diante.

Fatores	Efeito	Erro padrão	t(16)	p
Média				
Fatores principais	Tandel (A)			
	Env. Term. (B)			
	Força (C)			
Interação de dois fatores	AB			
	AC			
	BC			
Interação de três fatores	ABC			

Os efeitos presentes na Tabela 4.3 são calculados de acordo com a Equação [4.6].

$$Efeito_{variável X} = \sum_{i=1}^{2^k} \frac{binário_{linha i}^{variável X} \cdot Média_{linha i}}{2^{k-1}} \quad [4.6]$$

Onde $binário_{linha i}^{variável X}$ representa o valor binário (1 ou -1) encontrado através da utilização da Tabela 4.2 pela intersecção da linha do ensaio e da coluna da variável X em questão e $Média_{linha i}$ representa o valor do desgaste médio obtido no ensaio em questão.

Como exemplo, segue o cálculo do efeito da variável envelhecimento termomecânico.

$$Efeito_{Env.Term.} = \frac{-1.média_1 - 1.média_2 + \dots + 1.média_7 + 1.média_8}{2^{3-1}}$$

Da mesma forma que é calculada o efeito das variáveis individualmente, é calculado o efeito dos termos associados.

$$Efeito_{Tandex Env.Term.} = \frac{-1.média_1 + 1.média_2 + \dots + -1.média_7 + 1.média_8}{4}$$

O erro padrão dos fatores é o mesmo dado pela Equação [4.5]. Cabe neste momento observar que o valor do efeito da média é calculado através da média dos valores médios da taxa de desgaste e o que o seu erro padrão é a metade do erro padrão calculado pela Equação [4.5].

O valor $|t(16)|$ representa o valor da distribuição t de Student com 16 graus de liberdade e é calculado pela Equação [4.7]. Já o valor p representa o valor calculado através da utilização da distribuição t -Student bicaudal para $|t(16)|$ e o valor p representa a probabilidade no qual de acordo com o nível de significância (α) escolhido pode se aceitar ou rejeitar a hipótese que o efeito calculado é significativo.

$$|t(16)| = \frac{Efeito_{variável X}}{Erro_{padrão}} \quad [4.7]$$

Deste modo, com os dados da Tabela 4.3, sabe-se se uma variável é realmente significativa para o estudo se o módulo do seu efeito é duas vezes maior que o erro padrão,

$$|Efeito_{variável X}| > 2. Erro_{padrão}$$

ou que o valor p seja menor que um valor de significância considerado, por exemplo de 5%.

5. ANÁLISES TEÓRICAS RESULTANTES DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

De posse da matriz dos efeitos, Tabela 4.3, obtida através do planejamento experimental, é possível determinar não somente os fatores e suas interações para o desgaste abrasivo em borrachas, mas também a equação da superfície de resposta e também o grau da aderência deste modelo equacionário aos valores reais auferidos nos ensaios.

5.1. Grau de importância dos fatores e suas interações

O grau de importância de cada fator e suas interações é facilmente obtido através do valor do seu respectivo efeito, Equação [4.6], em módulo. Deste modo, é possível comparar o grau de importância entre os fatores em estudo. Um método visual de comparação é colocar os valores dos módulos dos efeitos em gráfico de barras. Este gráfico pode ainda conter uma linha horizontal demonstrando o valor mínimo que o módulo do efeito de um fator deve ter para ser considerado significativo para o estudo, como mostra o exemplo da Figura 5.1. Este valor de critério nada mais é do que o erro padrão multiplicado por dois, como já mencionado no final do Item 4.

Figura 5.1 – Exemplo de gráfico em barras da análise visual para a verificação do grau de importância dos fatores estudados. A linha horizontal apresenta o critério de consideração de um fator ser significativo. Nesta figura, a interação entre o envelhecimento termomecânico e a força (fator AC) apresenta um valor do módulo do efeito abaixo da linha do critério de significância, mostrando que neste exemplo esta interação é insignificante.

5.2. Equação da superfície de resposta

De posse dos valores dos efeitos de cada fator e de suas interações, chega-se a uma equação de regressão codificada de primeiro grau com torção⁴⁴ referente à taxa de desgaste abrasivo no intervalo estudado através da Equação [5.1]. Considerando que se deve levar em conta apenas os efeitos significativos e os que não forem devem ser retirados da Equação [5.1] de modo a não introduzir erros. Observa-se que a Equação codificada considera apenas os valores codificados de +1 a -1, diferentemente dos fatores reais de acordo com a Tabela 4.1.

Taxa de desgaste

$$\begin{aligned}
 &= Efeito_{média} + \frac{Efeito_{tandel}}{2} \cdot X1_{cod} + \frac{Efeito_{env}}{2} \cdot X2_{cod} \\
 &+ \frac{Efeito_{força}}{2} \cdot X3_{cod} + \frac{Efeito_{tandel.env}}{2} \cdot X1_{cod} \cdot X2_{cod} + \dots \\
 &+ \frac{Efeito_{tandel.env.força}}{2} \cdot X1_{cod} * X2_{cod} * X3_{cod}
 \end{aligned} \quad [5.1]$$

Onde Xi_{cod} com i variando de um a três é a variável independente da Equação [5.1] codificada, sendo que $X1_{cod}$ representa a variável referente à *tangente delta* codificada, $X2_{cod}$ ao envelhecimento termomecânico codificado⁴⁵ e $X3_{cod}$ à força codificada.

Ressalva-se que esta Equação fornece apenas termos de primeiro grau e os cruzados, pois se trabalhou apenas com os níveis +1 (mais um) e -1 (menos um) e não com o 0 (zero), nem com termos axiais. Devido a este fato, não é possível verificar a possibilidade de haver ponto de máximo e mínimo referente à taxa de desgaste abrasivo. A Equação [5.1], apenas indicará uma tendência de crescimento ou decrescimento da taxa de desgaste abrasivo de acordo com os termos estudados.

⁴⁴ A torção na superfície é proveniente dos termos cruzados, ou seja, dos termos multiplicados.

⁴⁵ Para esta variável, existe apenas dois estados possíveis -1 e +1 por se tratar de uma variável qualitativa, Tabela 4.1.

Para obter a Equação em variáveis reais basta substituir a Equação [5.2] na Equação [5.1]

$$Xi_{cod} = \frac{Xi_{real} - (Valor_{i_{baixo}} + Valor_{i_{alto}})/2}{(Valor_{i_{alto}} - Valor_{i_{baixo}})/2} \quad [5.2]$$

Onde Xi_{real} é a variável independente da Equação [5.1] real, sendo que $X1_{real}$ representa a variável referente à *tangente delta* real e $X3_{real}$ à força real. Repara-se que $X2_{real}$ não foi mencionada devido a esta variável ser qualitativa e não quantitativa. Portanto é interessante neste caso separar o estudo previamente em dois, uma para a borracha envelhecida e outra para a nova. Já $Valor_{i_{baixo}}$ e $Valor_{i_{alto}}$ são os valores referentes à Tabela 4.1, onde $Valor_{i_{baixo}}$ representa os valores mais baixos e $Valor_{i_{alto}}$ os altos para uma determinada variável, por exemplo, o valor baixo para a *tangente delta* é 0,213 e o alto 0,260.

5.3. Grau de aderência do modelo

Após a obtenção da equação de regressão codificada da taxa de desgaste em função das variáveis em estudo, resta saber se esta equação é realmente representativa do sistema estudado, ou seja, se há uma boa aderência do modelo calculado aos valores reais de ensaio. Para isto, é preciso fazer o levantamento do coeficiente de múltipla determinação ajustado (R^2_{ajust}), sendo que o critério é: quanto mais próximo do valor unitário é o R^2_{ajust} , mais representativa é a Equação.

Observa-se que apesar do coeficiente de múltipla determinação (R^2) ser muito utilizado para verificar o grau de aderência do mesmo modo que o R^2_{ajust} , como mostra MONTGOMERY (2000), este não é muito indicado, pois se uma variável for acrescentada ao modelo estudado, sendo ela importante ao modelo ou não, o valor de R^2 sempre irá aumentar⁴⁶, o que passaria uma ideia errônea do grau de

⁴⁶ Tanto o valor de R^2 e R^2_{ajust} variam de zero a um.

representatividade. Ao contrário de R^2 , se uma variável insignificante ao modelo for acrescentada, o valor de R^2_{ajust} tende a diminuir, passando uma ideia mais realista da situação.

Como acrescentar uma variável insignificante ao modelo, R^2 tende a aumentar e R^2_{ajust} a diminuir, uma boa forma de verificar se no modelo estudado há variáveis insignificantes é verificar a diferença entre estes termos.

A seguir será detalhado como se obter os valores de R^2 e R^2_{ajust} . Inicialmente, faz-se necessário explicar as três matrizes $\hat{Y}$, X e $\hat{\beta}$, que estão interligadas através da Equação [5.3].

$$\hat{Y} = X \cdot \hat{\beta} \quad [5.3]$$

Esta Equação é implicitamente utilizada no Planejamento Experimental, onde é aplicado o Método dos Mínimos Quadrados de uma maneira prática, devido à utilização da matriz X codificada, com valores de +1 e -1, para encontrar os efeitos de cada fator e suas interações.

Deste modo, afirma-se que $\hat{Y}$ é a matriz $n \times 1$ das respostas dos experimentos, incluindo todas as suas repetições, sendo que n é o número de ensaios em questão, ou seja, $Z \cdot 2^k$. Uma vez tendo a Tabela 4.2 da matriz de planejamento de experimento já preenchida, pode-se utilizar as colunas referentes à taxa de desgaste, uma seguida da outra verticalmente, para se obter o $\hat{Y}$, como mostra a fórmula a seguir:

$$\hat{Y} = \begin{bmatrix} [\text{taxa de desgaste (1ª repetição)}] \\ [\text{taxa de desgaste (2ª repetição)}] \\ [\text{taxa de desgaste (3ª repetição)}] \end{bmatrix}_{n \times 1}$$

Já X é a matriz $n \times p$ referente às variáveis independentes do modelo, incluindo também o valor da constante do modelo, sendo que p é o número de variáveis independentes do modelo codificado mais 1 (um). Os valores da matriz X são os números binários

provindos da mesma Tabela 4.2 construídos igualmente ao planejamento de experimento, com dois detalhes a mais:

- Deve-se adicionar uma primeira coluna, referente ao termo constante, e esta deve conter apenas valores unitários positivos (+1);
- Como há neste caso três repetições, a combinação dos termos binários da Tabela 4.2 com a primeira coluna de +1, do parágrafo anterior, deve ser repetida três vezes, sendo uma colocada abaixo da outra como mostram as fórmulas a seguir:

$$X_{auxiliar} = \begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix}_{2^{k_{xp}}}$$

$$X = \begin{bmatrix} X_{auxiliar} \\ X_{auxiliar} \\ X_{auxiliar} \end{bmatrix}_{n \times p}$$

Por fim, $\hat{\beta}$ é a matriz $p \times 1$ dos estimadores dos coeficientes multiplicadores das variáveis independentes. $\hat{\beta}$ pode ser calculada através da Equação [5.4], onde X^t é a matriz transposta de X e $(X^t \cdot X)^{-1}$ a matriz inversa da multiplicação de X^t por X . Todavia, uma vez já tendo os efeitos dos fatores e suas interações calculados, $\hat{\beta}$ é formado pela coluna dos efeitos da matriz dos efeitos da Tabela 4.3.

$$\hat{\beta} = (X^t \cdot X)^{-1} \cdot X^t \cdot \hat{Y} \quad [5.4]$$

Definido as matrizes $\hat{Y}$, X e $\hat{\beta}$, é fácil obter o coeficiente de múltipla determinação (R^2) e o coeficiente de múltipla determinação ajustado (R^2_{ajust}), através da Equação [5.5] e Equação [5.6].

$$R^2 = \frac{\hat{\beta}^t \cdot X^t \cdot \hat{Y} - \frac{(\sum \hat{Y})^2}{n}}{\hat{Y}^t \cdot \hat{Y} - \frac{(\sum \hat{Y})^2}{n}} \quad [5.5]$$

$$R^2_{\text{ajust}} = 1 - \frac{n-1}{n-p} \cdot (1 - R^2) \quad [5.6]$$

6. ENSAIOS

São três as variáveis a serem estudadas para verificar a influência na abrasão da borracha: *tangente delta*, envelhecimento termomecânico e força. Antes de se começar o ensaio de abrasão, foi preciso fazer um ensaio para o envelhecimento termomecânico da metade das amostras, conforme apresentado no planejamento de experimento, Item 4, que foi realizado no equipamento para ensaio de Flexão Goodrich, que será detalhado a seguir.

6.1. Envelhecimento termomecânico

Conforme visto no Item 2.3.6. a borracha envelhece através do esforço mecânico e/ou da ação química através da disponibilidade de oxigênio, calor, ozônio, luz, umidade e agentes químicos.

Com o intuito de se estudar a influência do envelhecimento no desgaste da borracha, optou-se pelo ensaio de Flexão de Goodrich, que diferentemente de outros ensaios de envelhecimento, Tabela 6.1, proporciona o envelhecimento mecânico (movimento cíclico de compressão) e químico (ar a elevada temperatura) em um mesmo ensaio.

O ensaio de Flexão de Goodrich, conforme a norma ASTM D623 (2007), é um ensaio no qual o corpo de prova de altura de $25,00 \pm 0,15$ mm e diâmetro de $17,80 \pm 0,15$ mm (Figura 6.1) é flexionado compressivamente com frequência nominal de $30,0 \pm 0,2$ Hz com certa amplitude por um intervalo de tempo geralmente de 25 minutos numa câmara a determinada temperatura (Figura 6.2). Neste ensaio há a renovação forçada de ar que disponibiliza constantemente oxigênio, que é uma das variáveis que aceleram o envelhecimento. Vale ressaltar que o aumento da temperatura não é devido apenas ao calor disponível na câmara, mas também devido à energia liberada durante a deformação cíclica viscoelástica do próprio material.

Figura 6.1 - Fotografia dos corpos de prova para ensaio de envelhecimento termomecânico (⁴⁷).

Figura 6.2 - Fotografia da máquina utilizada para se realizar o ensaio de Goodrich.

Os ensaios de Goodrich das amostras utilizadas neste trabalho foram realizados na Pirelli Pneus, seguindo as seguintes especificações:

- Tempo para início do ensaio após vulcanização: 24 horas;
- Força no corpo de prova: 245 N;
- Amplitude de flexão: $4,30 \pm 0,03$ mm;
- Temperatura de ensaio: $100 \pm 3^\circ\text{C}$;
- Tempo para a estabilização da deformação estática: aproximadamente 3 minutos;
- Duração do ensaio dinâmico: 25 minutos;
- Intervalo de aquisição dos resultados: 5 minutos;
- Tempo após ensaio para obter a deformação permanente: uma hora.

⁴⁷ As legendas das figuras que contiverem a imagem de um óculos anaglifo: , possuem imagem 3D no Apêndice C.

Tabela 6.1 - Alguns ensaios de envelhecimento da borracha.

Tipo de envelhecimento	Norma (ASTM)	Título da norma
Mecânico (fadiga)	D430	Standard Test Methods for Rubber Deterioration—Dynamic Fatigue
Químico (ar e calor)	D454	Standard Test Method for Rubber Deterioration by Heat and Air Pressure
Químico (ar e calor)	D572	Standard Test Method for Rubber-Deterioration by Heat and Oxygen
Químico (ar e calor)	D573	Standard Test Method for Rubber—Deterioration in an Air Oven
Químico (ar e calor)	D865	Standard Test Method for Rubber - Deterioration by Heating in Air (Test Tube Enclosure)
Químico (calor e radiação)	D750	Standard Practice for Rubber Deterioration Using Artificial Weathering Apparatus
Químico (calor e radiação)	D1148	Standard Test Method for Rubber Deterioration—Discoloration from Ultraviolet (UV) or UV/Visible Radiation and Heat Exposure of Light-Colored Surfaces
Químico (ozônio)	D1149	Standard Test Methods for Rubber Deterioration—Cracking in an Ozone Controlled Environment
Químico (ozônio)	D1171	Standard Test Method for Rubber Deterioration—Surface Ozone Cracking Outdoors or Chamber (Triangular Specimens)
Químico (líquidos)	D471	Standard Test Method for Rubber Property—Effect of Liquids

Os resultados estão apresentados na Tabela 6.2 e Tabela 6.3. Observa-se que a deformação permanente do primeiro corpo de prova de *tandel* alto é diferente dos demais, o que indica uma possível troca de material. Assim, este corpo foi descartado e, portanto, ele não foi utilizado para os ensaios de desgaste abrasivo.

Como o ensaio de desgaste abrasivo não foi realizado logo após o ensaio de envelhecimento termomecânico, as amostras foram refrigeradas conforme

recomendação da Pirelli Pneus (temperatura à 5,5°C) com o intuito de evitar o envelhecimento natural da borracha.

Tabela 6.2 - Resultados do ensaio de Flexão de Goodrich para os corpos de prova ensaiados com *tangente delta* baixo. PIRELLI PNEUS (2013).

Altura [mm]		Temperatura inicial [°C]	Variação da temperatura [°C]					Deformação permante [%]
Inicial	Final		5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	
25,32	23,45	101	26	33	36	38	39	7,4
25,28	23,37	100	25	33	36	38	39	7,6
25,27	22,80	100	26	34	37	39	40	9,8
25,27	22,96	101	25	33	36	38	39	9,1
25,20	23,24	100	26	34	37	38	40	7,8
25,57	23,28	101	25	32	35	37	38	9,0
25,28	23,19	100	27	34	37	39	40	8,3
25,25	23,29	100	26	34	37	38	39	7,8
25,23	22,32	101	26	34	37	38	39	11,5
25,30	23,42	100	26	34	37	39	40	7,4
25,22	22,34	102	25	32	35	37	38	11,4
25,26	23,00	99	28	36	39	41	42	8,9
25,24	23,30	100	25	33	36	38	39	7,7
25,31	23,13	100	26	34	37	39	40	8,6
25,25	23,27	101	26	33	36	38	39	7,8
25,20	23,06	100	26	34	37	39	40	8,5

Tabela 6.3 - Resultados do ensaio de Flexão de Goodrich para os corpos de prova ensaiados com *tangente delta* alto. PIRELLI PNEUS (2013).

Altura [mm]		Temperatura inicial [°C]	Variação da temperatura [°C]					Deformação permante [%]
Inicial	Final		5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	
25,21	22,21	99	32	43	48	50	53	11,9
25,18	21,08	99	33	45	51	55	57	16,3
25,05	20,92	101	32	44	50	53	55	16,5
25,18	21,11	101	33	45	51	54	57	16,2
25,24	21,23	101	32	43	49	52	56	15,9
25,21	21,00	98	34	46	53	57	60	16,7
25,17	20,95	100	33	45	51	53	56	16,8
25,30	19,90	100	32	44	50	53	56	21,3
25,13	20,33	99	35	48	54	58	60	19,1
25,20	20,83	99	34	46	52	57	59	17,3
25,25	21,08	102	31	43	49	52	54	16,5
25,23	20,95	99	34	47	53	56	59	17,0
25,22	21,25	100	33	45	51	54	57	15,7
25,34	20,63	100	33	45	51	53	56	18,6
25,25	20,50	98	35	48	54	57	59	18,8
25,25	21,13	99	34	46	52	56	58	16,3

6.2. Desgaste abrasivo

Neste Item será apresentado o procedimento para ensaio de desgaste abrasivo da borracha, incluindo, a preparação do corpo de prova, o procedimento de ensaio e os ensaios preliminares para definir os parâmetros experimentais de força aplicada à borracha.

6.2.1. Escolha do ensaio

Diante do tema proposto, o estudo do desgaste abrasivo em borrachas, e dos equipamentos disponíveis no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS), foi-se pensando inicialmente no ensaio de abrasão segundo a Norma DIN 53516 – “*Testing of rubber and elastomers; determination of abrasion resistance*”. Todavia, através de ensaios realizados pela empresa Pirelli Pneus para os corpos de prova preparados para este Trabalho, pode-se perceber que este ensaio era incapaz de diferenciar o comportamento entre os dois materiais, sendo que suas taxas de abrasão eram extremamente elevadas, indicando tratar-se de um ensaio muito severo.

Deste modo, alternativamente, pensou-se em utilizar um ensaio que já vinha sendo utilizado no Laboratório de Fenômeno de Superfície e em outros laboratórios como é observado no artigo de HILL et al (1996) para o desgaste abrasivo em borrachas, que é o ensaio com roda de borracha à seco.

Este ensaio é um ensaio a três corpos, onde o corpo ensaiado (borracha) é preso verticalmente em um braço móvel e é posto em contato com uma roda de borracha no qual gira no sentido de cima para baixo, de modo a arrastar a areia, como mostra a Figura 6.3.

Figura 6.3 - Esquema do ensaio de roda de borracha seco, onde a areia cai na interface entre o corpo de prova e a roda de borracha rotativa. Traduzido de ASTM G 65 (2000).

Assim, o ensaio a ser realizado no presente trabalho será o ASTM G 65 (2000) modificado, onde o corpo de prova, em lugar de metálico, será de borracha.

A seguir estão listadas as modificações em relação a norma no procedimento experimental que foram adotados no presente trabalho:

- Os corpos de prova de borracha;
- A areia utilizada é a normal brasileira fornecida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) com granulometria entre 0,3 mm e 0,6 mm de acordo com a norma ABNT NBR 7214 (1982);
- A dimensão do corpo de prova hemcilíndrico de aproximadamente 25,0 X 17,8 mm (altura x largura);
- O tempo de ensaio total de 43 min nos ensaios preliminares e de 60 min nos ensaios finais;
- Velocidade de rotação da roda de borracha de 196 rpm nos ensaios preliminares, que é a máxima disponível, e de 150 rpm nos ensaios finais;
- Peso aplicado de 9, 15, 33, 60, 70 e 80 N nos ensaios preliminares e de 15 e 70 N nos ensaios finais.

Os demais parâmetros serão mantidos como prescritos na Norma ASTM G 65 (2000):

- As dimensões da máquina e da roda de borracha (Figura 6.4 e Figura 6.5);
- O material da roda de borracha (clorobutil ou outra borracha de dureza específica). Nos ensaios, foi utilizada borracha natural com dureza de $66 \pm 1,6$ Shore A;
- O fluxo de areia de 300 a 400 g/min;
- O bocal por onde sai a areia; e
- A potência do motor de 0,7 kW.

Figura 6.4 - Esquema da máquina utilizada para o ensaio de roda de borracha a seco. ASTM G 65 (2000).

Figura 6.5 - Dimensões da roda de borracha utilizada para o ensaio de roda de borracha a seco. ASTM G 65 (2000)⁴⁸.

6.2.2. Braço de alavanca e contrapesos

Nos primeiros ensaios realizados com rotação de 196 rpm, foi verificado que a borracha se desgastava muito rapidamente (0,007 g/min), mesmo sem a aplicação da força apenas com o peso próprio da alavanca, que exerce força no corpo de prova de 33,0 N, medido com o auxílio do dinamômetro digital, mostrada a Figura 6.6.

Figura 6.6 - Medição da força exercida em cima do corpo de prova ( ).

⁴⁸ Observa-se que a roda de borracha utilizada tem diâmetro de aproximadamente 227,22 mm.

Com o receio de acontecer o mesmo do ensaio de abrasão segundo a Norma DIN 53516 e não conseguir diferenciar materiais ensaiados. Decidiu-se aliviar a força exercida no corpo de prova com a utilização de contrapeso no braço de alavanca.

O dimensionamento do braço para aplicação do contrapeso está apresentado no Apêndice A. A Figura 6.7 mostra o braço de alavanca para aplicação de força com e sem o braço para contra peso.

Figura 6.7 - Máquina de abrasão de roda de borracha a seco antes e depois da colocação do braço de alavanca para alívio da força exercida no corpo de prova ( ).

Com o braço projetado e construído, foi possível dimensionar e então planejar os contrapesos. Deste modo, foram usinados alguns pesos cilíndricos apresentados na Tabela 6.4, cujo diâmetro é de 100,35 mm à exceção do contrapeso três que tem 102,01 mm.

Tabela 6.4 - Contrapesos fabricados.

Número do peso	Espessura [mm]	Peso [g] ⁴⁹
1	6,01	358,61
2	6,07	368,63
3	8,42	492,28
4	11,81	715,80
5	18,29	1108,22

⁴⁹ Balança utilizada: YMC, modelo MJ-300.

Para verificar o valor real da força aplicada no corpo de prova, através do uso de contrapesos, optou-se pelo método matemático (Apêndice B) em vez da utilização do dinamômetro, pois este último não apresentou uma precisão desejada. Por este método chegou-se a Equação [6.1], que indica a força aplicada no corpo de prova (F_{CP}) através da aplicação de um contrapeso de modo a aliviar o peso morto da máquina. Observa-se que no cálculo desta equação não houve a consideração de massa colocada no braço que aumenta a força no corpo de prova.

$$F_{CP}[N] = 1,3 * 10^{-2} * m_{contrapeso}[g] - 33,15 \quad [6.1]$$

6.2.3. Preparação do corpo de prova

Como já mencionado, após os corpos de prova serem envelhecidos termomecanicamente, através do ensaio Goodrich, foram mantidos refrigerados para minimizar o envelhecimento natural posterior.

Como o ensaio de abrasão é realizado em superfície plana e os corpos de prova vulcanizados são cilíndricos, estes foram seccionados verticalmente de modo a criar uma superfície de teste, na forma de um hemisilindro.

Apesar da solução proposta ser teoricamente simples, o atrito elevado no corte da borracha, mesmo lubrificado com a água, foi de difícil execução devido ao fenômeno de “*stick-slip*” que travava o disco de corte.

A melhor solução encontrada foi seccionar o corpo de prova, apoiado em um suporte, com uma serra manual utilizando água como lubrificante, como mostra a Figura 6.8 e Figura 6.9. Todavia o corte não é perfeito, as partes não ficam divididas perfeitamente ao meio, além da superfície de corte apresentar marcas de corte como a mostrada Figura 6.10. Deste modo, pode-se apenas aproveitar a parte maior do cilindro seccionado para fazer os ensaios de abrasão.

Figura 6.8 - Corpo de prova sendo dividido verticalmente de modo a criar uma superfície plana para o ensaio de abrasão, utilizando uma serrinha e um recipiente de modo a conter água que serve como lubrificante (🔪💧).

Figura 6.9 - Fotografia dos dentes da serra utilizada para dividir o corpo de prova.

Figura 6.10 - Problemas pós-corte do tarugo de borracha: (a) corte não diametral e (b) superfície com marcas paralelas ao corte.

Para minimizar a irregularidade do corte, optou-se por polir manualmente a superfície, utilizando lixa d'água de grana 100 (Norton T223) no sentido horizontal do corpo de

prova, Figura 6.11, utilizando água como lubrificante para minimizar as marcas de lixamento. O sentido horizontal de polimento é importante de modo a evitar após o ensaio uma possível confusão entre os riscos verticais do ensaio e as de polimento. Observa-se que as riscas horizontais poderiam ser confundidas com as ondas de Schallamach, todavia esta confusão não é preocupante uma vez que as características de traços são diferentes: retilínea para o de polimento e ondulada para o das ondas de Schallamach. Todavia para evitar qualquer dúvida as superfícies dos corpos de prova foram registradas fotograficamente antes dos ensaios.

Figura 6.11 - Esquema mostrando as direções horizontal de lixamento do corpo de prova e vertical em relação ao ensaio de abrasão.

Observou-se nos ensaios preliminares, que para poder analisar melhor qualitativamente a superfície de desgaste, o corpo de prova devia ser melhor polido, utilizando lixas de grana 80, 150, 240 e 400, nesta ordem, e a cada troca de lixa a direção de polimento era alterada em 90° e esta troca ocorria toda vez que os riscos deixados pela lixa anterior eram eliminados.

Durante os ensaios preliminares, apenas um corpo de prova foi utilizado, para se evitar escassez de corpo de prova para os ensaios finais. Para isto, foi necessário a cada mudança de força aplicada nos ensaios preliminares preparar novamente a superfície para a realização de um novo ensaio. Todavia, como o corpo após o ensaio não se apresentou com uma superfície de desgaste tão irregular, no segundo ensaio em diante, optou-se apenas pela utilização das lixas 150, 240 e 400, não fazendo o uso da de 80.

Observa-se que a última direção de polimento sempre era a horizontal e que nem sempre foi possível eliminar os riscos da lixa anterior, pois o desgaste ocorria mais intensamente nas bordas da borracha, abaulando-as, e os sulcos deixados nestas regiões são difíceis de serem removidos.

Cabe deixar registrado, que durante o polimento com lixa de grana 400 e também na lixa de grana 500 à seco foi observada a ocorrência de “*smearing*”, com a superfície apresentando uma camada de um material pastoso. Para se evitar este fenômeno, recorreu-se a utilização de água, mas também poderia ser utilizado óxido de magnésio, “*fullers earth*” ou “*french chalk*”, conforme mencionado no Item 2.4.4.1, mas como não se sabia se isto poderia influenciar no material foi evitada a sua utilização.

Figura 6.12 - Superfície da borracha com possível “*smearing*” após a sua abrasão com lixa grana 500 e sentido de desgaste da esquerda para a direita. As imagens a direita são um aproximação das imagens à esquerda (👁️).

6.2.4. Fabricação do suporte para corpo de prova

Conforme já mencionado, a norma ASTM G 65 (2000) determina que o corpo de prova para o ensaio tenha a dimensão de 76 x 25 x 3,2 mm (altura x largura x espessura); porém o corpo obtido pelo seccionamento do cilindro de borracha é de aproximadamente 25 x 17,8 mm (altura x largura) com espessura variável devido ao corpo ser hemecilíndrico.

As dimensões prescritas pela Norma são necessárias basicamente para fixar o corpo no suporte da máquina e também para que a marca de abrasão pós-ensaio esteja contida dentro da área ensaiada.

Assim a solução encontrada para esta diferença dimensional foi à utilização de um suporte para a fixação do corpo de prova, e que ao mesmo tempo, permita que a roda de borracha toque apenas a extensão vertical da borracha.

O suporte é constituído de três partes, como apresentado na Figura 6.13, fixados por parafusos, de modo a facilitar a colocação e retirada do corpo de prova, no qual a segunda parte apresenta concavidade que permite o assentamento do corpo de prova.

Figura 6.13 - Suporte do corpo de prova: (a) medidas principais, (b) vista explodida e (c) fotografia do suporte com o corpo de prova.

6.2.5. Ensaaios preliminares

Os ensaios preliminares têm como finalidade determinar os níveis de força normal a serem aplicados nos corpo de prova nos ensaios, bem como o tempo para cada ensaio.

Para estes ensaios, foi escolhido um corpo de prova não envelhecido termomecanicamente e com baixo valor de *tangente delta* utilizando aproximadamente 9; 15; 33; 60; 70; e 80 N⁵⁰; todos os ensaios com velocidade de rotação da roda de borracha de 196 rpm e utilização de areia com granulometria entre 0,6 mm e 0,3 mm, conforme já mencionado no Item 6.2.1. Ressalva-se que nos ensaios preliminares, apenas um corpo de prova foi utilizado e que para cada mudança de força o corpo de prova passou por um polimento manual utilizando as lixas 150 na direção horizontal, 240 na direção vertical e 400 na direção horizontal, conforme visto no Item 6.2.3.

Nos próximos Itens serão discutidos os procedimentos de ensaio, resultados dos ensaios e as conclusões dos ensaios preliminares, que servirão de base para os ensaios finais.

6.2.5.1. *Procedimentos dos ensaios preliminares*

Os ensaios preliminares foram realizados conforme as etapas descritas a seguir, na ordem apresentada, e um resumo esquemático destas etapas se encontra na Figura 6.14.

1. Medir diâmetro⁵¹ da roda de borracha em seis pontos;
2. Medir a dureza⁵² da roda de borracha em pontos diferentes;
3. Limpar inicialmente o corpo de prova utilizando uma escova dental macia⁵³ em água corrente;
4. Marcar o corpo de prova, utilizando caneta prateada⁵⁴, a identificação do sentido de ensaio;

⁵⁰ Para o valor de força aplicada no corpo de prova de 90 N, obteve-se problema de degradação do corpo de prova observado através de um cheiro característico.

⁵¹ Paquímetro utilizado: Pantec 300 mm.

⁵² Durômetro utilizado: Mitutoyo HH-332 tipo longo (tipo A, com indicador digital). Precisão de 0,5 Shore A.

⁵³ Escova utilizada: Oral B de cerdas macias. escova dental Oral B Advantage 3D white 35 macia. Utilizá-la levemente de modo a não descaracterizar a superfície e marcá-la.

5. Secar o corpo de prova utilizando um secador⁵⁵ com jato de ar à temperatura ambiente;
6. Fazer quatro medições de massa⁵⁶ do corpo de prova;
7. Fixar o corpo de prova no suporte;
8. Registrar fotograficamente a superfície do corpo de prova;
9. Fazer seis medições de dureza na superfície do corpo de prova;
10. Fixar o suporte do corpo de prova na máquina de abrasão (Figura 6.15) sempre utilizando o mesmo sentido de fixação;
11. Verificar o nível de areia no depósito e adicionar areia se necessário;
12. Verificar a fixação do corpo de prova;
13. Colocar o contrapeso adequado para o ensaio;
14. Fazer a medição de temperatura da superfície da borracha do corpo de prova, da roda e da areia utilizando um pirômetro óptico (infravermelho)⁵⁷;
15. Entrar com os parâmetros do ensaio no painel de controle seguindo o fluxograma mostrado na Figura 6.16;
16. Abrir o registro de passagem de areia (Figura 6.15);
17. Iniciar o ensaio;
18. Após os 15 s de tempo de estabilização rotacional dado pela máquina, deve-se abaixar o braço de alavanca de modo que o corpo de prova encoste à roda de borracha;
19. Fazer medição da rotação da roda de borracha utilizando um tacômetro⁵⁸;
20. Ao terminar o tempo de ensaio, levantar imediatamente o braço e a seguir fechar a passagem de areia;
21. Logo após o ensaio, fazer a medição de temperatura da superfície da borracha do corpo de prova e roda utilizando um pirômetro óptico (infravermelho);
22. Repetir os passos 1 e 2 após ensaio, que dizem a respeito da medição do diâmetro e da dureza da roda;
23. Registrar fotograficamente a superfície do corpo de prova;
24. Fazer quatro medições de massa do corpo de prova sem nenhum tipo de limpeza;
25. Fazer limpeza do corpo de prova mecanicamente utilizando apenas uma escova dental macia sem o uso de água;
26. Fazer quatro medições de massa do corpo de prova;
27. Registrar fotograficamente a superfície do corpo de prova;
28. Fazer a limpeza do corpo de prova utilizando uma escova macia e água corrente;
29. Secar o corpo de prova utilizando um secador com ar forçado à temperatura ambiente;
30. Fazer quatro medições de massa do corpo de prova;
31. Fazer medida de dureza do corpo de prova;
32. Medir aproximadamente a altura e largura da marca de abrasão;
33. Seguir o planejamento experimental;
34. Ao final dos ensaios, fazer a limpeza da roda de borracha, utilizando acionamento manual da máquina.

⁵⁴ Caneta utilizada: Caneta gel noble metal signo prata Uniball.

⁵⁵ Secador utilizado: Taiff Turbo 6000 Professional. 127 V e 1700 W. Fazer uso apenas de ventilação forçada sem aquecimento.

⁵⁶ Balança utilizada: Balança analítica Mettler Toledo modelo XP205.

⁵⁷ Pirômetro utilizado: Pirômetro Instrutherm com Mira Laser Digital Portátil Mod. TI-920.

⁵⁸ Tacômetro utilizado: Tacômetro Missipa Mod. MDT – 2238 A.

Figura 6.14 - Resumo esquemático das etapas dos ensaios preliminares, onde CP indica o corpo de prova e roda, a roda de borracha utilizada no ensaio.

Figura 6.15 - Fotografia do ensaio de abrasão de roda de borracha à seco.

Figura 6.16 - Planilha de operação do painel de controle da máquina de abrasão de roda de borracha à seco.

Devido ao grande número de etapas e ensaios, para auxiliar nas medições, foi desenvolvida a planilha apresentada na Figura 6.17 para os ensaios preliminares.

Determinou-se nos ensaios preliminares a duração total 43,0 minutos com interrupções em intervalos de tempos variados (0,5; 2,0; 5,5; 13,0; 28,0; e 35,5) para o registo do desgaste.

Força [N]			
Nº contra pesos			

Velocidade [rpm]			
Material			

		Tempo [min]	Temp. inicial roda [°C]	Temp. final roda [°C]	Dureza roda de borracha [Shore A]					Diâmetro roda de borracha [mm]				
RODA DE BORRACHA	t0[s]	0,0	---	---										
	t30	0,5												
	t90	2,0												
	t210	5,5												
	t450	13,0												
	t450	20,5												
	t450	28,0												
	t450	35,5												
	t450	43,0												

		Tempo [min]	Temp. inicial areia [°C]
AREIA	t0[s]	0,0	---
	t30	0,5	
	t90	2,0	
	t210	5,5	
	t450	13,0	
	t450	20,5	
	t450	28,0	
	t450	35,5	
	t450	43,0	

		Tempo [min]	Temp. inicial CP [°C]	Temp. final CP [°C]	Dureza corpo de prova [Shore A]					Massa [g] SEM LIMPEZA				Massa [g] LIMPEZA MECÂNICA				Massa [g] LIMPO COM ÁGUA E ESCOVA				Área		
	Altura [mm]	Largura [mm]																						
CORPO DE PROVA	t0[s]	0,0	---	---							---	---	---	---	---	---	---	---						
	t30	0,5																						
	t90	2,0																						
	t210	5,5																						
	t450	13,0																						
	t450	20,5																						
	t450	28,0																						
	t450	35,5																						
	t450	43,0																						

CP SEM LIMPEZA	---								
CP LIMPO COM ESCOVA	---								
CP (ESCOVA E ÁGUA)									
	0 min	0,5 min	1,5 min	3,5 min	7,5 min A	7,5 min B	7,5 min C	7,5 min D	7,5 min E

IMAGENS DA AREIA		
	0 min	7,5 min E

Figura 6.17 - Esquema a ser preenchido (parte rosa) utilizada nos ensaios preliminares para a escolha do tempo de ensaio e força normal a ser utilizado nos ensaios finais.

6.2.5.2. *Resultados dos ensaios preliminares*

6.2.5.2.1. *Areia*

Devido à grande quantidade de areia a ser utilizada, haja visto o tempo e a quantidade de ensaios, decidiu-se fazer a reciclagem da areia utilizando inicialmente uma areia nova, ou seja, sem ser utilizada. Todavia, para que isto seja válido foi preciso primeiro verificar se o tamanho de grão e o formato dos grãos permaneciam os mesmos após os ensaios de modo a não interferir nos resultados experimentais. Desta forma, decidiu-se registrar fotograficamente os grãos antes e depois dos ensaios ocorridos.

Analizando a Figura 6.18, que contém o acompanhamento evolutivo dos grãos após alguns ensaios com reciclo em contraste os grãos originais sem uso, pode-se chegar à conclusão que apesar de se encontrar partículas pequenas após vários ensaios [Figura 6.18 (d)] os grãos de maiores dimensões, que influenciam mais no desgaste abrasivo (SCHALLAMACH, 1954, 1957/58), não apresentaram diferenças perceptíveis de geometria.

Todavia, pode ser que a reciclagem seja válida até um número finito de passagens, sendo que após este determinado número de passagens uma possível mudança da geometria dos grãos passa a influenciar no resultado de abrasão. Assim, para os ensaios finais, decidiu-se utilizar um novo saco de areia, mas manteve-se a reciclagem dela, devido aos motivos já levantados neste item.

Figura 6.18 - (a) Fotografia da areia nova, sem ensaio; (b) fotografia da areia após a passagem pelo ensaio de 15 N, (c) fotografia da areia após a passagem pelo ensaio de 15 N e também de 33 N (d) areia após todos os ensaios preliminares.

6.2.5.2.2. *Diâmetro da roda de borracha*

Observando a Figura 6.19, nota-se que a medição de diâmetro com o paquímetro digital não se mostrou muito eficaz, produzindo uma dispersão muito grande e indicando que algumas vezes houve um ganho de diâmetro injustificado. Observa-se que o intervalo de diâmetro medido juntando ao possível erro calculado não ultrapassou de 0,7 mm em todos os ensaios. Isto mostra que estatisticamente que não houve uma mudança significativa no diâmetro da roda de borracha, ou seja, não houve perda de material que pudesse diferenciar.

Figura 6.19 - Gráfico da medida do diâmetro da roda de borracha em milímetros ao longo do tempo.

6.2.5.2.3. Dureza do corpo de prova e da roda de borracha

Observou-se imediatamente após as primeiras medições de dureza, que o valor obtido variava muito de acordo com o tempo de medição, a força empregada durante a medição e o ponto de medição dentro da mesma superfície do material. Com a finalidade de se diminuir os erros o suporte do corpo de prova do ensaio foi utilizado para dar apoio ao corpo de prova durante a medição de dureza, mas mesmo tomando os devidos cuidados utilizando o durômetro⁵⁹ manualmente, os resultados foram insatisfatórios, como podem ser vistos nas Figura 6.20 e Figura 6.21, e decidiu-se abandonar esta medição.

⁵⁹ Mitutoyo HH-332 tipo longo (tipo A, com indicador digital). Precisão de 0,5 Shore A.

Figura 6.20 - Gráfico da medida da dureza Shore A do corpo de prova ao longo do tempo.

Figura 6.21 - Gráfico da medida da dureza Shore A da roda de borracha ao longo do tempo.

6.2.5.2.4. Limpeza do corpo de prova

Em relação aos diferentes níveis de limpeza: sem limpeza; com limpeza mecânica sem água; e com limpeza mecânica com água, houve uma diferença praticamente nula entre a massa do corpo de prova “sujo” e com limpeza mecânica sem água, Figura 6.22 e Figura 6.23, e uma diferença pequena, mas perceptível, entre as massas limpa com água e sem a utilização de água como pode ser vista na Tabela 6.5, indicando possivelmente uma ineficiência na retirada de areia incrustada no corpo de prova através da limpeza mecânica.

Figura 6.22 - Zoom do gráfico de perda de massa do corpo de prova pelo tempo de até 2,0 min no ensaio de 80 N mostrando a diferença entre os níveis de limpeza do corpo de prova.

Figura 6.23 - Zoom do gráfico de perda de massa do corpo de prova pelo tempo de até 2,0 min no ensaio de 33 N mostrando a diferença entre os níveis de limpeza do corpo de prova.

Tabela 6.5 - Valores de diferença de massa em miligramas, ao centro da tabela em destaque, entre o corpo de prova limpo com água e sem limpeza de acordo com a força aplicada e o tempo de ensaio.

Tempo de ensaio [min]	Força aplicada no corpo de prova [N]					
	9	15	33	60	70	80
0,5	0,20	0,56	0,35	0,43	0,44	0,63
2,0	0,20	0,30	0,29	0,53	0,62	0,55
5,5	0,13	0,11	0,33	0,53	0,43	0,54
13,0	0,13	0,28	0,21	0,46	0,39	0,42
20,5	0,22	0,24	0,43	0,52	0,30	0,43
28,0	0,16	0,31	0,23	0,31	0,43	0,41
35,5	0,19	0,30	0,32	0,35	0,45	0,37
43,0	0,44	0,30	0,42	0,39	0,42	0,41

Na Figura 6.24 e Figura 6.25, nas quais se veem situações representativas, foi observado que na superfície sem limpeza há muita areia (pontos brancos) e que mesmo após a limpeza mecânica, a areia ainda se encontra presente, porém em menor quantidade, indicando uma possível incrustação da areia no corpo de prova.

Após a limpeza com água, observa-se uma coloração mais escura, sem brilho, evidenciando os contornos da superfície (compare Figura 6.24 (b) com Figura 6.24 (c) e Figura 6.25 (b) com Figura 6.25 (c)), isto pode ser devido à existência de grãos microscópicos na superfície não limpa pela água.

Figura 6.24 - Superfície do corpo de prova em diferentes níveis de limpeza após 20,5 min de ensaio com força de 33 N. Em (a) não foi aplicado nenhum tipo de limpeza, em (b) limpeza mecânica através de uma escova de cerdas macia e em (c) água corrente e uso de escova. Sentido de abrasão de cima para baixo.

Figura 6.25 - Superfície do corpo de prova em diferentes níveis de limpeza após 28,0 min de ensaio com força de 33 N. Em (a) não foi aplicado nenhum tipo de limpeza, em (b) limpeza mecânica através de uma escova de cerdas macia e em (c) água corrente e uso de escova. Sentido de abrasão de cima para baixo.

Diante destes fatos, chega-se a conclusão que a areia fica retida na superfície, mas aparentemente grãos maiores de areia são removidos da superfície do corpo de prova de modo permanente pela simples limpeza mecânica e pequenos grãos são removidos com o auxílio de água. Além disso, foi verificado que a escova macia utilizada para remover os grãos de areia, não alterou a superfície do corpo de prova, ou seja, não provocou abrasão. Portanto, para os ensaios finais, optou-se apenas pela medição de massa através da limpeza mecânica com água.

6.2.5.2.5. *Mudança de dia com interrompimento do ensaio*

Nos dois primeiros ensaios preliminares realizados com forças de 15 e 33 N, foram observados dois fenômenos, que podem estar ligados com a interrupção do ensaio e retomada após um período longo de mais de 12 horas. O primeiro, está relacionado à mudança de coloração na superfície do corpo de prova e o segundo relacionado à mudança na tendência de perda de massa do corpo de prova.

O caso da mudança de coloração foi observado após um período longo de quatro dias de interrompimento do ensaio. A superfície do corpo de prova apresentou um aspecto mais esverdeado, apesar do corpo de prova ser mantido dentro de um saco tipo ZIP e refrigerado, Figura 6.26.

Figura 6.26 - Coloração da superfície do corpo de prova alterada após quatro dias guardada em um saco ZIP sob refrigeração.

Já o caso da mudança na tendência de perda de massa do corpo de prova pode ser observada através das Figura 6.27 e Figura 6.28, onde se tem a visão global dos valores de perda de massa pelo tempo para o corpo de prova limpo com água. As setas na Figura indicam onde os ensaios foram interrompidos e o próximo ponto levantado no dia seguinte. Nota-se que sempre que há esta mudança de dia de ensaio, coincidência ou não, o ponto seguinte (obtido no dia posterior) apresenta um valor de perda de massa menor do que o esperado caso seguisse à tendência dos valores de perda de massa obtidos anteriormente. Todavia, apesar deste desvio de comportamento, este não chega ao ponto de comprometer os resultados, mas indica evitá-lo.

Figura 6.27 - Gráfico da medida de massa do corpo de prova limpo com água ao longo do tempo do ensaio de 33 N, com sua respectiva linha de tendência linear. As setas indicam os dias de interrupção do ensaio, onde o próximo ponto foi levantado no dia seguinte.

Figura 6.28 - Gráfico da medida de massa do corpo de prova limpo com água ao longo do tempo do ensaio de 15 N, com sua respectiva linha de tendência linear. A seta indica o dia de interrupção do ensaio, onde o próximo ponto foi levantado no dia seguinte.

Uma possível explicação para estes fenômenos é o efeito da umidade do ambiente, o que poderia ser solucionado pelo uso de um dessecador ou pela opção de se efetuar o ensaio em um único dia. Esta última solução foi a empregada para os ensaios finais.

6.2.5.2.6. *Riscos observados*

Foram notados alguns riscos verticais nas superfícies ensaiadas após a sua abrasão, como pode ser verificado na Figura 6.29. Esta geração de riscos pode indicar duas possibilidades: a primeira onde algum grão de areia possa ter ficado presos à superfície do corpo e que este foi arrastado rasgando a superfície do corpo de prova e a segunda que algum grão possa ter ficado preso à roda de borracha, e o deslizamento deste grão ter provocado o riscamento da superfície.

Figura 6.29 - Superfície do corpo de prova apresentando alguns riscos após o ensaio abrasivo. À esquerda o corpo de prova foi ensaiado com 15 N após 2 min de ensaio e à direita o corpo de prova foi ensaiado com 70 N após 43 min de ensaio. Nestas imagens, as superfícies foram limpas com água e o sentido de abrasão é de cima para baixo.

6.2.5.2.7. *Possível erosão observada*

Outro fato notável, em relação à superfície de abrasão, foi à observação de uma região de transição na superfície do corpo de prova mais clara, posicionada entre a região abradada e a sem abrasão, Figura 6.30. Inicialmente, não se esperava a existência desta região de transição e uma possível explicação para isto é que esta região de transição tenha sofrido desgaste erosivo através do ricocheteamento dos grãos de areia na superfície do corpo de prova.

Figura 6.30 - Transição de regiões na superfície do corpo de prova após limpeza com água em ensaio com força de 14,9 N à esquerda e 33,1 N à direita após 5,5 min. Sentido de abrasão da esquerda para a direita.

6.2.5.2.8. *Observação das ondas de Schallamach*

Em todos os níveis de força, as ondas características de abrasão, Figura 6.31, (ondas de Schallamach), foram observadas com diferentes graus de intensidade.

Figura 6.31 - Imagens das superfícies abrasadas para todos os níveis de força aplicada após 35,5 min. Em todos os casos o sentido de abrasão é da esquerda para a direita (👉).

6.2.5.2.9. *Comprimento das ondas de Schallamach*

Após se comprovar a existência das ondas de Schallamach, decidiu-se verificar se a hipótese levantada por SCHALLAMACH (1957/1958) e FUKAHORI e YAMAZAKI (1995), no qual relatam que o comprimento de onda de abrasão varia com a força aplicada, seria válida para o caso estudado. Todavia, antes de se chegar a uma conclusão foi desenvolvido um método para o cálculo do comprimento de onda, pois não foi encontrada na bibliografia uma maneira clara de se determinar este comprimento. Para tanto, foram desenvolvidos os seguintes passos:

- Registro fotográfico da superfície abradada, após atingir o regime estacionário, com número considerável de ondas que possibilite a sua contagem;
- Traçar três retas paralelas e ortogonais a direção das ondas na fotografia;
- Marcar cada cume da onda de abrasão;
- Contar o número de pontos em cada reta e de registrar o número obtido;
- Calcular o número de cumes médios através da contagem das três retas;
- Calcular o comprimento de onda médio obtido através da divisão do comprimento de uma reta pelo número de cumes médios;
- Calcular o desvio dos valores do comprimento de onda.

A Figura 6.32 e a Tabela 6.6 indicam os passos de como o comprimento de onda foi calculado para os casos apresentados nesta Dissertação. A aproximação utilizada da imagem foi de cinco vezes, o comprimento de cada reta utilizada foi de 1,5 mm.

Figura 6.32 - Critério do comprimento de onda, onde a linha vermelha representa o comprimento de 1,5 mm e as cruzes em amarelo o cume de uma onda, na superfície abradada com uma força aplicada de 33 N.

Tabela 6.6 - Valores dos cálculos dos valores médios e desvios de acordo com a força aplicada no corpo de prova.

Força [N]	Nº cumes na 1ª reta	Nº cumes na 2ª reta	Nº cumes na 3ª reta	Nº cumes médio	Comprimento de onda médio [μm]	Desvio
80	28	27	29	28,0	5,4	0,2
70	29	24	24	25,7	5,8	0,7
60	29	26	30	28,3	5,3	0,4
33	33	31	32	32,0	4,7	0,1
9	41	39	38	39,3	3,8	0,1

Através dos valores obtidos e calculados apresentados na Tabela 6.6, plotou-se a Figura 6.33 e nota-se que o comprimento de onda varia com a força aplicada, como observado pela bibliografia, e comprovou-se que esta relação é linear.

Figura 6.33 - Gráfico do comprimento de onda em função da força aplicada no corpo de prova. Os pontos são os valores calculados com suas barras de erros e a reta é regressão linear destes pontos que é apresentada junto a sua equação e seu coeficiente de determinação.

6.2.5.2.10. Resultados dos ensaios preliminares

Após os ensaios preliminares, foi possível fazer o levantamento da perda de massa em função do tempo, Figura 6.34, dos corpos de prova limpo com ação mecânica e com a utilização de água, verifica-se que a perda de massa pelo tempo é constante. Desta forma, é possível fazer o levantamento da taxa de abrasão (perda de massa pelo tempo) através da linearização dos pontos obtidos para uma determinada força aplicada, Tabela 6.7.

Fazendo um gráfico com os valores da Tabela 6.7, chega-se a Figura 6.35, onde utilizando uma linha de tendência exponencial e analisando o coeficiente de determinação, verifica-se que o comportamento da borracha em relação à abrasão segue o modelo proposto por SCHALLAMACH (1954,1957/58, 1968), GROSCH e SCHALLAMACH (1970), GENT e PULFORD (1983), MUHR e ROBERTS (1992), FUKAHORI e YAMAZAKI (1995) e FUKAHORI et al (2008, 2010), conforme Item 2.5.1. Sendo que os valores de α e φ da Equação [2.13] são $3 \cdot 10^{-6}$ e 1,5 respectivamente, resultando na seguinte Equação [6.2].

$$\dot{A} = 3 \cdot 10^{-6} \cdot w^{1,5}$$

[6.2]

Figura 6.34 - Gráfico da medida da diferença de massa do corpo de prova após a limpeza mecânica sob água corrente ao longo do tempo.

Tabela 6.7 - Tabela com os valores da taxa de abrasão de acordo com a força aplicada no corpo de prova.

Força [N]	Taxa de abrasão [g/min]
80	0,0026
70	0,0023
60	0,0013
33	0,0007
15	0,0002
9	0,0001

Figura 6.35 - Gráfico da taxa de abrasão em função da força aplicada no corpo de prova, onde os pontos são os valores obtidos, a curva é a linha de tendência exponencial destes pontos que apresenta a curva e o coeficiente de determinação mostrados nesta figura.

6.2.5.3. Conclusões dos ensaios preliminares

As principais Conclusões dos ensaios preliminares são:

- I. Areia pode ser reciclada por um número de vezes;
- II. Não há alteração dimensional significativa da roda de borracha após os ensaios;
- III. Durômetro Shore A manual mostrou-se ineficaz na medição da dureza do corpo de prova e da roda de borracha;
- IV. Limpeza mecânica com água mostrou-se mais eficiente;
- V. Deve-se utilizar um dessecador para armazenar os corpos de prova quando o ensaio for interrompido para continuar no dia seguinte, ou preferencialmente realizar os ensaios continuamente sem interrupção em um mesmo dia para a mesma força aplicada;
- VI. Riscos e ondas de Schallamach foram observados na superfície abradada do corpo de prova;
- VII. Observou três regiões distintas no corpo de prova: uma com desgaste abrasivo, outra sem desgaste e uma terceira provavelmente devido à erosão;

- VIII. Observou-se um comportamento linear entre o comprimento de onda de Schallamach e força aplicada no corpo de prova;
- IX. A taxa de desgaste em função da força aplicada no corpo de prova ensaiado segue uma lei exponencial: $\dot{A} = 3.10^{-6} \cdot w^{1,5}$.

Baseados nos ensaios preliminares foram definidos os níveis de força de 15 e 70 N, tempo de ensaio de 60 minutos, com interrupção a 10, 20 e 40 minutos, com os ensaios realizados em um mesmo dia.

Como a velocidade máxima do equipamento é de 196 rpm, a velocidade de rotação do motor escolhido foi de 150 rpm.

6.2.6. Ensaio finais

Baseados nos Resultados dos ensaios preliminares foram escolhidos para a realização dos ensaios os seguintes parâmetros:

- Preparação do corpo de prova com lixa d'água de grana 100 (Norton T223) com polimento manual, conforme adiantado no Item 6.2.3;
- Rotação do maquinário constante de 150 rpm;
- Areia utilizada com granulometria entre 0,6 mm e 0,3 mm e com reciclagem conforme já descrito nos ensaios preliminares;
- Tempo de ensaio de 60 min, com interrupção nos tempos de 10, 20 e 40 min para medição das massas;
- Realização das medições após limpeza com água e escova macia. Uso do durômetro foi abolido, devido aos resultados erráticos obtidos anteriormente (Item 6.2.5.2.3);
- Realização dos ensaios em apenas um dia, de modo a não haver influência na medição de massa, conforme Item 6.2.5.2.5. Para cada ensaio foi utilizado um único corpo de prova;
- Ensaio com três repetições.

6.2.6.1. Procedimentos dos ensaios finais

Cada ensaio teve o seu nível pré-determinado de força aplicado ao corpo de prova, de *tangente delta* do material e de envelhecimento, que são as variáveis do sistema. A ordem dos níveis das variáveis dos ensaios foi aleatorizada por meio de sorteio, com três repetições para cada nível de ensaio.

As etapas de cada ensaio estão descritas a seguir, na ordem apresentada, e, como nos ensaios preliminares, foi criada uma planilha para a orientação e anotação dos resultados, cujo modelo se encontra na Figura 6.36. Note que nesta planilha há em destaque a ordem dos ensaios, que foi devidamente seguida. Antes de iniciar os ensaios, os corpos de prova foram preparados previamente, ensacados em sacos tipo ZIP separadamente e devidamente identificados.

As etapas foram:

1. Selecionar o corpo de prova para o ensaio, segundo o seu envelhecimento termomecânico e *tangente delta*;
2. Limpar o corpo de prova utilizando uma escova dental macia e água corrente;
3. Marcar o corpo de prova utilizando caneta prateada identificando o sentido de ensaio;
4. Secar o corpo de prova utilizando um secador com jato de ar à temperatura ambiente;
5. Realizar quatro medições de massa do corpo de prova;
6. Fixar o corpo de prova no suporte;
7. Registrar fotograficamente a superfície do corpo de prova;
8. Fixar o suporte do corpo de prova na máquina de abrasão, sempre utilizando o mesmo sentido de fixação;
9. Verificar o nível de areia no depósito e adicionar areia se necessário;
10. Verificar a fixação do corpo de prova;
11. Colocar o contrapeso adequado conforme o nível de força exigido para o ensaio;
12. Medir a temperatura da superfície da borracha do corpo de prova da roda utilizando um pirômetro óptico (infravermelho);
13. Introduzir os parâmetros do ensaio no painel de controle da máquina;
14. Abrir a passagem de areia;
15. Iniciar o ensaio;
16. Após os 15 s de tempo de estabilização rotacional dado pela máquina, deve-se abaixar o braço de alavanca de modo que o corpo de prova encoste à roda de borracha;
17. Ao fazer uma interrupção no ensaio ou no seu término, levantar imediatamente o braço e a seguir fechar a passagem de areia;

18. Logo após a interrupção do ensaio ou do término do ensaio, fazer a medição de temperatura da superfície do corpo de prova utilizando um pirômetro óptico (infravermelho);
19. Fazer limpeza do corpo de prova mecanicamente utilizando uma escova dental macia e água corrente;
20. Secar o corpo de prova utilizando um secador de ar à temperatura ambiente;
21. Fazer quatro medições de massa do corpo de prova;
22. Medir a altura e a largura da marca de abrasão;
23. Seguir o planejamento experimental;
24. Ao final dos ensaios, fazer a limpeza da roda de borracha, utilizando acionamento manual da máquina.

	-	+
Tandel	0,213	0,260
Idade	nova	velha
Carga [N]	15	70

40 °C; 10 Hz; 14,5 % ± 5,0 %

REPETIÇÃO	1
-----------	---

rotação --> 150 rpm

ordem	Tandel	Idade	Carga	CP limpo com água e escova																	
				0 min [0]			10,0 min [+600 s]					20,0 min [+600 s]									
				massa [g]			Temp amb. [°C]	Temp CP final [°C]	massa [g]			largura [mm]	altura [mm]	Temp amb. [°C]	Temp CP final [°C]	massa [g]			largura [mm]	altura [mm]	
8	-	-	-																		
5	+	-	-																		
4	-	+	-																		
1	+	+	-																		
7	-	-	+																		
3	+	-	+																		
2	-	+	+																		
6	+	+	+																		

40,0 min [+1200 s]					60,0 min [+1200 s]								
Temp amb. [°C]	Temp CP final [°C]	massa [g]			largura [mm]	altura [mm]	Temp amb. [°C]	Temp CP final [°C]	massa [g]			largura [mm]	altura [mm]

Figura 6.36 - Planilha a ser preenchido (parte rosa) nos ensaios finais.

6.2.6.2. *Resultados dos ensaios finais*

A seguir estão descritos os resultados dos ensaios finais divididos em três abordagens. Na primeira, há o estudo para caso geral da borracha avaliando os três fatores: *tangente delta*, envelhecimento termomecânico e o força aplicada. Na segunda e na terceira abordagens tratam de casos particulares, sob a óptica da borracha nova e depois envelhecida para verificar o comportamento da borracha perante diferentes níveis de *tangente delta* e da força aplicada.

6.2.6.2.1. *Resultados gerais*

Inicialmente, foram plotados os valores de perdas de massa normalizados pela área de desgaste para cada condição de ensaio, Figura 6.37 e Figura 6.38. Para cada uma das 3 repetições, foi ajustada uma reta de regressão obtendo, desta forma, a sua equação para a taxa de desgaste e o seu respectivo coeficiente de determinação da reta. Através destes gráficos, foi possível observar que entre as repetições as retas de regressão se localizaram próximas uma das outras, apesar de algumas estarem um pouco deslocada como na Figura 6.38. Apesar disto, as suas taxas de abrasão, dada pelo coeficiente de determinação, podem ser consideradas equivalentes.

Figura 6.37 - Gráfico de perda de massa por área pelo tempo com os níveis de todas as variáveis baixo (*tangente delta*: 0,213; borracha nova; e força 15 N), com suas respectivas retas de regressão e coeficiente de determinação (R^2).

Figura 6.38 - Gráfico de perda de massa por área pelo tempo com a *tangente delta* em alto nível e o envelhecimento termomecânico e a força aplicada em baixo nível (*tangente delta*: 0,260; borracha nova; e força 15 N), com suas respectivas retas de regressão e coeficiente de determinação (R^2).

A Tabela 6.8 apresenta os valores médios das taxas de abrasão, a estimativa da variância, a variância de um efeito e o erro padrão de um efeito que foram sequencialmente calculados através da Equação [4.1], Equação [4.2], Equação [4.3], Equação [4.4] e Equação [4.5], respectivamente.

Tabela 6.8 - Matriz de planejamento do experimento

Tandem (A)	Env. (B)	Força (C)	DESGASTE [g/(m ² .min)]								Estimativa da Variância	Variância de um efeito	Erro padrão de um efeito
			Valor (1ª repetição)	ordem de ensaio	Valor (2ª repetição)	ordem de ensaio	Valor (3ª repetição)	ordem de ensaio	Média	Variância dos ensaios			
-1	-1	-1	-1,68	8	-1,45	14	-1,40	23	-1,51	0,02	0,42	0,07	0,27
1	-1	-1	-1,06	5	-0,96	11	-0,99	17	-1,01	0,00			
-1	1	-1	-1,69	4	-1,26	13	-1,53	18	-1,50	0,05			
1	1	-1	-1,38	1	-1,00	10	-2,12	21	-1,50	0,33			
-1	-1	1	-5,27	7	-5,19	16	-3,95	24	-4,81	0,55			
1	-1	1	-5,90	3	-4,75	12	-3,98	20	-4,88	0,93			
-1	1	1	-7,08	2	-6,34	15	-5,60	19	-6,34	0,55			
1	1	1	-11,49	6	-13,19	9	-11,51	22	-12,06	0,95			

Verifica-se através da Tabela 6.8, que as variâncias dos ensaios com valores mais elevados são aqueles cujos níveis de força são também maiores, fazendo com que o valor do erro padrão de um efeito tenha valor mais alto.

Após o preenchimento da matriz de planejamento do experimento, foi preenchida a matriz dos efeitos. Para isto, foi calculada primeiramente a estimativa de cada efeito, através da Equação [4.6], e logo após o valor de $|t(16)|$, através da Equação [4.7], para então auferir o valor p. Por fim, foi preenchida a Tabela 6.9, verificando-se que todos os efeitos são significativos, tanto através do valor do erro padrão, que é menor que a estimativa dos efeitos dividida por dois, como pelo valor de p, cujo valor é menor que 1%.

Tabela 6.9 - Matriz dos efeitos, com os valores calculados.

Fatores		Efeito	Erro padrão	t(16)	p
Média		-4,20	0,13	31,66	7,4E-16
Fatores principais	Tandel (A)	-1,32	0,27	4,99	1,3E-04
	Env. Term. (B)	-2,30	0,27	8,67	1,9E-07
	Força (C)	-5,64	0,27	21,27	3,7E-13
Interação de dois fatores	AB	-1,54	0,27	5,80	2,7E-05
	AC	-1,57	0,27	5,93	2,1E-05
	BC	-2,06	0,27	7,76	8,2E-07
Interação de três fatores					
	ABC	-1,29	0,27	4,84	1,8E-04

Para verificar o grau de importância de cada termo, foi levantado um gráfico de barras da estimativa dos efeitos, Figura 6.39, onde se nota a predominância do fator força aplicada na influência da taxa de desgaste sobre a área da borracha estudada.

Figura 6.39 - Gráfico mostrando os valores das estimativas dos efeitos para a análise do grau de importância de cada fator estudado através das barras. O erro é dado através do erro padrão. A reta horizontal representa o critério de consideração para um efeito ser considerado significativo.

A equação de regressão codificada encontrada para o cálculo da taxa de desgaste em função das variáveis estudadas é dada pela Equação [6.3].

$$\begin{aligned} \frac{\dot{A}}{\text{área}} = & -4,20 - 0,66 * X1_{cod} - 1,15 * X2_{cod} - 2,82 * X3_{cod} - 0,77 \\ & * X1_{cod} * X2_{cod} - 0,79 * X1_{cod} * X3_{cod} - 1,03 * X2_{cod} \\ & * X3_{cod} - 0,64 * X1_{cod} * X2_{cod} * X3_{cod} \end{aligned} \quad [6.3]$$

Para saber o grau de aderência do modelo com os dados obtidos através do experimento foi levantado o coeficiente de múltipla determinação ajustado (R^2_{ajust}), Equação [5.6], cujo valor é apresentado a seguir⁶⁰.

$$R^2_{ajust} = 0,97$$

Através deste valor, muito próximo ao valor unitário, é possível afirmar estatisticamente e numericamente que a Equação [6.3] representa bem a taxa de desgaste em função da *tangente delta*, envelhecimento termomecânico e força aplicada.

De forma complementar, visto que já foi verificado que todos os efeitos são significativos para equação da taxa de desgaste, foi calculado também o valor do coeficiente de múltipla determinação (R^2) para verificar se os valores de R^2_{ajust} e R^2 são próximos. Como esperado, a diferença entre R^2_{ajust} e R^2 foi pequena, com uma diferença de 0,01, sendo o valor de R^2 de

$$R^2 = 0,98$$

Com a finalidade de se aprofundar ainda mais nos resultados, foi analisado os níveis do fator qualitativo separadamente, restando assim uma análise para a borracha nova e

⁶⁰ As matrizes X e $\hat{Y}$, referentes à Equação [5.3], necessárias para o cálculo do R^2 e R^2_{ajust} encontram-se no Apêndice E.

outra para envelhecida, de modo a se conseguir um gráfico 3D de superfície de resposta para análise.

6.2.6.2.2. Borracha nova

Uma vez obtida a Matriz de Planejamento, Tabela 6.8, para o caso geral, esta servirá de base para o estudo tanto da borracha nova quanto da borracha envelhecida, apresentada no próximo item. Para o estudo da borracha nova, deve-se fazer primeiramente uma nova Matriz de Planejamento selecionando apenas os resultados de interesse de estudo, como mostrado na Tabela 6.10. Observa-se que o nível de envelhecimento termomecânico possui apenas o valor -1, representativo do nível da borracha nova.

Tabela 6.10 - Matriz de planejamento do experimento para a borracha nova.

Tandel (A)	Env. (B)	Força (C)	DESGASTE BORRACHA NOVA [g/(m².min)]										Erro padrão de um efeito
			Valor (1ª repetição)	ordem de ensaio	Valor (2ª repetição)	ordem de ensaio	Valor (3ª repetição)	ordem de ensaio	Média	Variância dos ensaios	Estimativa da Variância	Variância de um efeito	
-1	-1	-1	-1,68	8	-1,45	14	-1,40	23	-1,51	0,02	0,38	0,13	0,35
1	-1	-1	-1,06	5	-0,96	11	-0,99	17	-1,01	0,00			
-1	-1	1	-5,27	7	-5,19	16	-3,95	24	-4,81	0,55			
1	-1	1	-5,90	3	-4,75	12	-3,98	20	-4,88	0,93			

Para o cálculo da estimativa da variância, a variância de um efeito e o erro padrão de um efeito, foram utilizadas as Equação [4.3], Equação [4.4] e Equação [4.5], respectivamente apenas com os dados da borracha nova.

Após o levantamento da Matriz de Planejamento, o próximo passo para a análise da borracha nova é obter a estimativa dos efeitos da *tangente delta*, da força e da interação entre estes dois termos e verificar o seu respectivo grau de significância. Para tanto, faz-se necessário para facilitar o estudo o levantamento da Matriz dos Efeitos, utilizando a Equação [4.6] e a Equação [4.7], obtendo-se a Tabela 6.11.

Tabela 6.11 - Matriz dos efeitos para o estudo da borracha nova, com os valores calculados.

Fatores		Efeito	Erro padrão	t(16)	p
Média		-3,05	0,18	17,24	1,1E-07
Fatores principais	Tandel (A)	0,21	0,35	0,61	5,6E-01
	Força (C)	-3,58	0,35	10,13	7,7E-06
Interação de dois fatores	AC	-0,29	0,35	0,81	4,4E-01

Observa-se que os fatores *tangente delta* e a interação entre a *tangente delta* e a força não apresentam efeito significativo para o desgaste da borracha nova, já que o módulo do seu efeito é inferior a duas vezes o erro padrão e também pelo fato do valor p ser superior a 1%. Esta falta de significância implica que apesar destes dois fatores serem importantes para o desgaste geral da borracha, não são para a borracha nova, chegando-se à conclusão que para a borracha envelhecida estes fatores são significativamente relevantes, como será visto no próximo item.

Assim como no caso geral de estudo do desgaste da borracha em função da *tangente delta*, do envelhecimento termomecânico, da força aplicada e suas interações, para o estudo particular da borracha nova foi levantado o gráfico de barras para se verificar visualmente a importância de cada efeito ou a sua insignificância, Figura 6.40.

Figura 6.40 - Gráfico mostrando os valores das estimativas dos efeitos para a análise do grau de importância de cada fator estudado através das barras para a borracha nova. O erro é dado através do erro padrão. A reta horizontal representa o critério de consideração para um efeito ser considerado significativo.

Neste caso, a equação de regressão codificada encontrada para o cálculo da taxa de desgaste para a borracha nova em função das variáveis estudadas é dada pela Equação [6.4]. Deste modo o gráfico de resposta para esta Equação corresponde ao da Figura 6.41.

$$\frac{\dot{A}}{\text{área}} = -3,05 - 1,79 * X3_{cod} \quad [6.4]$$

Figura 6.41 - Gráfico de resposta da taxa de desgaste pela área relativa à borracha nova. Observando que apenas a força aplicada exerce alguma influência.

Visto a Equação que descreve a taxa de desgaste da borracha nova, resta saber o seu grau de aderência do modelo; para isto foi calculado o coeficiente de múltipla determinação ajustado (R^2_{ajust}), Equação [5.6], cujo valor é apresentado a seguir. Deste modo, chega-se a conclusão que o modelo calculado é representativo do sistema real.

$$R^2_{ajust} = 0,90$$

Após esta conclusão, resta saber o valor do coeficiente de múltipla determinação (R^2) e a sua diferença para o R^2_{ajust} , já que no modelo calculado, dois dos três termos possíveis para a Equação de taxa de desgaste da borracha nova, foram insignificantes. Utilizando a Equação [5.5], chega-se ao valor de:

$$R^2 = 0,93$$

Deste modo, tem-se uma diferença de 0,03, que não é expressiva, mas que é maior do que os 0,01 encontrados para o caso geral.

6.2.6.2.3. Borracha envelhecida

A borracha envelhecida foi analisada do mesmo modo que a borracha nova. Primeiramente foi feito o levantamento da Matriz de Planejamento para a borracha envelhecida, que possui apenas o valor +1, positivo, no nível do envelhecimento termomecânico, conforme é mostrada na Tabela 6.12.

Tabela 6.12 - Matriz de planejamento do experimento para a borracha envelhecida.

Tandel (A)	Env. (B)	Força (C)	DESGASTE BORRACHA ENVELHECIDA [g/(m².min)]										
			Valor (1ª repetição)	ordem de ensaio	Valor (2ª repetição)	ordem de ensaio	Valor (3ª repetição)	ordem de ensaio	Média	Variância dos ensaios	Estimativa da Variância	Variância de um efeito	Erro padrão de um efeito
-1	1	-1	-1,69	4	-1,26	13	-1,53	18	-1,50	0,05	0,23	0,04	0,20
1	1	-1	-1,38	1	-1,00	10	-2,12	21	-1,50	0,33			
-1	1	1	-7,08	2	-6,34	15	-5,60	19	-6,34	0,55			
1	1	1	-11,49	6	-13,19	9	-11,51	22	-12,06	0,95			

Posteriormente, foi levantada a Matriz dos Efeitos para a borracha envelhecida, Tabela 6.13. Neste caso, é possível identificar que todos os efeitos são significativos como no caso geral, ao contrário do caso da borracha nova, como mostrado no Item 6.2.6.2.2, indicando que o fator *tangente delta* só se torna importante quando a borracha envelhece.

Tabela 6.13 - Matriz dos efeitos para o estudo da borracha envelhecida, com os valores calculados.

Fatores		Efeito	Erro padrão	t(16)	p
Média		-5,35	0,10	54,10	1,5E-11
Fatores principais	Tandel (A)	-2,86	0,20	14,46	5,1E-07
	Força (C)	-7,71	0,20	38,95	2,1E-10
Interação de dois fatores	AC	-2,86	0,20	14,45	5,1E-07

Observa-se pelo Gráfico de barras da Figura 6.42 o grau de importância de cada fator, principalmente da força aplicada, diante do critério de consideração se um fator é significativo para o estudo ou não.

Figura 6.42 - Gráfico mostrando os valores das estimativas dos efeitos para a análise do grau de importância de cada fator estudado através das barras para a borracha envelhecida. O erro é a dado através do erro padrão. A reta horizontal representa o critério de consideração para um efeito ser considerado significativo.

Através dos valores das estimativas dos efeitos, Tabela 6.13, pode-se chegar a Equação da taxa de desgaste da borracha envelhecida codificada, Equação [6.5]. Através desta equação, pode-se chegar num Gráfico de superfície 3D, Figura 6.43.

$$\frac{\dot{A}}{\text{área}} = -5,35 - 1,43 * X1_{cod} - 3,85 * X3_{cod} - 1,43 * X1_{cod} * X3_{cod} \quad [6.5]$$

Figura 6.43 - Gráfico de resposta da taxa de desgaste pela área relativa à borracha envelhecida. Observando que apenas a força aplicada exerce alguma influência.

Diante do grau de significância dos efeitos é de se esperar que o grau de aderência do modelo encontrado em relação aos valores reais seja elevado, tendo então o valor do coeficiente de múltipla determinação ajustado (R^2_{ajust}), Equação [5.6], muito próximo ao valor unitário. Como pode ser notado o valor de R^2_{ajust} , faz jus a este pensamento. Ademais, o valor do coeficiente de múltipla determinação (R^2) é igual ao de R^2_{ajust} , demonstrando que todos os fatores em consideração, *tangente delta*, força aplicada e a sua interação são altamente significativos para o sistema em estudo.

$$R^2_{ajust} = 0,98$$

$$R^2 = 0,98$$

7. CONCLUSÕES

- I. Todos os fatores estudados, dentro dos intervalos de interesse, são importantes para o desgaste, sendo a força aplicada (C) o fator com maior significância, seguido pelo nível de envelhecimento termomecânico (B) e interação entre a força e o envelhecimento (BC) como mostrado na Figura 7.1;

Figura 7.1 - Gráfico da Figura 6.39 com os fatores colocados na ordem de significância.

- II. A força aplicada tem mais que o dobro de influência sobre o desgaste do que os demais fatores;
- III. Para a borracha de polibutadieno baixo cis nova, a *tangente delta* não exerce influência significativa no desgaste abrasivo ao contrário da borracha envelhecida;
- IV. As equações de taxa de desgaste pela área da borracha de polibutadieno de baixo cis encontradas para o caso geral, para a borracha nova e envelhecida com seus respectivos coeficientes de múltipla determinação ajustado (R_{ajust}^2)⁶¹ são:

⁶¹ As parcelas das equações das taxas de desgaste pela área são negativas demonstrando a perda de massa ao longo do ensaio de abrasão.

<i>Caso geral</i>	$\frac{\dot{A}}{\dot{a}rea} = -4,20 - 0,66 * X1_{cod} - 1,15 * X2_{cod} - 2,82 * X3_{cod} - 0,77$ $* X1_{cod} * X2_{cod} - 0,79 * X1_{cod} * X3_{cod} - 1,03 * X2_{cod}$ $* X3_{cod} - 0,64 * X1_{cod} * X2_{cod} * X3_{cod}$	$R^2_{ajust} = 0,97$
<i>Borracha nova</i>	$\frac{\dot{A}}{\dot{a}rea} = -3,05 - 1,79 * X3_{cod}$	$R^2_{ajust} = 0,90$
<i>Borracha envelhecida</i>	$\frac{\dot{A}}{\dot{a}rea} = -5,35 - 1,43 * X1_{cod} - 3,85 * X3_{cod} - 1,43 * X1_{cod} * X3_{cod}$	$R^2_{ajust} = 0,98$

- V. A relação entre taxa de abrasão e força normal aplicada para a borracha com baixa *tangente delta* é: $\dot{A} = 3.10^{-6}.w^{1,5}$, concordando com a lei exponencial relatada na literatura;
- VI. O fator exponencial, "1,5" da relação acima, é diferente do valor unitário, indicando que mecanismo de abrasão seja feito através de um abrasivo “suave” (“*blunt abrader*”), em vez de pontudo (“*sharp abrader*”);
- VII. A relação entre comprimento de onda de abrasão e força normal aplicada para o material estudado com baixa *tandem* é: $\lambda [\mu m] = 0,025 * F[N] + 3,724$;
- VIII. Observação do fenômeno de “*smearing*” na superfície da borracha quando esta estava sendo polida com lixa grana de 400 e 500 no seco. Na literatura este fenômeno está associado ao baixo nível de força aplicada;
- IX. Ao adicionar água como meio interfacial no polimento com lixa grana de 400, não foi observada a presença de uma camada de um material pastoso na superfície polida.

Sugere-se fortemente, em trabalhos futuros, estudar a relação entre coeficiente de atrito e *tangente delta* e o levantamento dos gráficos presentes na Figura 2.65 para diversos materiais de modo a se compreender mais sobre o comportamento da *tangente delta* em borrachas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6177:1999** - Transportadores contínuos – Transportadores de correia – Terminologia.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7214:1982** – Areia Normal para ensaio de cimento.

ARAÚJO, R. **Aumento de confiabilidade em correias transportadoras por manutenção preventiva e corretiva**. 2010. 87 f. Monografia (Pós-graduação Lato Senso em Beneficiamento Mineral) - Faculdade de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

ASSOCIATION FOR RUBBER PRODUCTS MANUFACTURERS (ARPM). **Conveyor belt rubber cover grades**. [S.l.: s.n.], [201-?].

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1566:2011** -Standard Terminology Relating to Rubber.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D623:2007** - Standard Test Methods for Rubber Property – Heat Generation and Flexing Fatigue in Compression.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 65:2000** - Standard Test Methods for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/ Rubber Wheel Apparatus.

BARQUINS, M. Friction and wear of rubber-like materials. **Wear**, v. 160, n. 1, p. 1-11, 1993.

BARQUINS, M.; COURTEL, R. Rubber friction and the rheology of viscoelastic contact. **Wear**, v. 32, n. 2, p. 133-150, 1975.

BHUSHAN, B. **Introduction to Tribology**. United States of America. John Wiley & Sons. 2013.

- BLOW, C. M.; GARNER, T. L. Fatty acid softeners in rubber compounding. **Transactions of the institution of rubber industry**, v. 10, n. 4, p. 446-472, 1935.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistic for experimenters, an introduction to design, data analysis and model building**. United States of America. John Wiley & Sons. 1978.
- BRASIL. Congresso. Senado. Resolução CONAMA nº 416 de 30 de setembro de 2009. Diário Oficial da União (DOU), n. 188, p. 64-65, out. 2009.
- CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: An introduction**. United States of America. John Wiley. 2007.
- CARDOSO, F. A. **Estudo do desempenho dos compostos de borracha utilizados na fabricação da banda de rodagem dos pneus automotivos em função dos pavimentos das rodovias**. 2010. 110 f. Dissertação (mestrado em Engenharia) – Faculdade de Engenharia Mecânica - Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Conveyor Equipment Manufacturers Association (CEMA). **Belt Conveyors for Bulk Materials**. 2005.
- CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA BORRACHA. **Misturadores Abertos**. Disponível em: <http://www.ctb.com.pt/?page_id=6131>. Acesso em: 01 fev. 2013.
- CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA BORRACHA. **Vulcanização em prensa rotocure**. Disponível em: <http://www.ctb.com.pt/?page_id=7745>. Acesso em: 13 jul. 2014.
- Curso Flexlab de Tecnologia da Borracha. Material disponível no curso. 2012.
- DATTA, R. N. **Rubber Curing Systems**. United Kingdom. Smithers Rapra Publishing. 2001, Rapra Review Reports, v. 12, n. 12.
- ECONOCENTER RECICLAGEM. **A Borracha e o Pneu: Reaproveitamento e reciclagem**. Disponível em: <<http://www.econocenter.com.br/reciclagem/borracha.htm>>. Acesso em: 31 jan. 2013.
- FUKAHORI, Y.; YAMAZAKI, H. Mechanism of rubber abrasion. Part I: Abrasion pattern formation in natural rubber vulcanizate. **Wear**, v. 171, n. 1-2, p. 195-202. 1994 A.

- FUKAHORI, Y.; YAMAZAKI, H. Mechanism of rubber abrasion. Part II: General rule in abrasion pattern formation in rubber-like materials. **Wear**, v. 178, n. 1-2, p. 109-116, 1994 B.
- FUKAHORI, Y.; YAMAZAKI, H. Mechanism of rubber abrasion. Part III: How is friction linked to fracture in rubber abrasion? **Wear**, v. 188, n. 1-2, p. 19-26, 1995.
- FUKAHORI, Y.; LIANG, H.; BUSFIELD, J. J. C. Criteria for crack initiation during rubber abrasion. **Wear**, v. 265, n. 3-4, p. 387-395, 2008.
- FUKAHORI, Y.; GABRIEL, P.; BUSFIELD, J. J. C. How does rubber truly slide between Schallamach waves and stick-slip motion? **Wear**, v. 269, n. 11-12, p. 854-866, 2010.
- GENT, A. N. Mechanical Properties of Rubber. In: GENT, A. N.; WALTER, J. D. **The pneumatic tire**. Akron (Ohio, Estados Unidos), 2006. p. 28-76.
- GENT, A. N.; PULFORD, C. T. R. Mechanisms of rubber abrasion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 28, n. 3, p. 943-960, 1983.
- GHELLER, J.; HACKBART, F. S. **Análise das Propriedades Dinâmico-Mecânicas em Compostos de Borracha**. 2007. 22 f. Dossiê técnico – Centro Tecnológico de Polímeros, Senai CETEPO, Rio Grande do Sul.
- GIMENEZ, R, L. **Sólidos viscoelásticos: Área de hemiesfera de borracha contra uma superfície de vidro**. 2010. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Faculdade de Engenharia Mecânica - Universidade de São Paulo, São Paulo.
- GOODYEAR CORPORATE. **The Charles Goodyear Story: The Strange Story of Rubber**. Disponível em: <http://www.goodyear.com/corporate/history/history_story.html>. Acesso em: 17 jul. 2012.
- GROSCH, K. A. The relation between the friction and visco-elastic properties of rubber. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical and Physical Sciences**, v. 274, n. 1356, p. 21-39, 1963.
- GROSCH, K. A.; SCHALLAMACH, A. Relation between abrasion and strength of rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 39, n. 2, p. 287-305, 1966.

- GROSCH, K. A.; SCHALLAMACH, A. The load dependence of laboratory abrasion and tire wear. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 43, n. 4, p. 701-713, 1970.
- HILL, D. J. T. et al. Laboratory wear testing of polyurethane elastomers. **Wear**, v. 208, n. 1, p.155-160, 1997.
- HERTZBERG, R. W. **Deformation and fracture mechanics of engineering materials**. United States of America. John Wiley & Sons, Inc. 1996.
- HIGGINS, D. D.; MARMOA, B. A.; JEFFREEB, C. E.; KOUTSOSA, V.; BLACKFORD, J. R. Morphology of ice wear from rubber–ice friction tests and its dependence on temperature and sliding velocity. **Wear**, v. 265, n. 5-6, p. 634-644, 2008.
- HIGGINS, R. A. **Propriedades e estruturas dos materiais de engenharia**. São Paulo. DIFEL. 1982.
- HOFMANN, W. **Rubber technology handbook**. United States of America. Hanser. 1996.
- HUTCHINGS, I. M. **Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials**. United States of America. Butterworth-Heinemann LTD. 1992.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 1382:1996 - Rubber – Vocabulary.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO D1566: 2011** - Standard Terminology Relating to Rubber
- LIANG, H.; FUKAHORI, Y.; THOMAS, A. G.; BUSFIELD, J. J. C. Rubber abrasion at steady state. **Wear**, v. 266, n. 1-5, p. 288-296, 2009.
- MARK, J.E.; ERMAN, B.; EIRICH, F.R. **The Science and Technology of Rubber**. United States of America. Academic Press. 2005.
- MAEGAWA, S.; NAKANO, K. Mechanism of Stick-slip Associated with Schallamach waves. **Wear**, v. 268, n. 7-8, p. 924-930, 2009.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. United States of America. John Wiley & Sons. 2000.

- MOORE, D. F. **Principles and Applications of Tribology**. United Kingdom. Pergamon Press. 1975.
- MUHR, A. H.; ROBERTS, A. D. Rubber abrasion and wear. **Wear**, v. 158, n. 1-2, p. 213-228, 1992.
- MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Organic Chemistry**. United States of America. Prentice-Hall. 2002.
- NETO, B. B. et al. **Como Fazer Experimentos Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Editora Unicamp. Campinas. 2001.
- PIRELLI PNEUS. Dados fornecidos pessoalmente.
- ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. 2 ed. São Leopoldo, Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2003.
- RODRIGUES, E. B. **Estudo da Estabilidade das Propriedades Mecânicas e Químicas de Compostos de Borracha Vulcanizados com Enxofre Após Envelhecimento Térmico e Oxidativo**. 2010. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Faculdade de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- RUBBERPEDIA. **Borracha de polibutadieno (BR)**. Disponível em <<http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-polibutadieno.php>>. Acesso em: 25 jun. 2013.
- SANTOS, G. C. **Recuperação de Borracha EPDM Utilizando EPDM Modificado com Dodecanotiol como Agente Compatibilizante**. 2006. 78 f. Dissertação (mestrado em Engenharia) – Faculdade de Engenharia Química - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- SCHALLAMACH, A. Abrasion pattern on rubber. **Transactions of the Institution of Rubber Industry**, v. 28, n. ?, p. 256-268, 1952 A.
- SCHALLAMACH, A. Abrasion of rubber by a needle. **Journal of Polymer Science**, v.9, n. 5, p. 385-404, 1952 B.

SCHALLAMACH, A. On the abrasion of rubber. **Proceedings of the Physical Society. Section B**, v. 67, n. 12, p. 883-891, 1954.

SCHALLAMACH, A. Friction and abrasion of rubber. **Wear**, v. 1, n. 5, p. 405-413, 1957/58.

SCHALLAMACH, A. Recent advances in knowledge of rubber friction and tire wear. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 41, n. 1, p. 209-244, 1968 A.

SCHALLAMACH, A. Abrasion, fatigue, and smearing of rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 12, n. 2, p. 281-293, 1968 B.

SCHALLAMACH, A. How does rubber slide? **Wear**, v. 17, n. 4, p. 301-312, 1971.

THOMAS, A. G. Factors Influencing the Strength of Rubbers. **Journal of Polymer Science**, vol. 48, n. 1, p 145-157, 1974.

UCHIYAMA, Y.; ISHINO, Y. Pattern abrasion mechanism of rubber. **Wear**, v. 158, n. 1-2, p. 141-155, 1992.

VIEIRA, T. **Asphaltic pavement surface analysis and its effects on the tyre-pavement friction performance**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de São Paulo, São Paulo.

WHELAN, A.; LEE, K. S. **Developments in Rubber Technology**. United Kingdom. Applied Science Publishers LTD. 1979

WILLIAMS, M. L.; LANDEL, R. F.; FERRY, J. D. The temperature dependence of relaxation mechanism in amorphous polymers and other glass-forming liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 14, p. 3701-3707, 1955.

APÊNDICE

A – Cálculos referentes ao projeto do braço de alavanca

- **Considerações gerais**

- Furos e rasgos serão desconsiderados de modo a facilitar nas contas;
- Braço considerado uma viga engastada no ponto O;
- M_A é o momento equivalente do peso morto do braço já existente da máquina;
- F é a força externa representativa do peso a ser adicionado à máquina para o alívio de força no corpo de prova;
- Força F não ultrapassará o valor de equilíbrio, onde $M_O = 0$.

- **Considerações do material:**

$$E_{\text{aço carbono}} = 200,00 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$$

$$\rho_{\text{aço}} = 7,90 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$g = 9,80 \text{ m/s}^2$$

- **Momento do peso morto da máquina:**

$$M_A = 33,00 \cdot 0,20 = 6,60 \text{ Nm}$$

- **Cálculo da força distribuída**

$$q_1 = (b_1 \cdot h_1 + b_2 \cdot h_2) \cdot \rho_{\text{aço}} \cdot g$$

$$q_1 = (2,00 * 36,00 + 39,00 * 2,00) * 10^{-6} * 7,90.10^3 * 9,80$$

$$q_1 = 11,61 \text{ N/m}$$

- **Peso total**

$$Peso_{total} = (l_1 + l_2 + l_3) * q_1$$

$$Peso_{total} = (52,00 + 258,50 + 19,50) * 10^{-3} * 11,61$$

$$Peso_{total} = 3,83 \text{ N}$$

- **Cálculo do momento resultante no ponto O**

$$M_O = \frac{(l_2 + l_3)^2}{2} * q_1 - \frac{(l_1)^2}{2} * q_1 - M_A + l_2 * F$$

$$M_O$$

$$= \frac{(258,50 + 19,50)^2 - (52,00)^2}{2} * [10^{-6} * 11,61] - 6,60$$

$$+ 258,50 * 10^{-3} * F$$

$$M_O = 0,45 - 0,02 - 6,60 + 0,26 * F$$

$$M_O = -6,17 + 0,26 * F$$

- **Para o braço ser equilibrado $\rightarrow M_O = 0 \text{ Nm}$, então:**

$$F = 23,86 \text{ N}$$

- **Cálculo de centro de massa do perfil**

$$y_c = \frac{\sum y_i * A_i}{\sum A_i}$$

$$y_c = \frac{\frac{h_1}{2} * (b_1 * h_1) + \frac{h_2}{2} * (b_2 * h_2)}{(b_1 * h_1) + (b_2 * h_2)}$$

$$y_c = \frac{\frac{36,00}{2} * (2,00 * 36,00) + \frac{2,00}{2} * (39,00 * 2,00)}{(2,00 * 36,00) + (39,00 * 2,00)}$$

$$y_c = 9,16 \text{ mm}$$

- **Cálculo do momento de inércia do perfil**

$$I_{1c} = I_1 + A_1 * d_1^2$$

$$I_{1c} = \frac{b_1 * h_1^3}{12} + b_1 * h_1 * \left[y_c - \frac{h_1}{2} \right]^2$$

$$I_{1c} = \frac{2,00 * 36,00^3}{12} + 2,00 * 36,00 * \left[9,16 - \frac{36,00}{2} \right]^2$$

$$I_{1c} = 13402,48 \text{ mm}^4$$

$$I_{2c} = I_2 + A_2 * d_2^2$$

$$I_{2c} = \frac{b_2 * h_2^3}{12} + b_2 * h_2 * \left[y_c - \frac{h_2}{2} \right]^2$$

$$I_{2c} = \frac{39,00 * 2,00^3}{12} + 39,00 * 2,00 * \left[9,16 - \frac{2,00}{2} \right]^2$$

$$I_{2c} = 5219,68 \text{ mm}^4$$

$$I_c = I_{1c} + I_{2c}$$

$$I_c = 18622,16 \text{ mm}^4$$

- Considerando $F = 22,58 \text{ N}$ e viga engastada no ponto O, tem-se:

- Cálculo do momento M_B

$$M_B = F * l_2 + q_1 * \frac{(l_2 + l_3)^2}{2}$$

$$M_B = 23,86 * 258,50 * 10^{-3} + 11,61 * \frac{(258,50 + 19,50)^2}{2} * 10^{-6}$$

$$M_B = 6,17 + 0,45$$

$$M_B = 6,62 \text{ Nm}$$

- Cálculo da linha elástica

$$E * I_c * y'' = -M_B + q_1 * x * \frac{x}{2} + F * x$$

$$E * I_c * y'' = -6,62 + 11,61 * x * \frac{x}{2} + 23,86 * x$$

$$E * I_c * y'' = -6,62 + 5,81 * x^2 + 23,86 * x$$

$$E * I_c * y' = -6,62 * x + 5,81 * \frac{x^3}{3} + 23,86 * \frac{x^2}{2} + C_1$$

$$E * I_c * y' = -6,62 * x + 1,94 * x^3 + 11,93 * x^2$$

$$E * I_c * y = -6,62 * \frac{x^2}{2} + 1,94 * \frac{x^4}{4} + 11,93 * \frac{x^3}{3} + C_2$$

$$E * I_c * y = -3,31 * x^2 + 0,16 * x^4 + 1,99 * x^3$$

- Cálculo de deslocamento máximo vertical em $x = l_2 + l_3$

$$y = \frac{-3,31 * x^2 + 0,16 * x^4 + 1,99 * x^3}{E * I_c}$$

$$y$$

$$= \frac{-3,31 * [(258,50 + 19,50) * 10^{-3}]^2 + 0,16 * [(258,50 + 19,50) * 10^{-3}]^4 +$$

$$+ \frac{1,99 * [(258,50 + 19,50) * 10^{-3}]^3}{200.10^9 * 18622,2 * 10^{-12}}$$

$$y = -4,99 * 10^{-5} \text{ m}$$

$$y = -0,05 \text{ mm}$$

- Cálculo da tensão máxima em $x = 0$

$$\sigma_{\text{máx}_{\text{compressão}}} = \frac{M_B * (h_1 - y_c)}{I_c}$$

$$\sigma_{\text{máx}_{\text{compressão}}} = \frac{6,62 * (36,00 - 9,16) * 10^{-3}}{18622,16 * 10^{-12}} * 10^{-6}$$

$$\sigma_{\text{máx}_{\text{compressão}}} = 9,54 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{\text{máx}_{\text{tração}}} = \frac{-M_B * y_c}{I_c}$$

$$\sigma_{\text{máx}_{\text{tração}}} = \frac{-6,62 * 9,16 * 10^{-3}}{18622,16 * 10^{-12}} * 10^{-6}$$

$$\sigma_{\text{máx}_{\text{tração}}} = 3,25 \text{ MPa}$$

B – Cálculos referentes à força efetiva no corpo de prova

Antes de efetuar os cálculos, precisou-se saber qual era a força (F do Apêndice A) colocada na posição dos contrapesos na máquina para que o braço ficasse em equilíbrio. Foram então utilizados os contrapesos já fabricados e um pequeno saco, onde foi possível adicionar areia até o momento no qual o braço ficasse na horizontal consoante a utilização de um nível. Ao final, a massa de equilíbrio foi a soma do peso 3, 4, 5 e o saco de areia de 300,66 g, o que totalizou uma massa de 2616,96 gramas.

- **Considerações gerais**

$$m_{eq} = 2616,96 \text{ g}$$

$$g = 9,80 \text{ m/s}^2$$

$$l_2 = 258,50 \text{ mm}$$

$$Y = 200,00 \text{ mm} \quad (\text{Distância vertical entre o apoio do braço e a posição do porta corpo de prova})$$

- **Cálculo da força no corpo de prova**

$$F_{CP} = \frac{(m_{contrapeso} - m_{eq}) * g * l_2}{Y}$$

$$F_{CP} = \frac{(m_{contrapeso} - 2616,96) * 10^{-3} * 9,80 * 258,50}{200,00}$$

$$F_{CP}[N] = 1,3 * 10^{-2} * m_{contrapeso}[g] - 33,15$$

C – Imagens 3D anaglifo

Figura 6.1 Anaglifo - Fotografia dos corpos de prova para ensaio de envelhecimento termomecânico ( ).

Figura 6.6 Anaglifo - Medição da força exercida em cima do corpo de prova ( ).

Figura 6.7 Anaglifo - Máquina de abrasão de roda de borracha a seco antes e depois da colocação do braço de alavanca para alívio da força exercida no corpo de prova ( ).

Figura 6.8 Anaglifo - Corpo de prova sendo dividido verticalmente de modo a criar uma superfície plana para o ensaio de abrasão, utilizando uma serrinha e um recipiente de modo a conter água que serve como lubrificante (👁️).

Figura 6.12 Anaglifo - Superfície da borracha com possível “*smearing*” após a sua abrasão com lixa grana 500 e sentido de desgaste da esquerda para a direita. As imagens a direita são um aproximação das imagens à esquerda (👁️).

Figura 6.31 Anaglifo - Imagens das superfícies abrasadas para todos os níveis de força aplicada após 35,5 min. Em todos os casos o sentido de abrasão é da esquerda para a direita (👁️).

D – Mudança de velocidade

No início deste projeto de Mestrado, foi pensando em se trabalhar com o fator de velocidade em dois níveis, assim como a força, o envelhecimento e *tangente delta*. Todavia, logo nos ensaios preliminares, o fator velocidade foi descartado.

Esta decisão foi tomada principalmente após a realização dos ensaios de 15 N com as rotações de 196 rpm (limite superior da máquina) e 132 rpm. Nota-se através da **Figura** que não é possível distinguir a taxa de desgaste nos dois níveis de rotação. Caberia então neste momento, ou diminuir o valor do menor nível ou aumentar o valor do maior nível, mas utilizando o maquinário disponível não é possível aumentar o valor do nível máximo de velocidade e para diminuir o valor de rotação mínimo o ensaio demoraria muito e também não é possível saber a confiabilidade destes ensaios, pois muito provavelmente qualquer modificação de variáveis não controladas poderiam impactar no resultado final. Lembrando que os comprimentos de rotação equivalentes dos ensaios devem ser iguais para os dois níveis de velocidade por isto no ensaio com menor velocidade o tempo de ensaio é maior.

Figura - Gráfico de perda de massa pelo tempo para força aplicada de 15 N com dois ensaios com rotação de 196 rpm e um ensaio de 132 rpm.

E – Cálculo do R^2 e do R^2_{ajust}

Para o cálculo dos valores dos coeficientes de múltipla determinação (R^2) e dos coeficientes de múltipla determinação ajustados (R^2_{ajust}) é necessário fundamentalmente a discretização das matrizes X e $\hat{Y}$, referentes à Equação [5.3] e do tamanho da matriz X .

Modelo	X	$\hat{Y}$
Modelo global estudado $R^2 = 0,98$ $R^2_{ajust} = 0,97$	$\begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & -1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & -1 & +1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & -1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & -1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix}_{(24 \times 8)}$	$\begin{bmatrix} -1,68 \\ -1,06 \\ -1,69 \\ -1,38 \\ -5,27 \\ -5,90 \\ -7,08 \\ -11,49 \\ -1,45 \\ -0,96 \\ -1,26 \\ -1,00 \\ -5,19 \\ -4,75 \\ -6,34 \\ -13,19 \\ -1,40 \\ -0,99 \\ -1,53 \\ -2,12 \\ -3,95 \\ -3,98 \\ -5,60 \\ -11,51 \end{bmatrix}_{(24 \times 1)}$
Modelo “borracha nova” estudado $R^2 = 0,93$ $R^2_{ajust} = 0,90$	$\begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix}_{(12 \times 4)}$	$\begin{bmatrix} -1,68 \\ -1,06 \\ -5,27 \\ -5,90 \\ -1,45 \\ -0,96 \\ -5,19 \\ -4,75 \\ -1,40 \\ -0,99 \\ -3,95 \\ -3,98 \end{bmatrix}_{(12 \times 1)}$

<p>Modelo “borracha envelhecida” estudado</p> <p>$R^2 = 0,98$</p> <p>$R^2_{\text{ajust}} = 0,98$</p>	$\begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix}_{(12 \times 4)}$	$\begin{bmatrix} -1,69 \\ -1,38 \\ -7,08 \\ -11,49 \\ -1,26 \\ -1,00 \\ -6,34 \\ -13,19 \\ -1,53 \\ -2,12 \\ -5,60 \\ -11,51 \end{bmatrix}_{(12 \times 1)}$
--	--	---