



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



TRABALHO DE CONCLUSÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE AS PRINCIPAIS VARIÁVEIS DE  
PROCESSO DE UM MISTURADOR INTERNO E AS PROPRIEDADES  
MECÂNICAS DE UM COMPOSTO ELASTOMÉRICO

Adriane Machado de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Co-orientador: Jair Carlos Bitello Silva

Novembro de 2010

## **AGRADECIMENTOS**

*Agradeço, primeiramente, a Deus, por ter me dado a chance de chegar até aqui e por ter me dado forças para seguir em frente em todos os momentos difíceis.*

*Ao Prof. Nilo, por sua brilhante orientação e ajuda para conclusão deste trabalho.*

*A todos meus colegas de trabalho, que contribuíram para realização deste experimento, em especial ao Jair Bitello, que me orientou e me transmite a cada dia novos conhecimentos da indústria, à Patrícia F. do Prado, pela ajuda para fazer milhares de análises, e à equipe do Laboratório de Controle Rápido pelos milhares de testes realizados, pela força e pela compreensão dos meus dias de loucura.*

*Finalmente, agradeço às pessoas que amo, família, amigos, que acreditaram em mim, e, especialmente, à minha vó que se preocupou comigo a cada minuto de estudo durante as madrugadas, finais de semana e feriados, deixando sempre pronta uma térmica de cafezinho para mim.*

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	1
2.	CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1.	FORMULAÇÃO DE UM COMPOSTO DE BORRACHA .....	2
2.1.1.	ELASTÔMEROS (BORRACHAS) .....	2
2.1.2.	PEPTIZANTES.....	3
2.1.3.	AGENTES DE VULCANIZAÇÃO .....	3
2.1.4.	ACELERADORES.....	3
2.1.5.	ATIVADORES.....	4
2.1.6.	CARGAS.....	4
2.1.7.	PLASTIFICANTES .....	4
2.1.8.	AGENTES DE PROTEÇÃO (ANTIDEGRADANTES).....	4
2.2.	PROCESSO DE MISTURA NA INDÚSTRIA DE BORRACHA .....	5
2.3.	CONTROLE DE QUALIDADE DE COMPOSTOS DE BORRACHA .....	8
2.3.1.	REOMETRIA.....	9
2.3.2.	VISCOSIMETRIA .....	10
2.3.3.	ENSAIO DE TRAÇÃO.....	12
2.4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	12
3.	METODOLOGIA .....	14
3.1.	ESTUDO DE REPETITIVIDADE E REPRODUTIBILIDADE .....	14
3.2.	SELEÇÃO DAS PROPRIEDADES DO COMPOSTO E DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO A SEREM ANALISADAS .....	15
3.3.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	16
3.3.1.	DEFINIÇÃO DOS EXPERIMENTOS.....	16
3.3.2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	17
3.4.	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS.....	18
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
4.1.	ANÁLISE E DEFINIÇÃO DO SISTEMA DE MEDIÇÃO .....	19
4.2.	ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	20
5.	CONCLUSÕES .....	26
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	27

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais rotas de produção da borracha .....	3
Figura 2: Misturador Interno .....	6
Figura 3: Cisalhamento dos polímeros em Banbury .....	7
Figura 4: Rotores do Banbury: (a) Synchronous e (b) Standard .....	8
Figura 5: Esquema da cavidade de reômetros .....	9
Figura 6: Curva reométrica.....	10
Figura 7: Cavidade e rotor de um viscosímetro .....	11
Figura 8: Resultado da análise com o software JMP para a opção de fatorial completo com aninhamento para o óleo.....	22
Figura 9: Resultado da análise com o software JMP para a análise como fatorial completo sem aninhamento para o óleo .....	23

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Critério para avaliação do sistema de medição baseado no R&R.....	15
Tabela 2: Condições de processo utilizadas.....	17
Tabela 3: Comparação de resultados de R&R .....	19
Tabela 4: Dados obtidos de ensaio de tração, reometria e viscosimetria .....	21
Tabela 5: Efeitos indicados como significativos na análise com o software JMP quando simulando um fatorial 2 <sup>3</sup> .....	24

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

R&R	Repetitividade e Reprodutibilidade
CA1	Módulo a 100% de alongamento
CA3	Módulo a 300% de alongamento
CR	Tensão de Ruptura
AR	Alongamento na Ruptura
ML	Torque Mínimo
MH	Torque Máximo
T30	Tempo para atingir 30% do torque máximo
T60	Tempo para atingir 60% do torque máximo

## RESUMO

No processo de fabricação de artigos de borracha a etapa de mistura tem grande importância para obtenção de peças uniformes e com boas propriedades mecânicas e reológicas. Nesta etapa, os diversos ingredientes da formulação dos compostos devem ser devidamente incorporados e dispersos homogeneamente para conferir ao material as características desejadas. Para isso é necessário que as condições de processo sejam devidamente ajustadas de forma a promover a mistura de forma ótima. O objetivo deste trabalho foi estudar a relação entre algumas variáveis do processo de mistura e sua influência nas propriedades mecânicas e reológicas do composto vulcanizado. Foram produzidas diversas misturas de um mesmo composto, sob diferentes condições de processo, em misturador interno do tipo Banbury, e os dados obtidos dos testes realizados foram analisados através de um delineamento de experimento fatorial completo  $2^4$  com aninhamento utilizando o software estatístico JMP. A análise apresentou algumas dificuldades em função da pouca variação registrada nas propriedades do composto selecionado na janela experimental estudada e da necessidade da utilização de níveis muito diferentes do fator tempo de introdução do óleo para diferentes níveis do fator tempo de adição do negro-de-fumo. Como consequência, não foi possível chegar a conclusões definitivas sobre as relações entre as variáveis de processo consideradas e as propriedades finais do material nesta etapa do trabalho. No entanto, a partir dos resultados obtidos foi possível definir um novo esquema experimental a ser utilizado para a continuidade do trabalho.

# 1. INTRODUÇÃO

Os processos de mistura constituem uma etapa fundamental na produção de compostos de borracha, sendo determinantes da processabilidade, características de cura, propriedades finais e homogeneidade destes produtos. Os objetivos principais de um processo de mistura de compostos elastoméricos são a incorporação, a distribuição, a dispersão dos ingredientes e a redução da viscosidade do composto. Nestes processos existem diversas variáveis que podem interferir na qualidade dos produtos, como temperatura, pressão, tempo de residência, rotação, energia, matéria prima, entre outros, causando variabilidade nas propriedades finais dos compostos.

Devido à existência destas várias fontes de variabilidade, o controle de qualidade de elastômeros é uma etapa fundamental nas indústrias de artefatos de borracha, envolvendo testes tanto para a massa intermediária (designando-se como massa intermediária o produto da etapa de mistura) como para o produto final, neste caso, pneus. Neste sentido, durante a atuação como estagiário na empresa onde foi realizado este trabalho, pode-se observar que os problemas relacionados a deficiências de uniformidade da massa intermediária constituem ainda um ponto chave em termos de melhoria de desempenho dos compostos que constituem o pneu.

Assim, este trabalho tem por objetivo estudar a variabilidade das propriedades da massa intermediária e do composto vulcanizado em função dos parâmetros operacionais da etapa de mistura, que no processo em questão é realizada em misturador interno do tipo Banbury. As propriedades analisadas foram módulo a 100% de alongamento, módulo a 300% de alongamento, tensão de ruptura, alongamento de ruptura e propriedades reológicas, enquanto as variáveis de processo consideradas foram grau de enchimento do misturador, temperatura de descarga da mistura e os tempos de introdução de negro-de-fumo e de óleo.

## **2. CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. FORMULAÇÃO DE UM COMPOSTO DE BORRACHA**

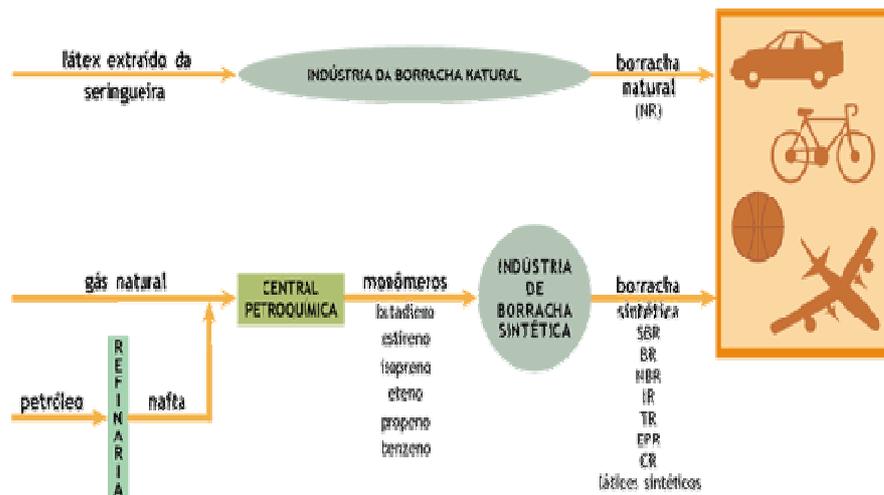
Uma formulação de borracha consiste na combinação de elastômero(s) e aditivos para obter uma íntima mistura que proporcione as propriedades físico-mecânicas, dinâmicas e químicas necessárias ao produto final (*Rocha, Lovison e Pierozan, 2003*).

Os objetivos de uma formulação de borracha são: assegurar ao produto final as propriedades requeridas para que satisfaça as exigências de uso, alcançar as características necessárias para a eficiente utilização dos equipamentos disponíveis e obter as propriedades e processabilidade desejáveis no mais baixo custo possível.

Na formulação de um composto de borracha utilizam-se vários ingredientes. Cada um dos ingredientes tem função específica e correspondente impacto nas propriedades, processabilidade e no preço do composto. Centenas de ingredientes estão hoje disponíveis. Para desenvolver o composto mais barato apropriado para cada aplicação, é indispensável o conhecimento das funções e da eficácia dos ingredientes da composição. Os principais ingredientes estão descritos a seguir.

#### **2.1.1. ELASTÔMEROS (BORRACHAS)**

As borrachas podem ser classificadas em naturais e sintéticas. A borracha natural é obtida por coagulação do látex de seringueiras, sendo constituída principalmente por poliisopreno. No mercado podem ser encontrados vários *grades* de borracha natural, dependendo da origem e do método de obtenção e de preparação, os quais podem apresentar diferenças significativas quanto ao processamento e às propriedades do vulcanizado. As borrachas sintéticas são obtidas através de substâncias provenientes do craqueamento térmico da nafta, que é uma das várias frações obtidas da destilação fracionada do petróleo. A Figura 1 apresenta um esquema onde são mostrados os principais tipos de borrachas sintéticas comercializadas atualmente.



**Figura 1:** Principais rotas de produção da borracha (Coelho, 2008)

### 2.1.2. PEPTIZANTES

Os peptizantes têm a função de catalisar a quebra das macromoléculas do elastômero durante a mistura e objetivam reduzir a viscosidade do elastômero para facilitar a incorporação dos demais ingredientes e o processamento do composto.

### 2.1.3. AGENTES DE VULCANIZAÇÃO

O processo de vulcanização, também chamado cura, consiste em unir quimicamente as cadeias poliméricas individuais, por meio das ligações cruzadas, visando à obtenção de uma rede tridimensional elástica que irá exibir as propriedades elastoméricas desejadas no produto final.

Os agentes de vulcanização são substâncias que promovem ligações cruzadas (reticulação) entre as macromoléculas dos elastômeros. O enxofre é o agente de vulcanização mais comum empregado na vulcanização dos elastômeros. É empregado nas formas solúvel e insolúvel.

### 2.1.4. ACELERADORES

Substâncias que, em combinação com o agente de vulcanização, reduzem o tempo de vulcanização, aumentando a taxa de vulcanização e melhorando as propriedades físicas. Como exemplos podem ser citados o dissulfeto de benzotiazila (MBTS) e o N-terciobutil-2-benzotiazil-sulfenamida (TBBS).

### **2.1.5. ATIVADORES**

Os ativadores são auxiliares de vulcanização, geralmente consistindo de um óxido metálico (normalmente o óxido de zinco) e um ácido graxo (ácido esteárico). Eles ativam o sistema de aceleração, aumentando sua eficácia.

### **2.1.6. CARGAS**

São ingredientes usados para reforçar as propriedades físicas, dar certas características de processamento e/ou reduzir o custo. As cargas podem ser divididas em dois grupos: as reforçantes e as inertes.

As cargas reforçantes são aquelas que comunicam melhores propriedades físico-mecânicas como: rigidez, resistência à tração, compressão, deformação, rasgamento. O grau de reforço aumenta com um decréscimo do tamanho da partícula da carga. Como exemplo tem-se os negros-de-fumo, as sílicas e alguns silicatos sintéticos. As cargas inertes ou materiais de enchimento têm como função baratear o produto e conferir boas características de processamento. Entre as cargas de enchimento destacam-se o caulim e o carbonato de cálcio.

### **2.1.7. PLASTIFICANTES**

Os plastificantes são utilizados para facilitar a incorporação dos demais aditivos e proporcionar menor desenvolvimento de calor durante a mistura. Há diversas famílias de plastificantes, isto é, substâncias que não agem quimicamente na borracha, mas modificam as características físicas tanto da composição crua como dos vulcanizados. Os mais comuns são os óleos minerais (parafínicos, naftênicos e aromáticos), os ésteres e os plastificantes poliméricos.

### **2.1.8. AGENTES DE PROTEÇÃO (ANTIDEGRADANTES)**

Quase todos os elastômeros são afetados pelo processo de envelhecimento natural, ou acelerado, com a ocorrência da ruptura e outras alterações químicas nas cadeias poliméricas. Devem-se usar agentes de proteção que eliminem ou diminuam os efeitos dos agentes catalisadores do envelhecimento ( $O_2$ ,  $O_3$ , calor, luz, flexão mecânica), prolongando a durabilidade do artefato.

Tais agentes classificam-se em:

- Físicos: aqueles que têm a propriedade de migrar para a superfície, formando uma barreira física que protege o polímero da ação do oxigênio e do ozônio;
- Químicos: são os agentes de proteção que reagem com o agente agressor ( $O_2$ ,  $O_3$ , etc.), impedindo a ação deste sobre o polímero.

## **2.2. PROCESSO DE MISTURA NA INDÚSTRIA DE BORRACHA**

A preparação de compostos elastoméricos para pneus geralmente utiliza elastômeros naturais e sintéticos reforçados por cargas sólidas e vulcanizados por sistemas de enxofre. A vasta quantidade de materiais e os diferentes tipos de processamento conferem, a cada composto, propriedades mecânicas e reométricas específicas.

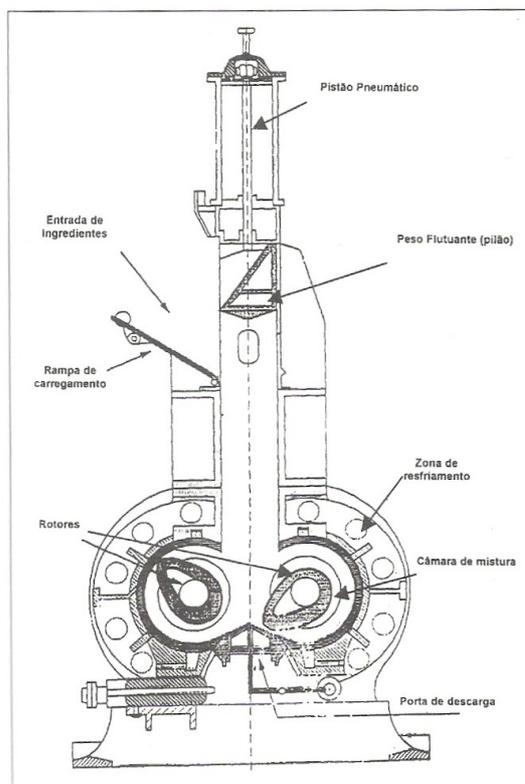
Devido ao grande número de ingredientes que compõem as formulações dos compostos elastoméricos, às grandes diferenças estruturais entre estes componentes e à elevada viscosidade dos elastômeros utilizados, a mistura pode ser considerada uma das etapas mais importantes e complexas do processo produtivo. O objetivo do processo de mistura é produzir a incorporação completa e a dispersão homogênea de todos os ingredientes da fórmula na borracha para fornecer propriedades mecânicas uniformes ao composto. O produto final desta etapa é a matéria-prima para as etapas seguintes do processo como calandragem e extrusão, por exemplo.

A importância da etapa de mistura é especialmente relevante na confecção de pneus, devido aos rigorosos requisitos técnicos aos quais este tipo de produto é submetido. Em função disto, deve-se sempre buscar a maximização da eficiência dos processos através de melhorias e avanços nas técnicas sem perder em qualidade e produtividade.

A realização de alterações nas condições de processo pode afetar diretamente os parâmetros da mistura. Estes estudos visam melhorias nas características dos produtos e a busca da produtividade máxima dos equipamentos sem que os materiais produzidos percam a qualidade. A fim de evitar a pré-vulcanização, ou seja, uma reticulação prematura do elastômero, as misturas são realizadas em 2 ou mais fases, dependendo das características desejadas para determinado composto. Na primeira fase são misturados polímeros, cargas reforçantes, plastificantes, ativadores de reação e protetivos. Esta fase exige elevadas condições de cisalhamento e, conseqüentemente, elevadas temperaturas para que ocorra a

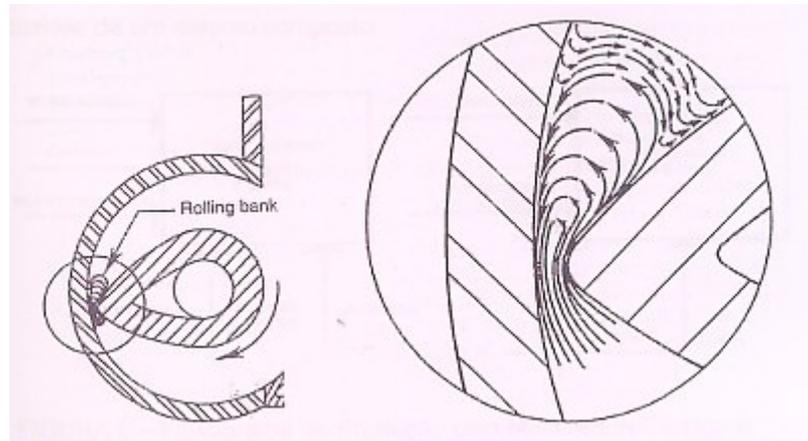
quebra das cadeias poliméricas, promovendo uma boa incorporação e dispersão dos ingredientes. Na fase final do composto são adicionados agentes vulcanizantes e auxiliares de vulcanização. Nesta fase, trabalha-se com temperaturas mais baixas do que as temperaturas da primeira fase.

Nas indústrias pneumáticas concentram-se equipamentos robustos e produtivos. O misturador interno, chamado Banbury, é um destes equipamentos. Neste equipamento ocorre a etapa de mistura, promovendo a incorporação dos ingredientes aos elastômeros, de acordo com as condições de processo (tempos, temperatura, pressão) estabelecidas para cada composto. O Banbury consiste essencialmente de uma câmara de mistura fechada com dois rotores, que giram em sentido contrário e com velocidades diferentes (Figura 2). A mistura e o cisalhamento ocorrem tanto entre os rotores como entre a câmara e os rotores. A composição é mantida na câmara por um pistão pneumático, e a descarga é feita pela parte inferior da máquina. Por ser um misturador fechado, a geração de calor durante a mistura é elevada. Devido a isto, o Banbury dispõe de sistemas de circulação de água na faixa de 15°C a 30°C para resfriamento dos seus rotores, câmara e porta de descarga (Grossman, 1997).



**Figura 2:** Misturador Interno

A Figura 3 ilustra o cisalhamento dos polímeros, que ocorre dentro da câmara e entre os rotores do Banbury.

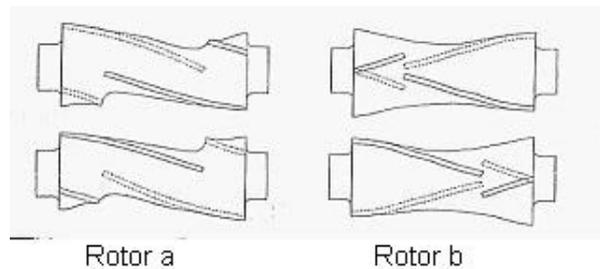


**Figura 3:** Cisalhamento dos polímeros em Banbury

Os Banburys apresentam algumas variáveis de processo importantes. As principais serão descritas a seguir.

- **Pressão**: A pressão que o pistão exerce sobre a câmara de mistura tem a finalidade de manter os materiais dentro da câmara agindo com os rotores, no cisalhamento do composto. Teoricamente, quanto maior a pressão melhor será a mistura, pois se terá um trabalho mais intenso realizado dentro da câmara. No entanto, existem limitações para o aumento de pressão como aumento da temperatura do composto acima da capacidade de refrigeração do misturador interno e o aumento da potência consumida.
- **Temperatura**: O controle de temperatura é também um fator importante. A forma como são efetuadas as etapas de aquecimento e resfriamento e o tempo em que é conservado em cada temperatura têm profundo efeito em seu comportamento subsequente. Assim, por exemplo, a temperatura do líquido refrigerante deve ser tal que o composto venha a aderir nos rotores e deforme imediatamente após ser introduzido no misturador.
- **Grau de enchimento**: representa o volume realmente ocupado pelo material que irá ser processado dentro da câmara do Banbury. O grau de enchimento tem relação direta com a dispersão dos materiais e varia de acordo com a densidade dos compostos.
- **Velocidade dos rotores**: A velocidade dos rotores tem influência direta na geração de calor durante a mistura. Baixas rotações de processo são utilizadas para compostos termo-sensíveis ou para prolongar o tempo de ciclo quando se tem problemas de incorporação e dispersão. A relação entre tempo de ciclo e velocidade dos rotores deve ser a melhor possível para se obter compostos com qualidade e produtividade adequada. As características geométricas dos rotores também influenciam na dispersão dos materiais.

A Farrel Company, empresa fabricante dos Banburys disponíveis na empresa onde foi desenvolvido o presente trabalho, dispõe de dois modelos de rotores conforme Figura 4, o Synchronous e o Standard (Oliveira, 2004).



**Figura 4:** Rotores do Banbury: (a) Synchronous e (b) Standard

- **Tempos de introdução:** os tempos de introdução do negro-de-fumo e do óleo são variáveis importantes para o processo. A adição de óleo diminui a viscosidade do sistema. Assim, quanto mais tarde se der a adição deste material aos elastômeros, mais intensas são as forças de cisalhamento (pelo fato de manter a viscosidade do meio em um nível elevado por período de tempo maior) e melhores serão as condições de dispersão. Porém o instante desta adição é limitada pelo tempo de ciclo de cada composto, que deve variar de 3 a 4 minutos de mistura, no máximo. Busca-se sempre trabalhar com um tempo ótimo de mistura para evitar improdutividade.

Com o uso dos misturadores internos, além da maior produção obtida têm-se outra importante vantagem que é a eliminação de uma série de erros devido ao fator humano (maiores quando se usam misturadores abertos). Entretanto, necessita-se de um equipamento complementar, como um misturador de cilindros, os quais complementam a mistura melhorando a dispersão dos materiais e possibilitam a retirada dos compostos de tal forma que permitam fácil transporte, estocagem e uso.

### **2.3. CONTROLE DE QUALIDADE DE COMPOSTOS DE BORRACHA**

Após a confecção e antes de serem entregues para uso, as massas devem ser devidamente analisadas, carga por carga, a fim de que seja assegurada a sua qualidade.

Os ensaios para controle de qualidade em compostos de borracha estão relacionados com suas características reológicas, ou seja, a reação destes materiais às forças impostas durante as operações que compõem o processo. É necessária a realização

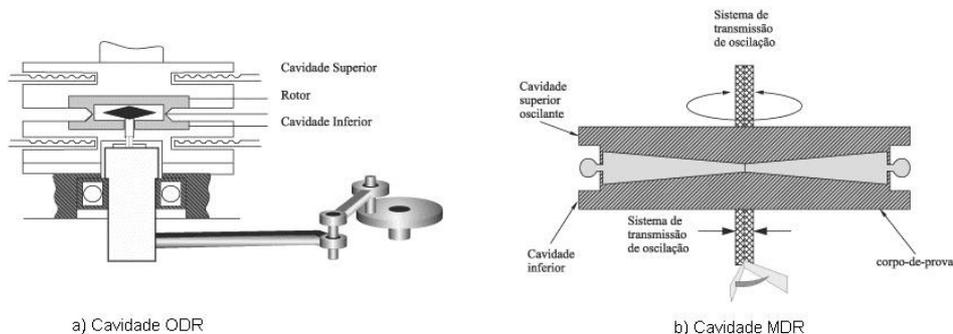
de inúmeros ensaios, de forma a assegurar a uniformidade, a vulcanização perfeita e todas as propriedades que são exigidas no produto final.

De acordo com o objetivo do trabalho, serão apresentados os ensaios de reometria, viscosimetria e de tração dos compostos.

### 2.3.1. REOMETRIA

Na indústria de borracha os testes de reometria são utilizados para determinar as características de processamento e de vulcanização dos compostos de borracha.

Dois tipos básicos de reômetro são utilizados na indústria da borracha: o reômetro de disco oscilatório (ODR) e o reômetro de cavidade oscilante (MDR). O reômetro consiste essencialmente de 2 pratos, que são aquecidos, e de um registrador de torque x tempo. A amostra é colocada em uma cavidade termicamente regulada, à temperatura de vulcanização escolhida, e a resistência oferecida (torque) pelo composto de borracha é medida em função do tempo, de acordo com as normas ASTM D 2084 e ASTM D 5289.



**Figura 5:** Esquema da cavidade de reômetros

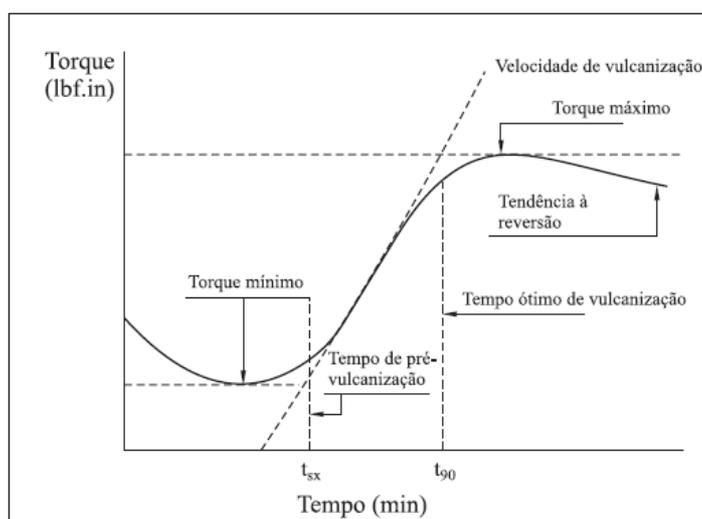
Os resultados de testes de reometria para borracha são geralmente expressos em termos de curva reométricas, como a que é representada na Figura 6, sendo que os parâmetros mais relevantes nestas curvas são os seguintes:

- Torque mínimo (ML): reflete razoavelmente a viscosidade de uma composição à temperatura de vulcanização considerada.
- Tempo de pré-vulcanização ( $t_{sx}$ ): representa o início da vulcanização; é o tempo necessário para aumentar o torque mínimo de 2 lbf.in quando se usa o arco de  $\pm 3$  ou  $\pm 5$  graus, ou de 1 lbf.in quando se usa o arco  $\pm 1$  grau.

- Torque máximo (MH): reflete razoavelmente o módulo do vulcanizado.
- $T_{90}$ : também chamado de tempo ótimo de vulcanização, é o tempo para atingir 90% do torque máximo. É obtido pela Equação 1:

$$T_{90} = (MH - ML) \times 0,9 + ML \quad (1)$$

A partir da curva reométrica também é possível obterem-se os parâmetros  $T_{30}$  e  $T_{60}$ , de forma similar a obtenção do  $T_{90}$ , que são os tempos para atingir 30% e 60% do torque máximo, respectivamente, que são parâmetros usualmente utilizados para controle de qualidade referentes às características de vulcanização de amostras.



**Figura 6:** Curva reométrica

### 2.3.2. VISCOSIMETRIA

A viscosidade é um importante fator da processabilidade de um composto de borracha. É o principal ensaio de plasticidade.

O viscosímetro Mooney determina a viscosidade do elastômero puro e/ou do composto não vulcanizado, em função da resistência ao cisalhamento. O método que descreve a determinação da viscosidade Mooney é o ASTM D 1646. Quanto maior a viscosidade, menor a plasticidade do elastômero ou do composto.

A viscosidade está intimamente ligada à massa molar do elastômero e é dada pela Equação 2:

$$\eta = K \cdot \bar{M}_w^a \quad (2)$$

onde:

$\eta$  = viscosidade intrínseca

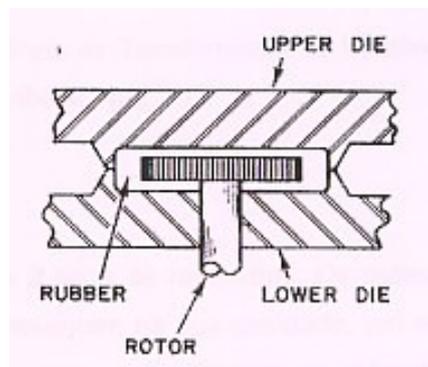
$K$  = constante que depende exclusivamente do elastômero

$\bar{M}_w$  = massa molar média, em massa

$a$  = grau de enovelamento da molécula

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

O viscosímetro Mooney consiste essencialmente de um rotor plano (Figura 7) acionado por um motor que gira a uma velocidade de 2 rpm. Existem 2 tipos de rotores, grande e pequeno, usados para polímeros e composições de menor viscosidade e maior viscosidade, respectivamente.



**Figura 7:** Cavidade e rotor de um viscosímetro (Morton, 1987)

A temperatura do ensaio é normalmente de 100°C, porém também se podem usar outras temperaturas; o corpo-de-prova consiste de dois pedaços do material a ser testado, com diâmetro e espessuras suficientes para preencher totalmente a cavidade do aparelho. As duas porções do corpo-de-prova envolvem o rotor de metal, que gira lenta e continuamente por determinado período de tempo. A resistência a rotação é medida em unidades arbitrárias de viscosidade Mooney.

### 2.3.3. ENSAIO DE TRAÇÃO

Nos ensaios de tração realizados para compostos elastoméricos os parâmetros analisados são geralmente os seguintes: CA1 (módulo a 100% de deformação), CA3 (módulo a 300% de deformação), CR (tensão de ruptura) e AR (alongamento de ruptura). Os módulos e a tensão de ruptura são usualmente medidos em MPa e o alongamento em %. O método que descreve o ensaio de tração para elastômeros é o ASTM D 412.

### 2.4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os materiais elastoméricos apresentam tanto características de materiais sólidos como de líquidos, sendo assim considerados materiais viscoelásticos (respostas elásticas e viscosas). Nas operações convencionais de processamento, esses materiais ficam sujeitos a vários tipos de deformações, devido à complexidade dos equipamentos. Esses materiais respondem à ação das deformações com um comportamento reológico viscoelástico. As propriedades viscoelásticas têm grande influência sobre o desempenho dos artefatos de borracha. Essas propriedades podem ser determinadas, permitindo assim, em alguns casos, o estabelecimento de uma relação com o comportamento dos materiais elastoméricos durante o seu processamento. *(Guerra, Furtado e Coutinho, 2004)*

A fabricação de produtos de borracha, em geral, envolve a mistura e processamento de compostos não vulcanizados e outros componentes. A facilidade ou dificuldade de fabricação depende de como esses sistemas de borracha irão responder às tensões aplicadas e as deformações, das suas propriedades reológicas. *(White, 2005)*

Empresas de borracha e plásticos estão usando o equipamento de mistura (misturador interno) que foi inventado por Banbury em 1916 e que pouco evoluiu desde então. Há uma necessidade urgente para a modernização dos equipamentos, pois o mercado está exigindo cada vez mais elevados desempenhos de bens de borracha. A física da dispersão dos aglomerados porosos ou fibrosos em um campo de fluxo não tem sido amplamente tratada, apesar da sua importância. Isto se deve às dificuldades técnicas relacionadas com as observações da cinética destas desaglomerações e da ampla gama de dimensões que devem ser exploradas. *(Alsteens, 2005)*

Apesar de o processo de mistura em bateladas ser antigo, ele ainda tem um papel importante nos compostos elastoméricos. O processo descontínuo de mistura é comum em

compostos de borracha, na produção de misturas que usam negro-de-fumo, podendo ser melhor que o processo contínuo para tecnologias reativas que necessitam permanecer no misturador por um tempo a certa temperatura para que a reação ocorra. Em um misturador interno operando em modo descontínuo é possível ajustar o tempo de residência e a taxa de cisalhamento independente da taxa de produção. (*Markarian, 2005*)

Baseado nos conceitos citados pelos autores acima, pode-se concluir que as condições de processamento dos compostos elastoméricos durante o processo de mistura são importantes para obter-se boa dispersão e boas propriedades reológicas e mecânicas. Apesar disto, não se encontrou na literatura referências de estudos específicos sobre o efeito de variações nas condições do processo de mistura em Banbury sobre as propriedades do composto.

### 3. METODOLOGIA

A realização deste estudo consistiu nas seguintes etapas:

- Análise do sistema de medição (estudo de repetitividade e reprodutibilidade).
- Seleção das propriedades do composto e variáveis de processo a serem analisadas.
- Definição do conjunto de experimentos a ser realizado para a análise do efeito de variações nas condições do processo de mistura em Banbury sobre as propriedades do composto.
- Realização de experimento, em Banbury.
- Análise dos dados obtidos.

Estas etapas, bem como os procedimentos de análises utilizados, são descritos a seguir.

#### 3.1. ESTUDO DE REPETITIVIDADE E REPRODUTIBILIDADE

Para o início do trabalho foi necessário fazer um estudo de R&R a fim de eliminar a hipótese de interferência do equipamento de medição nos resultados das análises.

Segundo o manual de MSA (2002), repetitividade é o grau de concordância entre os resultados das medições sucessivas de uma mesma grandeza, efetuadas pelo mesmo método, mesmo operador, mesma peça e mesmas condições de utilização. Reprodutibilidade é a variação entre as médias das medições quando mais de um operador mede a mesma dimensão, usando o mesmo instrumento e método, ou então quando um mesmo analista mede a mesma dimensão usando o mesmo método em mais de um instrumento. Estes estudos visam identificar como a variação total do sistema de medição se compara com a variação do processo.

A Repetitividade, ou Variação do Equipamento (VE), é calculada conforme a Equação 3:

$$VE = \bar{R}.k_1 \quad (3)$$

onde  $\bar{R}$  representa a amplitude média observada nas diversas medições efetuadas para o conjunto completo de amostras analisadas, sem que se faça distinção entre operadores, e  $k_1$  é um fator que depende do número de vezes que a amostra foi avaliada por cada operador.

A Reprodutibilidade, ou Variação do Operador (VO), é dada pela Equação (4), a seguir:

$$VO = \sqrt{(\bar{X}_{Diff} \cdot k_2)^2} - \frac{VE^2}{p \cdot c} \quad (4)$$

onde  $\bar{X}_{Diff}$  é a amplitude das médias das medições dos operadores,  $k_2$  é um fator que depende do número de operadores,  $VE$  representa a variação do equipamento,  $p$  é o número de peças e  $c$  o número de ciclos (medições por peça).

Conhecida a variabilidade devido a repetitividade ( $VE$ ) e a reprodutibilidade ( $VO$ ), a variabilidade do sistema de medição ( $R\&R$ ) é calculada como mostra a Equação (5).

$$R\&R = \sqrt{VE^2 + VO^2} \quad (5)$$

O critério para avaliação do sistema é definido conforme a Tabela 1:

**Tabela 1:** Critério para avaliação do sistema de medição baseado no R&R

<b>Critério de Avaliação do R&amp;R</b>	
Até 10%	Adequado
De 10% a 30%	Aceitável
Mais de 30%	Inadequado

Para realização do estudo foram produzidos seis compostos em misturador interno, em dias diferentes. Para cada composto, foram realizadas três medições, através do ensaio de tração, em dois equipamentos diferentes. O método para realização do ensaio encontra-se descrito na norma ASTM D 412.

### **3.2. SELEÇÃO DAS PROPRIEDADES DO COMPOSTO E DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO A SEREM ANALISADAS**

As propriedades analisadas nos compostos foram CA1, CA3, CR, AR, ML, MH T30, T60 e viscosidade (definidas nas Seções 2.3.1-2.1.3), que são utilizadas usualmente para especificação de produto e controle de qualidade dos compostos produzidos industrialmente.

As variáveis de processo definidas como base de estudo foram: grau de enchimento, temperatura, tempo de introdução do negro-de-fumo e tempo de introdução do óleo. A pressão e a velocidade dos rotores não serão estudadas apesar de serem importantes variáveis de processo. A pressão é mantida constante devido ao fato de que a empresa em que foi realizado o experimento conta com uma série de Banburys, os quais utilizam a mesma pressão conforme norma estabelecida pela empresa, não sendo possível variar este parâmetro. A velocidade não foi alterada em função de que, por especificação do composto escolhido, já se trabalha com velocidade máxima e a diminuição desta velocidade implicaria em aumento dos tempos de ciclo de cada um dos compostos realizados, dificultando estabelecer os tempos de introdução do negro-de-fumo e do óleo e, também, implicando em menor produtividade.

### **3.3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

#### **3.3.1. DEFINIÇÃO DOS EXPERIMENTOS**

Decidiu-se realizar os experimentos seguindo um delineamento de experimentos fatorial aninhado  $2^k$ , no caso deste trabalho, um planejamento  $2^4$  considerando as variáveis de processo mencionadas anteriormente: grau de enchimento, temperatura, tempo de introdução do negro-de-fumo e tempo de introdução do óleo.

Por questões de especificações de processo, os 2 níveis utilizados para o fator tempo de adição do óleo não puderam ser mantidos os mesmos para os diferentes níveis do fator tempo de adição de negro-de-fumo. Por este motivo, o planejamento fatorial  $2^4$  utilizado teve que ser efetuado com aninhamento (*Montgomery, 2001*), neste caso utilizando três fatores com dois níveis e o quarto fator (tempo de adição do óleo) aninhado ao terceiro (tempo de adição de negro-de-fumo), sendo que os valores especificados para os dois níveis utilizados para o quarto fator variaram de acordo ao nível do terceiro fator.

A este planejamento foram adicionados quatro pontos centrais, com a finalidade de gerar uma forma de estimar a variabilidade (erro) do experimento e analisar a importância de efeitos não-lineares (*Montgomery, 2004*).

O conjunto de experimentos definido de acordo a esta proposta é representado na Tabela 2. Apesar de os experimentos serem apresentados na Tabela 2 segundo a ordem padrão de representação de planejamentos fatoriais, os experimentos foram realizados de forma aleatória de forma a minimizar o efeito de erros sistemáticos.

**Tabela 2:** Condições de processo utilizadas

Nº do Experimento	Grau de Enchimento	Temperatura (°C)	Tempo de Introdução NF (s)	Tempo de introdução do óleo (s)
1	0,74	155	0	40
2	0,74	155	0	50
3	0,74	155	30	60
4	0,74	155	30	70
5	0,74	175	0	40
6	0,74	175	0	50
7	0,74	175	30	60
8	0,74	175	30	70
9	0,78	165	15	55
10	0,78	165	15	55
11	0,78	165	15	55
12	0,78	165	15	55
13	0,82	155	0	40
14	0,82	155	0	50
15	0,82	155	30	60
16	0,82	155	30	70
17	0,82	175	0	40
18	0,82	175	0	50
19	0,82	175	30	60
20	0,82	175	30	70

### 3.3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Entre a série de aproximadamente 90 compostos de borracha produzidos pela empresa, foi escolhido, em função de prioridades definidas pela empresa, um composto cujos ingredientes básicos são os seguintes: Borracha Natural GEB-1, Borracha Sintética SKI 3, Borracha Sintética BR 45, Óleo Aromático tipo BR, Negro-de-fumo N-330, Carbonato de Cálcio, Ácido Esteárico, Óxido de Zinco, Antioxidante TMQ, Cera Antiozonante, Antioxidante DM-PPD, Resina Hidrocarbônica Aromática, Acelerante TBBS, Enxofre 1% óleo e reciclo. A quantidade de cada ingrediente na formulação não será informada por questões de sigilo industrial.

A fim de eliminar variações de matéria-prima, todas as pesagens de ingredientes (de ambas as fases do composto) foram acompanhadas, garantindo os mesmos lotes de matérias-primas e a dosagem correta, ou seja, conforme especificação.

Os experimentos consistiram na produção de 20 bateladas deste composto na linha de produção industrial, procedendo-se em todos os casos (conforme especificação do composto) uma mistura em duas etapas: mistura dos primeiros doze componentes da formulação, em Banbury de 270 L, e incorporação dos três componentes restantes à mistura proveniente da primeira fase, em Banbury de 268 L.

Como as condições de operação na segunda etapa de mistura não podem ser modificadas devido a limitações de processo, as variáveis de processo estudadas (Tabela 2) são todas referentes à primeira fase de mistura. A velocidade e a pressão do pistão foram mantidas constantes a 60 rpm e 6,5 kgf/cm<sup>2</sup>, respectivamente, em todas as misturas.

### **3.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS**

Todas as análises estatísticas deste trabalho foram realizadas utilizando a versão 8.0 do software estatístico JMP (SAS Institute Inc). Utilizaram-se as seguintes ferramentas disponíveis no software: Variability chart e Gage RR (para realizar o estudo de definição do sistema de medição) e Fit Model com estimador de mínimos quadrados (para as análises do delineamento de experimento).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. ANÁLISE E DEFINIÇÃO DO SISTEMA DE MEDIÇÃO

A fim de definir o melhor equipamento para realizar os ensaios de tração das amostras produzidas, ou seja, o equipamento que não irá causar interferência nos resultados, um estudo de R&R foi realizado em dois dinamômetros diferentes: EMIC e INSTRON. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos.

**Tabela 3:** Comparação de resultados de R&R

Propriedade	R&R		
	INSTRON	EMIC	Entre equipamentos
CA1	116,8	29,5	155,9
CA3	43,3	22,7	40,1
CR	48,28	16,84	47,64
AR	41,99	14,04	39,55

Analisando os resultados apresentados para cada propriedade, observa-se que, independente da propriedade considerada, os valores de R&R entre equipamentos foram inteiramente inadequados ( $R\&R > 30\%$ ). Por outro lado, avaliando-se por equipamento, nota-se que o equipamento EMIC apresenta valores aceitáveis de R&R para todas as propriedades mecânicas medidas, por estar na faixa de 10% a 30%, enquanto o equipamento INSTRON é totalmente inadequado.

Estes resultados indicam que os dois equipamentos utilizados geram resultados significativamente diferentes e que o equipamento EMIC é o mais preciso dos dois. Assim, em função destes resultados, definiu-se pela utilização do equipamento EMIC para a realização das demais análises de propriedades mecânicas realizadas neste trabalho, a fim de minimizar a interferência do sistema de medição na variabilidade dos testes.

Deve-se mencionar que não foi possível realizar um estudo equivalente de R&R para os ensaios de reometria e viscosimetria. Isto se deveu ao fato de que os equipamentos utilizados para estes ensaios pertencem a um laboratório responsável pelo controle de qualidade da produção, tendo uma demanda de uso muito grande, não dispondo-se assim das horas de equipamento necessárias para a realização de um estudo de R&R como o que foi realizado para as propriedades mecânicas.

Neste sentido é ainda importante ressaltar que estudos de R&R de equipamentos a nível industrial são sempre difíceis de serem realizados devido a seu custo direto em termos de mão-de-obra e potencial para geração de paradas de produção, o que no caso específico considerado está relacionado à atraso na liberação de compostos por indisponibilidade de um equipamento específico no laboratório de controle de qualidade.

## **4.2. ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS**

Os resultados obtidos de ensaio de tração, reometria e viscosimetria são apresentados na Tabela 4.

O primeiro aspecto a ser observado nos dados da Tabela 4 é que para o composto estudado e na janela experimental (ou seja, faixa de variação dos 4 parâmetros de processo) estipulada, a faixa de variação resultante nos valores das propriedades analisadas foi relativamente pequena, ficando somente um pouco acima dos valores de R&R para a maioria das propriedades consideradas. Este fato tem duas implicações diretas: 1) A primeira delas é o fato de que o conjunto processo/formulação considerados consegue absorver bem as variações nas condições de processo, sem gerar uma variação excessiva das propriedades finais do composto como resultado de modificações no processo; 2) A segunda implicação tem a ver com a maior dificuldade para chegar a conclusões definitivas sobre a influência das variáveis consideradas sobre as propriedades finais do composto.

A capacidade de um dado conjunto processo/formulação em absorver bem as variações nas condições de processo sem afetar significativamente as características finais do composto depende basicamente das características reológicas da formulação como um todo e das características/qualidade de mistura intrínsecas do(s) misturador (es) utilizado(s) no processo analisado.

Em função dos comentários acima, uma opção mais adequada para a finalização deste trabalho teria sido refazer o planejamento de experimento, utilizando como base de estudo um outro composto entre aqueles produzidos pela empresa, para o qual o conjunto processo/formulação apresente limitações maiores em termos de capacidade de mistura. A escolha de tal composto poderia ser feita com base no histórico de dados da produção da empresa, identificando aqueles compostos que apresentam maior incidência de bateladas com propriedades finais fora de especificação ou maior variabilidade com relação aos valores especificados como objetivo de produção. Esta análise chegou a ser feita,

identificando-se alguns compostos a serem utilizados futuramente, na continuidade do estudo proposto aqui. No entanto, devido a questões de prazos requeridos para realização

**Tabela 4:** Dados obtidos de ensaio de tração, reometria e viscosimetria

N° do experimento	Repetição	CA1	CA3	CR	AR	ML	T30	T60	MH	Viscosidade
1	1	1,553	6,709	15,29	548,56	1,55	0,58	0,73	9,47	52
	2	1,56	6,695	13,69	514,44	1,51	0,56	0,73	9,37	52
	3	1,59	6,877	14,55	528,42	1,53	0,57	0,73	9,93	54
2	1	1,415	6,006	12,52	509,83	1,53	0,62	0,78	9,06	49
	2	1,444	6,142	13,9	539,68	1,48	0,61	0,77	8,81	50
	3	1,421	6,072	13,92	541,42	1,48	0,61	0,77	8,881	50
3	1	1,429	6,042	14,29	557,24	1,5	0,61	0,77	8,98	49
	2	1,424	5,995	13,77	544,99	1,45	0,59	0,76	8,73	51
	3	1,424	5,998	14,64	566,76	1,44	0,59	0,76	8,71	49
4	1	1,42	6,081	15,4	576,43	1,48	0,62	0,79	9	49
	2	1,423	6,076	14,5	555,5	1,47	0,61	0,77	8,89	52
	3	1,423	6,083	14,41	553,37	1,48	0,61	0,77	8,93	49
5	1	1,449	6,21	14,07	541,37	1,48	0,62	0,78	8,86	49
	2	1,445	6,151	14,34	550,15	1,44	0,59	0,76	8,83	50
	3	1,449	6,209	15,43	572,27	1,45	0,6	0,76	8,83	49
6	1	1,387	5,881	15,6	589,82	1,47	0,6	0,76	8,89	48
	2	1,384	5,883	13,72	544,1	1,41	0,6	0,76	8,57	49
	3	1,392	5,93	14,2	554,51	1,42	0,6	0,76	8,58	49
7	1	1,46	6,346	15,12	558,82	1,45	0,6	0,77	8,76	50
	2	1,472	6,36	14,27	538,39	1,49	0,58	0,75	8,87	50
	3	1,467	6,335	14,16	536,21	1,49	0,58	0,74	8,86	50
8	1	1,418	6,142	14,73	559,27	1,45	0,6	0,76	8,7	47
	2	1,413	6,071	14,11	544,59	1,34	0,58	0,74	8,52	47
	3	1,408	6,092	14,04	543,2	1,37	0,58	0,75	8,55	48
9	1	1,501	6,482	13,73	520,54	1,6	0,59	0,75	9,47	52
	2	1,505	6,45	14,53	541,27	1,53	0,58	0,74	9,13	50
	3	1,501	6,462	14,96	551,58	1,49	0,57	0,74	9,1	50
10	1	1,477	6,34	14,58	548,26	1,54	0,57	0,73	9,07	50
	2	1,463	6,306	14,29	541,37	1,5	0,56	0,72	8,89	50
	3	1,449	6,246	14,56	549,7	1,51	0,57	0,73	8,93	50
11	1	1,483	6,381	14,36	539,58	1,53	0,61	0,76	9,34	51
	2	1,483	6,397	15,34	560,21	1,49	0,6	0,76	9,11	50
	3	1,479	6,415	14,72	546,43	1,48	0,6	0,76	9,06	50
12	1	1,428	6,16	14,61	554,46	1,37	0,62	0,78	8,65	49
	2	1,423	6,143	14,77	558,92	1,45	0,6	0,76	8,85	49
	3	1,427	6,143	15,08	568,15	1,43	0,6	0,76	8,83	49
13	1	1,393	5,741	13,97	561,9	1,44	0,63	0,78	8,73	49
	2	1,375	5,662	14,33	574,15	1,44	0,61	0,77	8,61	52
	3	1,381	5,676	14,45	575,49	1,43	0,61	0,77	8,59	49
14	1	1,437	6,126	13,71	533,93	1,54	0,62	0,78	9,26	50
	2	1,443	6,156	14,57	552,82	1,49	0,61	0,77	8,98	51
	3	1,448	6,181	14,18	543,55	1,49	0,61	0,77	8,94	50
15	1	1,459	6,239	13,44	522,17	1,59	0,6	0,75	9,33	52
	2	1,458	6,249	15	559,27	1,52	0,59	0,75	9,02	50
	3	1,441	6,154	14,9	560,41	1,52	0,59	0,75	9,01	51
16	1	1,442	6,082	14,79	564,78	1,49	0,61	0,78	8,86	51
	2	1,423	5,976	14,19	553,52	1,47	0,6	0,76	8,8	51
	3	1,416	5,983	14,88	570,83	1,48	0,6	0,76	8,81	50
17	1	1,432	6,099	14,94	562,59	1,53	0,58	0,73	8,93	51
	2	1,43	6,12	15	564,23	1,47	0,58	0,73	8,71	51
	3	1,433	6,111	15,02	565,22	1,47	0,58	0,73	8,71	51
18	1	1,41	5,98	15	571,27	1,47	0,59	0,73	8,75	49
	2	1,399	5,925	10,96	471,78	1,42	0,58	0,74	8,55	54
	3	1,406	5,968	14,47	557,83	1,42	0,58	0,73	8,54	49
19	1	1,439	6,118	14,49	551,39	1,52	0,59	0,75	8,84	49
	2	1,398	5,959	14,59	561,7	1,44	0,58	0,75	8,54	49
	3	1,41	6,025	13,53	532,89	1,42	0,58	0,74	8,52	50
20	1	1,428	6,032	14,28	550,84	1,44	0,62	0,77	8,35	51
	2	1,422	6,054	14,8	561,26	1,47	0,59	0,75	8,72	53
	3	1,422	6,008	14,51	558,53	1,46	0,59	0,75	8,68	50

destes testes e a inserção destes testes no planejamento de produção da empresa, o que é ainda mais crítico neste período do ano, não foi possível a realização de experimentos adicionais no âmbito deste trabalho de conclusão de curso. Assim, optou-se por buscar a alternativa de análise dos dados obtidos que permitisse obter o máximo de informação possível a partir dos dados obtidos.

Neste contexto, a primeira opção utilizada para análise dos dados foi a utilização de um modelo estatístico baseado no fatorial completo com aninhamento para o óleo. Nesta opção de análise obteve-se, em algumas interações, grau de liberdade igual a zero (Figura 8), o que significa que o modelo tem menos valores independentes para as estimativas dos parâmetros. Para os dados em questão, isso pode ter ocorrido devido à amplitude entre os níveis do fator aninhado.

Parameter Estimates					
Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t	
Intercept	1,8150667	0,136894	13,26	<,0001*	
Grau de Enchimento	-0,273437	0,133896	-2,04	0,0462*	
Temperatura (°C)	-0,000977	0,000536	-1,82	0,0738	
(Grau de Enchimento-0,78)*(Temperatura (°C)-165)	0,0153646	0,01339	1,15	0,2564	
Introdução do óleo (s)[45]:(Introdução do NF (s)-15)	Biased Zeroed	0	0	.	
Introdução do óleo (s)[55]:(Introdução do NF (s)-15)	Biased	0,000475	0,000505	0,94	0,3512
Introdução do óleo (s)[65]:(Introdução do NF (s)-15)	Zeroed	0	0	.	
(Grau de Enchimento-0,78)*(Introdução do NF (s)-15)	0,0000582	3,571e-5	1,63	0,1092	
(Temperatura (°C)-165)*(Introdução do NF (s)-15)	-0,002517	0,000893	-2,82	0,0068*	
(Grau de Enchimento-0,78)*(Temperatura (°C)-165)*(Introdução do NF (s)-15)					

Effect Tests					
Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Grau de Enchimento	1	1	0,00574219	4,1704	0,0462*
Temperatura (°C)	1	1	0,00458252	3,3282	0,0738
Grau de Enchimento*Temperatura (°C)	1	1	0,00181302	1,3168	0,2564
Introdução do NF (s)[Introdução do óleo (s)]	3	1	0,00039102	0,2840	0,5964
Grau de Enchimento*Introdução do NF (s)	1	0	0,00000000	.	Lost DFs
Temperatura (°C)*Introdução do NF (s)	1	1	0,00365752	2,6564	0,1092
Grau de Enchimento*Temperatura (°C)*Introdução do NF (s)	1	1	0,01095052	7,9531	0,0068*

**Figura 8:** Resultado da análise com o software JMP para a opção de fatorial completo com aninhamento para o óleo

Testou-se também a opção de retirar o aninhamento, visando-se obter informação pelo menos sobre os efeitos de primeira ordem. Porém o resultado gerado pelo software para este caso apresentou uma indicação de presença de erro sistemático (*biased*), além de apresentar novamente problemas no grau de liberdade (Figuras 9). Estes problemas foram gerados pela falta de flexibilidade na interface software/usuário com relação à especificação

de quais dados do conjunto completo deve ser utilizado e como fazer a inserção da informação sobre o método a ser utilizado para estimativa do erro experimental.

Parameter Estimates					
Term		Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	Biased	1,8456042	0,127054	14,53	<.0001 *
Grau de Enchimento	Biased	-0,273438	0,123874	-2,21	0,0318 *
Temperatura (*C)	Biased	-0,000977	0,000495	-1,97	0,0541
(Grau de Enchimento-0,78)*(Temperatura (*C)-165)	Biased	0,0153646	0,012387	1,24	0,2205
Introdução do NF (s)	Biased	-0,00019	0,00033	-0,58	0,5671
(Grau de Enchimento-0,78)*(Introdução do NF (s)-15)	Biased	0,0166319	0,008258	2,01	0,0493 *
(Temperatura (*C)-165)*(Introdução do NF (s)-15)	Biased	0,0000582	0,000033	1,76	0,0841
(Grau de Enchimento-0,78)*(Temperatura (*C)-165)*(Introdução do NF (s)-15)	Biased	-0,002517	0,000826	-3,05	0,0036 *
Introdução do óleo (s)	Zeroed	0	0	.	.
(Grau de Enchimento-0,78)*(Introdução do óleo (s)-55)	Zeroed	-0,08651	0,027699	-3,12	0,0029 *
(Temperatura (*C)-165)*(Introdução do óleo (s)-55)	Zeroed	0	0	.	.
(Grau de Enchimento-0,78)*(Temperatura (*C)-165)*(Introdução do óleo (s)-55)	Zeroed	0	0	.	.
(Introdução do NF (s)-15)*(Introdução do óleo (s)-55)	Zeroed	0	0	.	.
(Grau de Enchimento-0,78)*(Introdução do NF (s)-15)*(Introdução do óleo (s)-55)	Zeroed	0	0	.	.
(Temperatura (*C)-165)*(Introdução do NF (s)-15)*(Introdução do óleo (s)-55)	Zeroed	0	0	.	.
(Grau de Enchimento-0,78)*(Temperatura (*C)-165)*(Introdução do NF (s)-15)*(Introdução do óleo (s)-55)	Zeroed	0	0	.	.

Effect Tests						
Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F	
Grau de Enchimento	1	0	0,00000000	.	.	Lost D F s
Temperatura (*C)	1	0	0,00000000	.	.	Lost D F s
Grau de Enchimento*Temperatura (*C)	1	0	0,00000000	.	.	Lost D F s
Introdução do NF (s)	1	0	0,00000000	.	.	Lost D F s
Grau de Enchimento*Introdução do NF (s)	1	0	0,00000000	.	.	Lost D F s
Temperatura (*C)*Introdução do NF (s)	1	0	0,00000000	.	.	Lost D F s
Grau de Enchimento*Temperatura (*C)*Introdução do NF (s)	1	0	0,00000000	.	.	Lost D F s
Introdução do óleo (s)	1	0	0,00000000	.	.	Lost D F s
Grau de Enchimento*Introdução do óleo (s)	1	1	0,01149550	9,7545	0,0029 *	
Temperatura (*C)*Introdução do óleo (s)	1	0	0,00000000	.	.	Lost D F s
Grau de Enchimento*Temperatura (*C)*Introdução do óleo (s)	1	0	0,00000000	.	.	Lost D F s
Introdução do NF (s)*Introdução do óleo (s)	1	0	0,00000000	.	.	Lost D F s
Grau de Enchimento*Introdução do NF (s)*Introdução do óleo (s)	1	0	0,00000000	.	.	Lost D F s
Temperatura (*C)*Introdução do NF (s)*Introdução do óleo (s)	1	0	0,00000000	.	.	Lost D F s
Grau de Enchimento*Temperatura (*C)*Introdução do NF (s)*Introdução do óleo (s)	1	0	0,00000000	.	.	Lost D F s

**Figura 9:** Resultado da análise com o software JMP para a análise com o fatorial completo sem aninhamento para o óleo

Para evitar a necessidade de escrever um algoritmo específico para a análise destes dados, decidiu-se retirar o fator tempo de introdução do óleo da análise no software JMP. Para tanto, os dados dos experimentos foram novamente ingressados no software, desta vez simulando planejamento fatorial completo  $2^3$ . Os valores dos efeitos indicados como significativos, considerando um nível de significância de 95% ( $\alpha = 0,05$ ), nos resultados gerados para esta opção são apresentados na Tabela 5, onde X1, X2 e X3 representam, respectivamente, os fatores grau de enchimento, temperatura e tempo de adição de negro-de-fumo.

**Tabela 5:** Efeitos indicados como significativos na análise com o software JMP quando simulando um fatorial  $2^3$

X	Y	CA1	CA3	ML	T30	T60	MH	VISCOSIDADE
<b>intercept</b>		1,8179208	8,0184375	1,7153750	0,6916600	0,9197917	12,4881210	48,6170830
<b>X1</b>		-0,5468740	-3,9187500					20,0000000
<b>X2</b>				-0,0042080	-0,0012080	-0,0013760	-0,0293380	-0,0741660
<b>X1*X2</b>						-0,0260420		2,2291666

De acordo à Tabela 5 ter-se-ia um indicativo de que:

- Para as respostas CR e AR, o modelo não apresentou significância
- Para as respostas CA1 e CA3, o principal indicativo de significância foi o fator principal grau de enchimento.
- Para MH, ML e T30, o fator principal temperatura foi o único indicativo de significância.
- Para o T60, o fator principal temperatura e a interação de segunda ordem grau de enchimento e temperatura foram indicativos de significância.
- Para a viscosidade, a interação de segunda ordem grau de enchimento e temperatura foi o principal indicativo de significância, seguido de seus fatores principais.

No entanto, estes resultados devem ser tomados somente como indicativos em decorrência do conjunto das duas limitações principais desta estratégia final de análise: pequena variação das variáveis de resposta na região experimental (mencionada anteriormente) e o fato de na análise como fatorial  $2^3$  o efeito do tempo de adição de óleo estar inserido na estimativa do erro experimental. Este último procedimento não prejudicaria a análise se o efeito desta variável fosse na realidade não-significativo, porém poderia levar a imprecisão do modelo estatístico obtido no caso ela ter uma influência real. Em função dos baixos valores obtidos para o parâmetro de ajuste do modelo ( $R^2$ ), esta última parece ser a hipótese mais provável.

Assim, levando em consideração a proposta anterior de dar continuidade a este estudo a partir de outro composto base, seria necessário também estudar um critério mais adequado para a definição dos níveis do fator tempo de adição de óleo a serem utilizados, de maneira a facilitar a análise estatística do planejamento aninhado ou procurar uma condição de compromisso onde um mesmo nível deste fator possa ser usado em todos os experimentos, permitindo assim realizar a análise desejada em duas etapas: i) primeiramente um

planejamento fatorial completo  $2^3$  variando grau de enchimento, temperatura e tempo de introdução de negro-de-fumo mantendo fixo o tempo de adição do óleo; ii) análise da influência do óleo, analisando diferentes valores desta variável para uma combinação fixa de valores das outras três variáveis de interesse.

## 5. CONCLUSÕES

Neste estudo foi aplicada uma estratégia experimental para estudar a influência dos parâmetros do processo de mistura sobre as propriedades dos compostos de borracha produzidos, utilizando testes feitos em planta industrial.

A aplicação desta estratégia ao processo de produção de um composto, selecionado pela empresa onde foi desenvolvido o trabalho, não permitiu chegar, nesta etapa do trabalho, a conclusões definitivas sobre as relações entre as variáveis de processo consideradas e as propriedades finais do material. Esta dificuldade foi atribuída em parte ao processo/composto escolhido e em parte a dificuldade gerada na definição do esquema de planejamento pelas restrições operacionais que geram uma correlação entre os níveis que podem ser usados para duas das variáveis de processo de interesse.

A dificuldade associada ao processo/composto escolhido consistiu na pouca variação das propriedades finais geradas na janela experimental considerada, o que foi atribuído à boa capacidade de mistura dos equipamentos da linha considerada e às características reológicas da formulação analisada.

Com relação à definição do esquema de planejamento, o fator mais importante foi a grande diferença entre os níveis mínimo e máximo do fator tempo de adição do óleo que devem ser utilizados para diferentes níveis do fator tempo de adição do negro-de-fumo, o que diminui a precisão na análise de planejamentos aninhados.

Seleção de um novo composto como base de estudo e utilização de um esquema de experimentos baseado na utilização sequencial de testes definidos por planejamento fatorial  $2^3$  e de um conjunto de experimento variando unicamente o fator tempo de adição de óleo foram as alternativas propostas para a continuidade do trabalho.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALSTEENS, B. *Mathematical modelling and simulation of dispersive mixing*, 2005.

COELHO, A.R.M. *Estudo do efeito da temperatura dos compostos de borracha na introdução no banbury e sua influência na viscosidade*. Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2008.

GROSSMAN, R.F. *The Mixing of Rubber*, Third edition, Chapman & Hall, Hammond, Indiana EUA, 1997.

GUERRA, B.B.; FURTADO, C.R.G.; COUTINHO, F.M.B. *Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições*, 2004

MARKARIAN.J. *Batch mixing maintains key compounding role*. *Plastics, Additives and Compounding*, v. 7, n. 5, p. 28-31, Sept./Oct. 2005.

MONTGOMERY, D.C. *Introdução ao Controle Estatístico da Qualidade*. 4ª Ed. Editora LTC, 2004.

MONTGOMERY, D.C. *Design and Analysis of Experiments*. 5<sup>th</sup> edition. Editora John Wiley & Sons, 2001.

MORTON, M. *Rubber Technology*. Third edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987.

\_\_\_\_\_. *MSA - Análise do Sistema de Medição*. 3 ed. Instituto de Qualidade Automotiva (IQA), 2002.

OLIVEIRA, M.L. *Influência da borracha natural nos parâmetros de qualidade de um composto pneumático*. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004.

ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. *Tecnologia de transformação dos elastômeros*. 2ª Ed. São Leopoldo. Centro Tecnológico de Polímeros - SENAI, 2003. 348 p.

WHITE, J.L.; *Rheological Behavior and Processing of Unvulcanized Rubber*. *Science and Technology of Rubber*, p. 237-319, 2005.