

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ADESÃO BORRACHA-LATÃO:
A INFLUÊNCIA DO COBALTO, DO SISTEMA HMMM
(HEXAMETOXIMETILMELAMINA)-RESORCINOL
E DA TEMPERATURA NA INTERFACE**

Roni Carlos Viana

São Carlos
2006

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ADESÃO BORRACHA-LATÃO:
A INFLUÊNCIA DO COBALTO, DO SISTEMA HMMM
(HEXAMETOXIMETILMELAMINA)-RESORCINOL
E DA TEMPERATURA NA INTERFACE**

Roni Carlos Viana

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosario Elida Suman Bretas

São Carlos
2006

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

V614ab

Viana, Roni Carlos.

Adesão borracha-latão : a influência do cobalto, do sistema HMMM (hexametoximetilmelamina)-resorcinol e da temperatura na interface / Roni Carlos Viana. -- São Carlos : UFSCar, 2007.

189 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

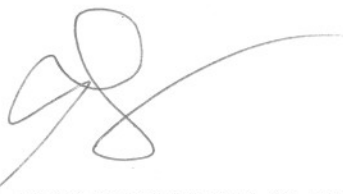
1. Adesão borracha-latão. 2. Borracha. 3. Interface. 4. Metal - superfície. I. Título.

CDD: 620.194 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
RONI CARLOS VIANA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS,
EM 18 DE DEZEMBRO DE 2006.

BANCA EXAMINADORA:



PROF^a. Dr^a. ROSARIO ELIDA SUMAN BRETAS
ORIENTADORA
DEMa/UFSCAR



PROF. Dr. PEDRO AUGUSTO DE PAULA NASCENTE
DEMa/UFSCAR



PROF. Dr. CARLOS HENRIQUE SCURRACCHIO
UFABC

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Antonio e Maria,
As minhas irmãs Katia e Gisele,
A minha namorada Stefanie,
Pelo amor, apoio, incentivo e paciência.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro Mecânico pela Faculdade de Engenharia Industrial – FEI (1998)

AGRADECIMENTOS

A Deus, sem Ele este trabalho jamais seria possível.

Aos meu pais Antonio e Maria e as minha irmãs Katia e Gisele, responsáveis pela formação do meu caráter, pelo amor, apoio, ajuda e incentivo.

A minha namorada Stefanie, pela sua paciência, carinho, amor, apoio e compreensão.

A Prof^a. Rosário, pela orientação, paciência, cobrança e amizade.

A Pirelli Pneus S.A., por viabilizar e incentivar a execução deste trabalho, e por acreditar que a formação de seus funcionários é fundamental para o desenvolvimento e sucesso desta empresa.

Em especial ao Hanzel, que desde o primeiro momento me incentivou e que sempre apoiou a realização deste trabalho. Não poderia deixar de agradecer imensamente ao Mathias, Ortoni e Seiko, meus tutores, que participaram efetivamente da minha formação profissional, pelo respeito e pela amizade.

Aos amigos Fabiano, Erick, Everton, Ângela e Gilberto, que contribuíram para a definição dos ensaios, interpretação dos resultados e pelo apoio. Em especial ao Henrique, Ademir, Joaquim e Herison, pelo grande esforço e pela ajuda na execução deste trabalho.

A Denise e a Patrícia pela colaboração nas análises estatísticas.

Ao Prof. Pedro e ao Cleber do Centro de Caracterização de Materiais, pela análise e ajuda na interpretação dos resultados.

Aos colegas do Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros: Cybele, Marcia B., Marcia F., Robyson, Álvaro e Lilia pela colaboração.

Ao Geraldo, Fernando, Oceania e a principalmente ao Netto, pela orientação e presteza.

A todos os professores e funcionários do DEMa, que de alguma forma contribuíram para a minha formação e meu desenvolvimento científico.

RESUMO

Em base a um composto de borracha padrão e cordas metálicas de aço latonadas com 64 e 68,2 % de cobre, estudou-se o efeito dos ingredientes cobalto e sistema HMMM-resorcinol, e da temperatura de vulcanização na adesão borracha-latão. As amostras foram estudadas a novo (Original), envelhecidas em Estufa, Auto Clave e Câmara Climática. Foram confeccionados compostos de borracha e caracterizados quanto as suas propriedades mecânicas, cinética de vulcanização e densidade de ligações cruzadas (DLC). Os ingredientes, bem como a temperatura de vulcanização, influenciam fortemente as propriedades do composto, porém, não foi encontrada relação com a adesão. As cordas metálicas foram avaliadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios-X (EDX), sendo evidenciada diferença na deposição de latão, podendo levar a degradação da adesão. Corpos de prova para adesão, foram avaliados quanto à carga necessária para extração de um bloco de borracha e quanto a aparência. Os resultados, para cada condição, foram estatisticamente analisados. Para a condição Original, a corda tipo Alto Cobre (68,2 %) levou aos maiores valores de adesão. Em Estufa, somente o sistema HMMM-resorcinol foi estatisticamente significativo. Para a condição envelhecida em Auto Clave, bastante agressiva, o emprego de cobalto foi efetivo na manutenção da adesão. Para a Câmara Climática, os promotores de adesão cobalto e sistema HMMM-resorcinol, foram benéficos para a adesão borracha-latão. A superfície das cordas, após a remoção do composto de borracha, foi avaliada por MEV e EDX. Ficou evidente a formação de uma estrutura de Cu_xS , responsável pela adesão borracha-latão. De modo geral, não foi encontrada uma combinação única que garantisse o máximo de adesão para as condições estudadas, porém, o melhor balanço foi conseguido utilizando-se uma corda metálica latonada com 64 % de cobre, empregando os promotores de adesão cobalto e sistema HMMM-resorcinol e vulcanizados a temperatura de 150 °C.

RUBBER-BRASS ADHESION TO TIRE STEEL CORDS– THE INFLUENCE OF COBALT, THE HMMM (HEXAMETHOXYMETHYLMELAMINE)-RESORCINOL SYSTEM AND THE TEMPERATURE AT THE INTERFACE

ABSTRACT

Using a blank compound as reference and brass coated steel tire cords with 64 and 68.2 % of cooper content, it was studied the effect of the ingredients cobalt and the HMMM-resorcinol system, and the vulcanization temperature on the rubber-brass adhesion. Samples were studied as new (original), aged in oven, steam and humidity environments. Mechanical properties, vulcanization kinetics and cross linking density were analyzed in the compounds. The ingredients, as well as the vulcanization temperature, showed a strong effect on the compounds properties, however, it did not show relation with the adhesion. The steel tire cords were evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS), being evident variations on brass deposition, which can lead to adhesion loss. The adhesion of the samples was evaluated by means of the force and coverage by pull out tests from a rubber block. The results, for each condition, were statistically analyzed. For the original condition, the steel cord with high content of cooper (68.2 %) showed higher adhesion values. In oven, only the effect of HMMM-resorcinol system was statistically significant. Aging in steam, the most aggressive condition, showed that the use of cobalt was effective in the maintenance of the adhesion level. Aging with humidity showed that the adhesion promoters cobalt and HMMM-resorcinol system were beneficial to the rubber-brass adhesion. The cords surface, after the extraction of the rubber, was evaluated by SEM and EDS. The formation of a Cu_xS structure, responsible for rubber-brass adhesion was evident. In general, it was not found a unique combination which guaranteed the maximum adhesion level for the studied conditions, however, the better balance was achieved using a steel cord with 64 % of cooper, the adhesion promoters cobalt and HMMM-resorcinol system, and the vulcanization temperature of 150 °C.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
BANCA EXAMINADORA:	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
SÍMBOLOS E ABREVIações	xxix
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO DO TRABALHO	3
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 O pneu e o tecido metálico emborrachado.....	5
3.2 Principais ingredientes utilizados em compostos para adesão borracha-metal	8
3.3 Conceito de vulcanização.....	10
3.4 O mecanismo de adesão borracha-latão.....	13
3.5 Natureza da ligação borracha-metal segundo Van Ooij [9]	17
3.6 Efeitos do envelhecimento na interface borracha-latão.....	26
3.7 A influência dos parâmetros da corda na adesão borracha-metal	29
3.8 Efeito do lubrificante de trefilagem na reatividade da corda metálica de aço latonada.....	34
3.9 Efeito do resíduo do lubrificante na adesão borracha-metal	35
3.10 Efeito da utilização de ligas ternárias na adesão borracha-metal	37
3.11 Efeito do composto na adesão e na durabilidade da interface borracha-metal	41
3.11.1 Aceleradores e enxofre e a razão enxofre/acelerador.....	42
3.11.2 Negro de fumo	44
3.11.3 Óxido de zinco e ácido esteárico.....	45

3.11.4	Anti-oxidantes	46
3.12	Elementos promotores de adesão borracha-metal	47
3.12.1	Sais orgânicos de cobalto e níquel	47
3.12.2	Sistema resorcinol – HMMM e sílica.....	56
3.13	Efeito da temperatura de vulcanização na estrutura do sulfeto de cobre.....	63
3.14	Principais fatores para adesão borracha-metal segundo a bibliografia e os parâmetros escolhidos para o estudo	66
4	MATERIAIS E MÉTODOS	69
4.1	Delineamento do experimento	71
4.2	Preparação dos compostos	72
4.3	Caracterização das propriedades físicas dos compostos	76
4.4	Avaliação da densidade de ligações cruzadas (DLC).....	78
4.5	Metodologia empregada para a definição dos tempos de vulcanização para o ensaio de adesão borracha-metal conforme ASTM D2229.....	78
4.6	Análise de MEV para cordas metálicas latonadas e para os corpos de prova de adesão.....	82
4.7	Análise da superfície por XPS	83
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.1	Avaliação das cordas metálicas.....	85
5.2	Análise de MEV para as cordas metálicas latonadas	85
5.3	Análise dos compostos	87
5.4	Resultados da adesão borracha-corda metálica conforme ASTM D2229	95
5.4.1	Resultados do ensaio de adesão para a condição Original (OR) ...	95
5.4.1.1	Análise dos resultados para carga de adesão.....	97
5.4.1.2	Análise dos resultados de aparência (cobertura)	100
5.4.1.3	Análise de MEV para a condição original	100
5.4.1.4	Resultado da micro-análise por EDX para a condição Original.....	104
5.4.2	Resultados do ensaio de adesão para a condição envelhecida em Estufa (ES)	106

5.4.2.1	Análise dos resultados para carga de adesão	107
5.4.2.2	Aparência.....	108
5.4.2.3	Análise de MEV para a condição envelhecida em Estufa	109
5.4.2.4	Resultado da micro-análise por EDX para a condição envelhecida em Estufa.....	116
5.4.3	Resultados do ensaio de adesão para a condição envelhecida em Auto Clave (AU)	118
5.4.3.1	Análise dos resultados para carga de adesão	119
5.4.3.2	Aparência.....	123
5.4.3.3	Análise de MEV para a condição envelhecida Auto Clave....	123
5.4.3.4	Resultado da micro-análise por EDX para a condição envelhecida em Auto Clave.....	133
5.4.4	Resultados do ensaio de adesão para a condição envelhecida em Câmara Climática (CC)	135
5.4.4.1	Análise dos resultados para carga de adesão	136
5.4.4.2	Aparência.....	140
5.4.4.3	Análise de MEV para a condição envelhecida Câmara Climática.....	140
5.4.4.4	Resultado da micro-análise por EDX para a condição envelhecida em Câmara Climática.....	143
5.5	Resultados da micro-análise por EDX considerando todas as condições de envelhecimento	144
5.6	Resultados da análise da superfície por XPS	148
6	CONCLUSÕES	153
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	157
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159
	APÊNDICE A	165
	APÊNDICE B	169
	APÊNDICE C	173
	APÊNDICE D	177
	APÊNDICE E	181
	ANEXO A.....	183

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 – Adesão de ligas ternárias com dois compostos de referências A e B [9].....	38
Tabela 3.2 - Composição e espessura depositada para cordas metálicas latonadas avaliadas.	39
Tabela 3.3 – Propriedades de adesão de cordas de latão, e latões com baixo-Co, e alto-Co, em compostos de borracha com cobalto e sistema de resina resorcinol-formaldeído [14].	41
Tabela 3.4 – Efeito de vários ingredientes na adesão borracha-metal [8].	46
Tabela 3.5 – Formulações empregadas por Patil e Van Ooij para avaliar a resistência à degradação da interface borracha-metal [45].	58
Tabela 3.6 – Intensidades normalizadas de Fe ⁺ e Cu ⁺ do espectro de SIMS coletados na superfície e após 200 segundos de remoção com bombardeamento com íons de Ar ⁺ , inicial e envelhecido em umidade [45].	61
Tabela 3.7 – Resultados de XPS de filamentos tratados em diferentes soluções de esqualeno, indicando que a utilização da sílica interfere composição dos elementos da interface [34].	63
Tabela 4.1 – Formulação de compostos de borracha para adesão borracha-metal utilizando as variáveis Cobalto e HMMM e Resorcinol.....	70
Tabela 4.2 – Matriz de variáveis e níveis do experimento.	71
Tabela 4.3 – Experimentos para cada condição de envelhecimento e para réplica.	72
Tabela 4.4 – Distribuição e peso de todos os ingredientes do composto.	73
Tabela 4.5 – Seqüência de mistura dos ingredientes para a Fase 1.	74
Tabela 4.6 – Ciclo de mistura para a Fase 2.	75
Tabela 4.7 – Definição do tempo de vulcanização para cada composto para vulcanização conforme ASTM D2229.	81
Tabela 5.1– Resultado de análise das cordas metálicas de aço latonadas.	85

Tabela 5.2 – Propriedades do reômetro MDR para os compostos nas temperaturas de 150 e 170 °C utilizados para definir o tempo de vulcanização para o ensaio de tração.....	88
Tabela 5.3 – Análise da quantidade de ligações Totais (mol g / mol g de borracha $\times 10^{-5}$) e Poli (polissulfídricas). As ligações dissulfídricas e monossulfídricas podem ser calculadas pela diferença da quantidade de polissulfídricas (%).	94
Tabela 5.4 – Resultados de Carga e Aparência do ensaio de adesão borracha-metal para a condição Original.	96
Tabela 5.5 – Influência das variáveis na média da Carga de adesão para a condição Original.....	98
Tabela 5.6 – Efeito da Corda na carga de Adesão para a condição OR.	98
Tabela 5.7 – Efeito da interação do Cobalto x Corda na carga de Adesão para a condição OR.....	99
Tabela 5.8 – Efeito da interação da Corda x Temperatura na carga de Adesão para a condição OR.....	99
Tabela 5.9 – Resultados de Carga e Aparência do ensaio de adesão borracha-metal para a condição envelhecida em Estufa.	106
Tabela 5.10 – Influência das variáveis na média da carga de adesão para a condição envelhecida em Estufa.	107
Tabela 5.11 – Efeito do HMMM e Resorcinol na carga de Adesão para ES. .	108
Tabela 5.12 – Resultados de Carga e Aparência do ensaio de adesão borracha-metal para a condição envelhecida em Auto Clave.....	118
Tabela 5.13 – Influência das variáveis na média da carga de adesão para a condição envelhecida em Auto Clave.....	119
Tabela 5.14 – Efeito do Cobalto na carga de Adesão para AU.	120
Tabela 5.15 – Efeito do Cobalto na carga de Adesão para AU.	120
Tabela 5.16 – Efeito da Corda na carga de Adesão para AU.....	121
Tabela 5.17 – Efeito da interação do Corda x Temperatura na carga de Adesão para AU.	121
Tabela 5.18 – Efeito da interação do Cobalto x Temperatura na carga de Adesão para AU.	122

Tabela 5.19 – Resultados de Carga e Aparência do ensaio de adesão borracha-metal para a condição envelhecida em Câmara Climática	135
Tabela 5.20 – Influência das variáveis na média da carga de adesão para a condição envelhecida em Câmara Climática.	136
Tabela 5.21 – Efeito do Cobalto na carga de Adesão para CC.	137
Tabela 5.22 – Efeito do HMMM e Resorcinol na carga de Adesão para CC. .	137
Tabela 5.23 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol na carga de Adesão para CC.....	138
Tabela 5.24 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Corda na carga de Adesão para CC.....	138
Tabela 5.25 – Efeito da interação do Cobalto x Corda na carga de Adesão para CC.....	138
Tabela 5.26 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol x Corda na carga de Adesão para CC.....	139
Tabela 5.27 - Energias de ligação (em eV). As percentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente para um determinado pico.	149
Tabela A.1 – Efeito do HMMM e Resorcinol na carga de Adesão para OR....	165
Tabela A.2 – Efeito da interação Cobalto x Corda x Temperatura na carga de Adesão para OR.	165
Tabela A.3 – Efeito do Cobalto na carga de Adesão para OR.....	165
Tabela A.4 – Efeito da Temperatura na carga de Adesão para Original.....	166
Tabela A.5 – Efeito da interação HMMM e Resorcinol x Corda na carga de Adesão para OR.	166
Tabela A.6 – Efeito da interação Cobalto x Temperatura na carga de Adesão para OR.	166
Tabela A.7 – Efeito da interação Cobalto x HMMM e Resorcinol x Corda x Temperatura na carga de Adesão para OR.	166
Tabela A.8 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Corda x Temperatura na carga de Adesão para OR.	167
Tabela A.9 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Temperatura na carga de Adesão para OR.	167

Tabela A.10 – Efeito da interação Cobalto x HMMM e Resorcinol x Temperatura na carga de Adesão para OR.....	167
Tabela A.11 – Efeito da interação Cobalto x HMMM e Resorcinol x Corda na carga de Adesão para OR.....	168
Tabela A.12 – Efeito da interação Cobalto x HMMM e Resorcinol na carga de Adesão para OR.....	168
Tabela B.1 – Efeito da Corda na carga de Adesão para ES.....	169
Tabela B.2 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol x Corda na carga de Adesão para ES.....	169
Tabela B.3 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Corda na carga de Adesão para ES.	169
Tabela B.4 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Temperatura na carga de Adesão para ES.....	170
Tabela B.5 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol na carga de Adesão para ES.	170
Tabela B.6 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Corda x Temperatura na carga de Adesão para ES.	170
Tabela B.7 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol x Temperatura na carga de Adesão para ES.	170
Tabela B.8 – Efeito da interação do Cobalto x Temperatura na carga de Adesão para ES.....	171
Tabela B.9 – Efeito da interação do Cobalto x Corda na carga de Adesão para ES.....	171
Tabela B.10 – Efeito da interação do Corda x Temperatura na carga de Adesão para ES.....	171
Tabela B.11 – Efeito da Temperatura na carga de Adesão para ES.....	172
Tabela B.12 – Efeito do Cobalto na carga de Adesão para ES.	172
Tabela C.1 – Efeito da Temperatura na carga de Adesão para AU.	173
Tabela C.2 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol na carga de Adesão para AU.	173
Tabela C.3 – Efeito da interação do Cobalto x Corda x Temperatura na carga de Adesão para AU.	173

Tabela C.4 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Temperatura na carga de Adesão para AU.....	174
Tabela C.5 – Efeito do HMMM e Resorcinol na carga de Adesão para AU....	174
Tabela C.6 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol x Corda na carga de Adesão para AU.....	174
Tabela C.7 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Corda na carga de Adesão para AU.....	174
Tabela C.8 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Corda x Temperatura na carga de Adesão para AU.	175
Tabela C.9 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol x Corda x Temperatura na carga de Adesão para AU.	175
Tabela C.10 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol x Temperatura na carga de Adesão para AU.	176
Tabela D.1 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol x Corda x Temperatura na carga de Adesão para CC.	177
Tabela D.2 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Corda x Temperatura na carga de Adesão para CC.	177
Tabela D.3 – Efeito da interação do Cobalto x Temperatura na carga de Adesão para CC.....	178
Tabela D.4 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol x Temperatura na carga de Adesão para CC.	178
Tabela D.5 – Efeito da Temperatura na carga de Adesão para CC.....	178
Tabela D.6 – Efeito da Corda na carga de Adesão para CC.	178
Tabela D.7 – Efeito da interação do Cobalto x Corda x Temperatura na carga de Adesão para CC.....	179
Tabela D.8 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Temperatura na carga de Adesão para CC.....	179
Tabela D.9 – Efeito da interação do Corda x Temperatura na carga de Adesão para CC.....	179

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1 – meio corte transversal de um pneu de transporte [1].....	6
Figura 3.2 – Vista em corte de um pneu de passeio de alta prestação.....	6
Figura 3.3 – Esquema de uma linha de emborrachamento metálico a quente [1].	7
Figura 3.4 – Amostra de tecido emborrachado metálico para carcaça ou cintura.	8
Figura 3.5 – Enxofre S ₈	9
Figura 3.6 – Estrutura do cis 1,4 poliisopreno (C ₅ H ₈) _n , borracha natural [1].	9
Figura 3.7 – Tipos de ligação que podem ser formadas entre o enxofre e a borracha natural. a) ligação na cadeia principal de duas macromoléculas de borracha R – R' com 1 enxofre (monossulfeto S), 2 enxofres (dissulfeto S ₂), e x enxofres (polissulfeto S _x); b) ligação em que o enxofre e o acelerador estão pendurados na cadeia principal R; c) ligações mono e dissulfeto cíclicos (extra-reticulares) R – R e R' – R' [1].....	11
Figura 3.8 – Rota geral do processo de vulcanização com acelerador e enxofre [4].	12
Figura 3.9 – Esquema de ligação química entre o cobre do latão e a cadeia principal da borracha [8].	15
Figura 3.10 – Análise de XPS em perfil de profundidade da interface borracha-metal; Composição do latão 65% de Cu e 35% de Zn em peso; vulcanização 25 min @ 150 °C; amostra quebrada em nitrogênio líquido; 1 min de bombardeamento de íons de Ar corresponde a 2 nm de material removido [8].	16
Figura 3.11 – Esquema da ligação covalente entre o enxofre e o cobre [8].	17
Figura 3.12 – Primeiros estágios do crescimento do filme de Cu _x S em folhas de latão alfa (com 65% de Cu e 35% de Zn em peso), em mistura de esqualeno a 150 °C. Formulação: Composto com alto conteúdo de enxofre. A: 250x de magnificação; B: 1000x de magnificação; 20 kV micrografias de Elétrons Secundários [9].	18

Figura 3.13 – Estrutura molecular do esqualeno [35].	18
Figura 3.14 – Esquema da formação da camada interfacial de sulfeto de cobre na ligação borracha-metal ilustrando o inter-travamento mecânico [9].	21
Figura 3.15 – Interface borracha-metal e indicação dos elementos S, Cu e Zn.	22
Figura 3.16 – Mecanismo proposto de transferência do complexo entre o acelerador e a dupla ligação na borracha [19].	23
Figura 3.17 – Formação do complexo entre o fragmento do acelerador e o latão [19].	24
Figura 3.18 – Mecanismo de inserção do S na ligação latão-S [19].	24
Figura 3.19 – Formação de Cu_xS com o substrato [19].	25
Figura 3.20 - Esquema do efeito do oxigênio e água na corrosão do latão (dezincificação) [9].	28
Figura 3.21 – Resultado obtido por análise de XPS em perfil de profundidade da interface borracha-metal; envelhecido por 7 dias com 90% de umidade relativa a 20 °C; outras condições conforme Figura 3.9 [8].	28
Figura 3.22 – Análise da interface borracha-metal; amostra vulcanizada envelhecida em vapor (120 °C, 4 horas); outras condições foram apresentadas na Figura 3.10 [9].	28
Figura 3.23 - Interface borracha-metal e indicação dos elementos S, Cu e Zn para uma corda metálica latonada pelo processo convencional de deposição eletroquímica [18].	31
Figura 3.24 – Resultado de AES de uma amostra de corda metálica latonada obtida por deposição eletroquímica [15].	32
Figura 3.25 – Resultado de AES de uma amostra de corda metálica latonada obtida por Pulverização Catódica [18].	32
Figura 3.26 – Reatividade do latão ao enxofre em função do conteúdo de cobre no latão; Acelerador DCBS; 30min @ 180 °C [7].	33
Figura 3.27 – Esquema do filme de óxido na corda metálica latonada [9].	33
Figura 3.28 – MEV da corda 7x4x0,175 mm; corda de pneus de transporte; a espessura nominal do latão é de 0,45 μm [31].	36

Figura 3.29 – MEV da corda 7x4x0,175 mm; corda de pneus de transporte; a espessura nominal do latão é de 0,13 μm [31].	36
Figura 3.30 – Espectro de MEV-EDX de quatro áreas analisadas (A, B, C e D) de 25 μm de diâmetro em filamentos de cordas metálicas latonadas [34].	37
Figura 3.31 – a) AES em perfil de profundidade da superfície de uma corda metálica latonada, não envelhecida; b) amostra envelhecida 15 dias em umidade. Taxa de remoção equivalente a 9 nm/min [14].	39
Figura 3.32 – a) AES em perfil de profundidade da superfície de uma corda metálica com deposição de 5 nm de Co no latão (Alto Cobalto), não envelhecida; b) amostra envelhecida 15 dias em umidade. Taxa de remoção equivalente a 9 nm/min [14].	40
Figura 3.33 - Efeito da concentração do enxofre na sulfetização do latão; acelerador DCBS; 60 min @ 180 °C [7].	43
Figura 3.34 – DLC totais e polissulfídricas de formulações A (com MBS) e C (com TMTD) em função do tempo de vulcanização [29].	44
Figura 3.35 – Mecanismo de inibição da formação do ZnS para baixas concentrações de cobalto [9].	48
Figura 3.36 – MEV de uma corda metálica latonada sulfetizada em mistura de esqualeno de controle (sem cobalto e resinas): a) A= 300x; b) A= 4000x [41].	49
Figura 3.37 – MEV de uma corda metálica latonada sulfetizada em mistura de esqualeno com cobalto: a) A= 300x; b) A= 4000x [41].	49
Figura 3.38 – MEV de uma corda metálica latonada sulfetizada em mistura de esqualeno com HMMM e Resorcinol: a) A= 300x; b) A= 4000x [41].	50
Figura 3.39 – Mecanismo de aceleração da corrosão do latão para altas concentrações de cobalto em compostos de borracha [9].	50
Figura 3.40 – Perfil de profundidade de XPS corrigido para uma amostra não envelhecida (composto sem cobalto) [43].	52
Figura 3.41 - Perfil de profundidade de XPS corrigido para uma amostra não envelhecida de um composto com cobalto (Manobond 680C) [43].	52
Figura 3.42– TEM da seção transversal da interface de ligação do latão com o composto sem cobalto. Magnificação: 120000x [43].	53

Figura 3.43 – TEM da seção transversal da interface de ligação do latão com o composto sem cobalto envelhecido em vapor (48 h, 120 °C e 1 atm). Magnificação: 50000x [43].	53
Figura 3.44 – TEM da seção transversal da interface de ligação do latão com o composto com cobalto não envelhecido. Magnificação: 250000x [43].	54
Figura 3.45– TEM da seção transversal da interface de ligação do latão com o composto com cobalto envelhecido em vapor (48 h, 120 °C e 1 atm). Magnificação: 50000x [43].	54
Figura 3.46– TEM da seção transversal da interface de ligação do latão com o composto com cobalto com sobrecura (6 h e 140 °C). A linha com a flecha indica a região utilizada para a análise de EDX, 120000x de magnificação [21].	55
Figura 3.47 – Polimerização do HMMM e da resina Resorcinol-Formaldeído [21].	56
Figura 3.48 – Mecanismo de adesão explicando o efeito de resinas de um componente na interface da adesão [44].	57
Figura 3.49 – MEV e EDX do espectro da corda do Pneu 1 avaliado à corrosão mostrando como produto da corrosão o óxido de ferro: a) MEV a 100x de Magnificação; (b) MEV a 250x de magnificação; (c) Espectro de EDX para a região com 250x de magnificação [45].	59
Figura 3.50 – a) MEV da corda do Pneu 2 avaliado à corrosão com 100x de magnificação; b) Espectro de EDX da região mostrada na figura [45].	59
Figura 3.51 - a) MEV da corda do Pneu 3 avaliado à corrosão com 300x de magnificação; b) Rachadura na região de interesse com 1000x de magnificação [45].	59
Figura 3.52 – (a) MEV da corda do Pneu 4 avaliado à corrosão com 100x de magnificação, não se observa trincas na camada de Cu_xS [45].	60
Figura 3.53 – a) MEV da corda do Pneu 5 avaliada à corrosão com 100x de magnificação com sinais de trinca na camada de Cu_xS ; b) magnificação da região de interesse com 300x de magnificação [45].	60
Figura 3.54 – Esquema da reação entre HMMM e N,N'-diciclohexilamina [16].	62

Figura 3.55 –a) 130 °C; b) 140 °C; c) 150 °C; d) 160 °C; e) 170 °C; MEV da superfície do latão vulcanizado em 60 minutos em diferentes temperaturas. Mistura de controle de esqualeno. Magnificação = 10000x todos [19].....	64
Figura 3.56 – a) MEV da superfície do latão vulcanizado a 150 °C e 60 min, Magnificação = 10000x; b) mesma temperatura para 120 min, Magnificação = 10000x; c) Mesma condição de a), Magnificação – 20000x; d) Mesma condição de a), Magnificação = 40000x [19].	65
Figura 3.57 – a) MEV da superfície do latão vulcanizado a 170 °C e 60 min, Magnificação = 10000x; b) mesma temperatura para 120 min, Magnificação = 10000x; c) Mesma condição de a), Magnificação – 13000x; d) Mesma condição de a), Magnificação = 30000x [19].	66
Figura 4.1 – Gráfico do ciclo de mistura em Banbury® para a Fase 1 dos Compostos A, B, C e D.	75
Figura 4.2 – Gráfico do ciclo de mistura em Banbury® para a Fase 2 dos Compostos A, B,C e D.	76
Figura 4.3 – Tipos de Curvas de Vulcanização [47].	77
Figura 4.4 – Termopares para levantamento do perfil térmico.	80
Figura 4.5 – Gráfico do levantamento térmico para as temperaturas de 150 °C e 170 °C empregando o estampo ASTM D2229.	80
Figura 5.1 – MEV para a corda “Baixo Cobre”.	86
Figura 5.2 – MEV para a corda “Alto Cobre”.	86
Figura 5.3 – Resultados de EDX para as cordas metálicas latonadas.	87
Figura 5.4 – Cinética de vulcanização para os Compostos A, B, C e D a 150 °C.	89
Figura 5.5 – Cinética de vulcanização para os Compostos A, B, C e D a 170 °C.	89
Figura 5.6 – Tensão a 50% de deformação.	90
Figura 5.7 – Tensão a 100% de deformação.	90
Figura 5.8 – Tensão a 300% de deformação.	91
Figura 5.9 – Tensão de ruptura.	91
Figura 5.10 – Alongamento à ruptura.	91
Figura 5.11 – Densidade.	92

Figura 5.12 – Dureza.....	92
Figura 5.13 – Ajuste dos resultados de Carga para o experimento na condição Original.....	97
Figura 5.14 – MEV para o Experimento 1 na condição OR.....	101
Figura 5.15 – MEV para o Experimento 2 na condição OR.....	101
Figura 5.16 – MEV para o Experimento 3 na condição OR.....	101
Figura 5.17 – MEV para o Experimento 4 na condição OR.....	101
Figura 5.18 – MEV para o Experimento 5 na condição OR.....	101
Figura 5.19 – MEV para o Experimento 5 na condição OR com detector BQSD.	102
Figura 5.20 – MEV para o Experimento 6 na condição OR.....	102
Figura 5.21 – MEV para o Experimento 7 na condição OR.....	102
Figura 5.22 – MEV para o Experimento 7 na condição OR com detector BQSD.	102
Figura 5.23 – MEV para o Experimento 8 na condição OR.....	103
Figura 5.24 – MEV para o Experimento 9 na condição OR.....	103
Figura 5.25 – MEV para o Experimento 10 na condição OR.....	103
Figura 5.26 – MEV para o Experimento 11 na condição OR.....	103
Figura 5.27 – MEV para o Experimento 12 na condição OR.....	103
Figura 5.28 – MEV para o Experimento 13 na condição OR.....	103
Figura 5.29 – MEV para o Experimento 14 na condição OR.....	104
Figura 5.30 – MEV para o Experimento 15 na condição OR.....	104
Figura 5.31 – MEV para o Experimento 16 na condição OR.....	104
Figura 5.32 – Resultado de EDX para os experimentos na condição OR.....	105
Figura 5.33 – Ajuste dos resultados de Carga para os experimentos envelhecidos em Estufa.....	107
Figura 5.34 – MEV para a condição do Experimento 1 em ES.....	109
Figura 5.35 – MEV para o Experimento 1 em ES, com 6000x de magnificação e micro-análise para o Ponto 1.....	109
Figura 5.36 – MEV para o Experimento 2 em ES.....	110
Figura 5.37 – MEV para o Experimento 2 em ES, 10000x de magnificação e micro-análise para o Ponto 1.....	110

Figura 5.38 – MEV para o Experimento 3 em ES.	111
Figura 5.39 – MEV para o Experimento 4 em ES.	111
Figura 5.40 – MEV para o Experimento 5 em ES.	111
Figura 5.41 – MEV para o Experimento 5 em ES com detector BQSD, micro-análise para o Ponto 1 e 5000x de magnificação.....	111
Figura 5.42 – MEV para o Experimento 6 em ES.	112
Figura 5.43 – MEV para o Experimento 7 em ES.	112
Figura 5.44 – MEV para o Experimento 8 em ES.	112
Figura 5.45 – MEV para o Experimento 8 envelhecida em ES, com 10000x de magnificação e micro-análise para o Ponto 1.	112
Figura 5.46 – MEV para o Experimento 9 em ES.	113
Figura 5.47 – MEV para o Experimento 10 em ES.	113
Figura 5.48 – MEV para o Experimento 11 em ES.	113
Figura 5.49 – MEV para o Experimento 12 em ES.	113
Figura 5.50 – MEV para o Experimento 12 em ES com detector BQSD e 10000x de magnificação.	114
Figura 5.51 – MEV para o Experimento 13 em ES.	114
Figura 5.52 – MEV para o Experimento 13 em ES com detector QBSD e micro-análise para o Ponto 1.	114
Figura 5.53 – MEV para o Experimento 13 em ES, com QBSD e 5000x de magnificação.	115
Figura 5.54 – MEV para o Experimento 14 em ES.	115
Figura 5.55 – MEV para o Experimento 15 em ES.	115
Figura 5.56 – MEV para o Experimento 16 em ES.	115
Figura 5.57 – MEV para o Experimento 16 em ES, com detector QBSD, micro-análise para o Ponto 1 e 5000x de magnificação.....	116
Figura 5.58 – Resultado de EDX para os experimentos envelhecidos em ES.	117
Figura 5.59 – Ajuste dos resultados de Carga para os experimentos envelhecidos em Auto Clave.....	119
Figura 5.60 – MEV para o Experimento 1 em AU.	123
Figura 5.61 – MEV para o Experimento 1 em AU com QSBD.	123

Figura 5.62 – MEV para o Experimento 1, em AU com QSBD e micro-análise para os Pontos 1 e 2.	124
Figura 5.63 – MEV para o Experimento 2 em AU.....	124
Figura 5.64 – MEV para o Experimento 2 em AU com QSBD.....	124
Figura 5.65 – MEV para o Experimento 3 em AU.....	125
Figura 5.66 – MEV para o Experimento 3 em AU com 2500x de magnificação e micro-análise para o Ponto 1.....	125
Figura 5.67 – MEV para o Experimento 3 em AU com QSBD, 2500x de magnificação e micro-análise para o Ponto 1.....	125
Figura 5.68 – MEV para o Experimento 4 em AU.....	126
Figura 5.69 – MEV para o Experimento 4 em AU com QSBD.....	126
Figura 5.70 – MEV para o Experimento 5 em AU.....	127
Figura 5.71 – MEV para o Experimento 5 em AU com QSBD.....	127
Figura 5.72 – MEV para o Experimento 6 em AU.....	127
Figura 5.73 – MEV para o Experimento 6 em AU com QSBD.....	127
Figura 5.74 – MEV para o Experimento 7 em AU.....	127
Figura 5.75 – MEV para o Experimento 7 em AU com QSBD.....	127
Figura 5.76 – MEV para o Experimento 8 em AU.....	128
Figura 5.77 – MEV para o Experimento 8 em AU com QSBD.....	128
Figura 5.78 – MEV para o Experimento 9 em AU para uma região 1.....	128
Figura 5.79 – MEV para o Experimento 9 em AU com QSBD para uma região 1.	128
Figura 5.80 – MEV para o Experimento 9 em AU para uma região 2.....	128
Figura 5.81 – MEV para o Experimento 9 em AU com QSBD, para uma região 2 e micro-análise para o Ponto 1.....	129
Figura 5.82 – MEV para o Experimento 10 em AU.....	129
Figura 5.83 – MEV para o Experimento 10 em AU com QSBD.....	129
Figura 5.84 – MEV para o Experimento 11 em AU.....	129
Figura 5.85 – MEV para o Experimento 11 em AU com QSBD.....	129
Figura 5.86 – MEV para o Experimento 12 em AU.....	130
Figura 5.87 – MEV para o Experimento 12 em AU com QSBD.....	130
Figura 5.88 – MEV para o Experimento 13 em AU.....	130

Figura 5.89 – MEV para o Experimento 13 em AU com QSBD.	130
Figura 5.90 – MEV para o Experimento 13 em AU com QSBD e micro-análise para o Ponto 1.....	130
Figura 5.91 – MEV para o Experimento 14 em AU.	131
Figura 5.92 – MEV o Experimento 14 em AU com QSBD.	131
Figura 5.93 – MEV para o Experimento 15 em AU.	131
Figura 5.94 – MEV para o Experimento 15 em AU com QSBD.	131
Figura 5.95 – MEV para o Experimento 15 em AU com QSBD com 5000x de magnificação e micro-análise para o Ponto 1.	132
Figura 5.96 – MEV para o Experimento 16 envelhecida em AU.	132
Figura 5.97 – MEV para o Experimento 16 envelhecida em AU com QSBD. .	132
Figura 5.98 – Resultado de EDX para os experimentos envelhecidos em AU.	133
Figura 5.99 – Ponto de entrada do vapor de água nas amostras para adesão.	134
Figura 5.100 – Ajuste dos resultados de Carga para os experimentos envelhecidos em Câmara Climática.....	136
Figura 5.101 – MEV para o Experimento 1 em CC.....	140
Figura 5.102 – MEV para o Experimento 2 em CC.....	140
Figura 5.103 – MEV para o Experimento 3 em CC.....	141
Figura 5.104 – MEV para o Experimento 4 em CC.....	141
Figura 5.105 – MEV para o Experimento 5 em CC.....	141
Figura 5.106 – MEV para o Experimento 6 em CC.....	141
Figura 5.107 – MEV para o Experimento 7 em CC.....	141
Figura 5.108 – MEV para o Experimento 8 em CC.....	141
Figura 5.109 – MEV para o Experimento 9 em CC.....	142
Figura 5.110 – MEV para o Experimento 9 em CC com QSBD.	142
Figura 5.111 – MEV para o Experimento 10 em CC.....	142
Figura 5.112 – MEV para o Experimento 11 em CC.....	142
Figura 5.113 – MEV para o Experimento 12 em CC.....	142
Figura 5.114 – MEV para o Experimento 13 em CC.....	142
Figura 5.115 – MEV para o Experimento 14 em CC.....	143

Figura 5.116 – MEV para o Experimento 15 em CC.	143
Figura 5.117 – MEV para o Experimento 16 em CC.	143
Figura 5.118 – Resultado de EDX para os experimentos envelhecidos em CC.	144
Figura 5.119 – Resultado de EDX em todas as condições de envelhecimento considerando todos os esperimentos.	145
Figura 5.120 – Resultado de EDX pelo tipo de composto em todas as condições de envelhecimento.	146
Figura 5.121 – Resultados de EDX para o tipo de corda em todas as condições de envelhecimento.	147
Figura 5.122 – Resultados de EDX para a temperatura de vulcanização em todas as condições de envelhecimento.	148
Figura 5.123 – Resultados de XPS para as amostras envelhecidas em Auto Clave.	150
Figura E.1 – Espectro de XPS para a amostra referente ao Experimento 1 envelhecida em AU.	181
Figura E.2 – Espectro de XPS para a amostra referente ao Experimento 3 envelhecida em AU.	181
Figura E.3 – Espectro de XPS para a amostra referente ao Experimento 4 envelhecida em AU.	182
Figura E.4 – Espectro de XPS para a amostra referente ao Experimento 4 envelhecida em AU.	182

SÍMBOLOS E ABREVIações

6PPD – N-peníl-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilenodiamina

AES – Espectroscopia de Elétrons de Auger

AU – Auto Clave

BN – Borracha Natural

CBS – N-ciclohexil-2-benzotiazolasulfenamida

CC – Câmara Climática

CCDM – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais

Cu_xS – Sulfeto de Cobre (não estequiométrico)

DCBS – N,N-diciclohexil-2-benzotiazolasulfenamida

DLC – Densidade de Ligações Cruzadas

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

EDX – Energia Dispersiva de Raios-X

ES – Estufa

HMMM – Hexametoximetilmelamina

HMT – Hexametilenotetramina

IRHD – Grau Internacional de Dureza da Borracha

MBI – 2-mercaptobenzimidazola

MBS – (morfolinotio)benzotiazola

MBT – 2-mercaptobenzotiazola

MBTS – Dissulfeto de Benzotiazola

Me – Metal

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NF – Negro de Fumo

OR – Original

phr – Por 100 partes de borracha

phs – por 100 partes de esqualeno

PLC – Controlador Lógico Programável

ppb – partes por bilhão

ppm – partes por milhão

PVI – Ciclohexiltioftalmida

QBSD – Elétrons Retro-Espalhados

scorch – Tempo de Pré-Vulcanização

SE – Elétrons Secundários

SIMS – Espectroscopia de Massa de Íons Secundários

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

TMDQ – 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina

TMTD – Dissulfeto de Tetrametiltiurã

TOF-SIMS – Tempo de vôo e Espectroscopia de Massa de Íons Secundários

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS ou ESCA)

XRF – Fluorescência de Raios-X

1 INTRODUÇÃO

Cordas metálicas de aço latonadas são o principal elemento estrutural para pneus e tem sido largamente empregadas ao longo dos anos na carcaça, nas cinturas e no friso. Desde o desenvolvimento da estrutura radial em 1946 até os dias atuais, cerca de 98% dos pneus para veículos de passeio e de 70 a 80% dos veículos comerciais e de transporte utilizam cordas metálicas latonadas como elemento de reforço. Em linhas gerais, os pneus de passeio levam em sua composição aproximadamente 1 kg de aço, podendo variar de 3 a 7 kg nos pneus comerciais, dependendo da medida e da aplicação. Quando empregadas na cintura, as cordas metálicas permitem aos fabricantes de pneus otimizar muitos parâmetros físicos, tais como resistência, rigidez, módulo, estabilidade e uniformidade, sendo que a alta rigidez conseguida na região das cinturas é de fundamental importância para um desgaste adequado da banda de rodagem, dirigibilidade e redução da resistência ao rolamento que, entre outros, está vinculada ao peso do pneu e ao consumo de combustível. O desenvolvimento de cordas metálicas de maior resistência permite reduzir o peso da estrutura reforçante contribuindo para a redução de peso do pneu e menor consumo de combustível. Porém, estas estruturas são cada vez mais solicitadas, exigindo mais da interface borracha-metal. Normalmente as cordas metálicas de aço latonadas são obtidas pela eletrodeposição seqüencial de cobre e zinco e, posteriormente, tratadas por um processo de difusão térmica, produzindo a cobertura de latão. Trefilações posteriores produzem filamentos de aço com aproximadamente 0,20 μm de espessura de latão.

O mecanismo de adesão entre a corda metálica de aço latonada e o composto de borracha é um sistema único, pelo qual se consegue atingir e manter uma boa adesão ao longo do tempo. Porém, tal mecanismo até o momento não foi completamente elucidado. É de fundamental importância para os fabricantes de pneus garantirem elevado nível de adesão e a manutenção desta adesão ao longo do tempo de vida e serviço dos seus produtos. Infelizmente, esta interface é suscetível à degradação, particularmente quando submetida à alta temperatura, alta umidade e alta salinidade que reduzem o

desempenho da interface borracha-metal e, conseqüentemente, a vida do pneu. Desta forma, garantir uma boa estabilidade e integridade da interface em condições de uso é um dos grandes desafios para a indústria produtora de pneus e está diretamente relacionada com o desempenho e segurança de seus produtos e sua imagem no mercado. Para este propósito são utilizados compostos especialmente desenvolvidos, com ingredientes específicos que objetivam potencializar e maximizar a longevidade desta interface. De qualquer forma, sabe-se que a borracha deve ter alto grau de insaturação, que a quantidade de enxofre seja superior a 4 “phr” (por 100 partes de borracha) e que a relação entre o cobre e zinco depositados na corda varie de 60:40 a 70:30.

A proposta deste trabalho vai além das pesquisas anteriores, por que utiliza compostos de borracha e cordas metálicas latonadas representativos daqueles empregados na indústria de pneumáticos aliado ao efeito da temperatura de vulcanização na adesão em condições controladas de envelhecimento. Esta pesquisa visa maximizar a adesão e a integridade da interface borracha-metal para as condições estudadas, e por meio do conhecimento adquirido, desenvolver compostos e cordas otimizados e mais resistentes à degradação, contribuindo assim, para assegurar o máximo de prestação (tranqüilidade, segurança e desempenho) para os pneus Pirelli.

2 OBJETIVO DO TRABALHO

Com este trabalho se objetiva compreender os mecanismos físico-químicos que levam a maximização da adesão interfacial entre um composto de borracha aditivado e uma corda metálica de aço latonada obtida através de um processo mecânico de trefilagem, em condições de sobrecarga e de exposição à umidade e temperatura. Estas condições utilizadas em laboratório devem assegurar na prática que, durante a vida útil do pneu empregado num veículo de passeio ou de transporte, seja mantida a integridade da estrutura composta pela carcaça e das cinturas metálicas, mesmo quando são submetidas às intempéries e condições de solicitações normais de uso.

Entender o mecanismo que rege a ligação borracha-metal é de extrema importância para permitir o desenvolvimento de compostos de borracha otimizados, que sejam menos suscetíveis aos efeitos adversos da degradação da interface, fragilizando a estrutura de sulfeto de cobre e do substrato de ZnO, levando, conseqüentemente, a perda da adesão interfacial.

Também será de fundamental importância entender o papel da corda metálica latonada na adesão. Em função do conhecimento que poderá ser adquirido neste trabalho, se espera desenvolver junto aos fornecedores de cordas, a cultura e a sinergia necessárias para a pesquisa e desenvolvimento de produtos de melhor qualidade e uniformidade, possibilitando formar interfaces mais resistentes e menos suscetíveis à degradação, prolongando a adesão do filme formado entre a borracha e o metal garantindo um produto cada vez mais íntegro e seguro para o consumidor final.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

3.1 O PNEU E O TECIDO METÁLICO EMBORRACHADO

Cordas metálicas têm sido o principal material de reforço para pneus, correias e esteiras transportadoras há muitas décadas, e a sua aplicação para pneus originou-se há mais de 90 anos atrás. Porém, somente com o desenvolvimento dos pneus com estrutura radial em 1946 (Figura 3.1 e Figura 3.2), na qual a carcaça (metálica ou têxtil) fica disposta em arcos perpendiculares ao plano de rodagem e orientada em direção ao centro do pneu com as cinturas metálicas cruzadas em relação a este elemento, foi que a utilização de cordas metálicas como elemento de reforço se tornou indispensável. Nas últimas décadas ocorreu um forte movimento a radialização de pneus para automóveis de passeio e para o segmento de transporte (caminhões e ônibus), que empregam como reforço cordas metálicas construídas a partir de filamentos de aço latonados. Atualmente, pneus para veículos de passeio contêm aproximadamente 1 kg de elementos metálicos e veículos comerciais e de transporte, dependendo da medida e emprego, podem conter de 3 a 7 kg de aço. Para gerar uma corda metálica para pneu, são depositados sequencialmente cobre e zinco através de um processo eletroquímico sobre a superfície de um filamento de aço trefilado, passando posteriormente por um processo de difusão térmica produzindo a cobertura de latão na superfície deste filamento. Usualmente a composição de cobre varia de 60 a 72% em peso.

A carcaça e cinturas metálicas representadas na Figura 3.1 e Figura 3.2 são consideradas elementos estruturais. A carcaça é responsável por suportar as tensões de tração originadas pela pressão interna de inflagem bem como os impactos ocasionados pelas irregularidades do solo. Tem como principal característica a resistência à fadiga. Durante a utilização, o pneu sofre um forte “amassamento” devido à carga aplicada na região de contato com o solo retornando imediatamente a posição original após este evento. As cinturas

devem, principalmente, suportar e distribuir de forma homogênea os esforços gerados por uma carga dinâmica sobre a carcaça.

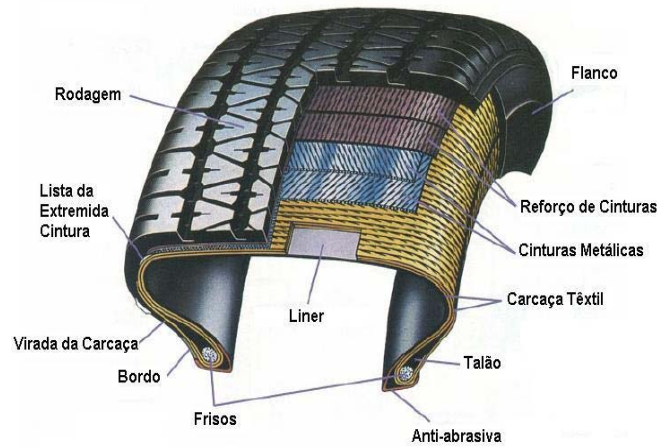
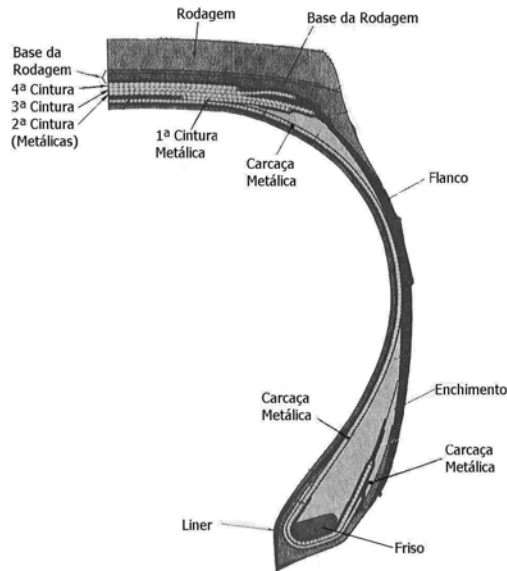
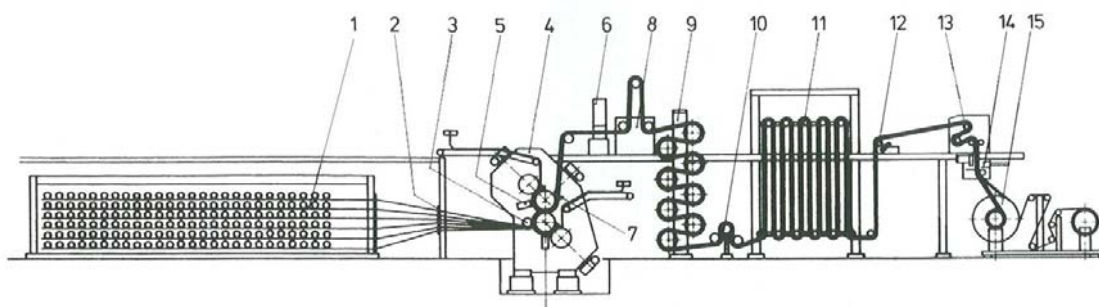


Figura 3.1 – meio corte transversal de um pneu de transporte [1].

Figura 3.2 – Vista em corte de um pneu de passeio de alta performance.

Estes elementos são normalmente obtidos a partir de um processo de “emborrachamento” em calandra, conforme a Figura 3.3. Neste processo as cordas metálicas de aço latonadas são envolvidas por um composto de borracha especialmente formulado para este emprego. Na cantra são montadas as bobinas de cordas metálicas latonadas que chegam até os cilindros da calandra onde encontram com o composto de borracha previamente aquecido. Os cilindros pressionam o composto de borracha contra as cordas metálicas fazendo com que os espaços entre estas sejam completamente preenchidos pelo composto. Posteriormente, este conjunto é resfriado e recolhido, sendo enviado para as etapas posteriores do processo: a confecção e a vulcanização do pneu.



- 1 – Cantra montada com as bobinas contendo as cordas metálicas latonadas
- 2 – Quadro guia das cordas
- 3 – Rolete prensador
- 4 – Cilindros da calandra
- 5 – Sistema de medição da espessura da manta do composto
- 6 – Sistema de medição da espessura total do tecido metálico emborrachado
- 7 – Tecido metálico emborrachado (carcaça ou cintura)
- 8 – Sistema de controle de tensão
- 9 – Sistema de resfriamento
- 10 – Sistema de controle de tensão
- 11 – Pulmão
- 12 – Sistema de centragem
- 13 - Sistema de controle de tensão
- 14 – Sistema de corte
- 15 – Cavalete de recolhimento

Figura 3.3 – Esquema de uma linha de emborrachamento metálico a quente [1].

O conjunto resultante do processo de emborrachamento, pode ser observado na Figura 3.4. Trata-se de uma amostra de um tecido emborrachado metálico, no qual na parte superior, uma pequena área do composto que envolve e recobre as cordas metálicas latonadas foi retirada com intuito de facilitar a visualização. As cordas metálicas latonadas, após o emborrachamento em calandra, foram completamente recobertas pelo composto de borracha e os espaços entre elas totalmente preenchidos. Esta condição é fundamental para uma boa adesão desta interface.



Figura 3.4 – Amostra de tecido emborrachado metálico para carcaça ou cintura.

3.2 PRINCIPAIS INGREDIENTES UTILIZADOS EM COMPOSTOS PARA ADESÃO BORRACHA-METAL

O composto, que tem como base a borracha natural, é aditivado com uma série de outros ingredientes que são empregados para desempenhar funções específicas. A quantidade de cada um destes ingredientes é calculada em relação a “por 100 partes de borracha” (phr) e são normalmente classificados em:

Vulcanizantes [2,3]

O principal vulcanizante para a borracha insaturada (no caso a cis 1,4 poliisopreno ou borracha natural) é o enxofre na forma rômica (S_8) representado na Figura 3.5. Este material reage com os hidrogênios vizinhos às duplas ligações do poliisopreno constituído de $(C_5H_8)_n$, sendo n aproximadamente 15000, conforme a estrutura representada na Figura 3.6. A vulcanização também pode ser realizada por outros agentes de cura como peróxidos, óxidos metálicos e por doadores de enxofre.

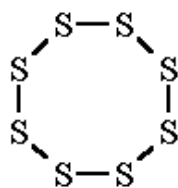


Figura 3.5 – Enxofre S₈.

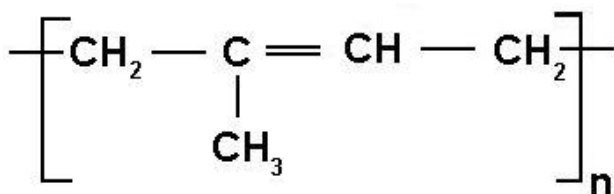


Figura 3.6 – Estrutura do cis 1,4 poliisopreno (C₅H₈)_n, borracha natural [1].

Aceleradores [1,2,3]

Funcionam primariamente para aumentar a taxa da reação da borracha com o enxofre que resulta na formação de ligações cruzadas. Permitem reduzir o tempo e a temperatura de vulcanização, minimizando a degradação térmica da borracha pela excessiva exposição ao calor. O principal acelerador utilizado para compostos de adesão borracha-metal é o N,N-diciclohexil-2-benzotiazolasulfenamida (DCBS), que permite boa segurança durante o processamento, já que apresenta longo tempo de pré-vulcanização (“*scorch*”). Outros aceleradores como o N-ciclohexil-2-benzotiazolasulfenamida (CBS), o 2-mercaptobenzotiazola (MBT), o 2-(morfolinotio)benzotiazola (MBS), o dissulfeto de benzotiazola (MBTS), e o dissulfeto de tetrametilurã (TMTD) também são amplamente empregados.

Ativadores [1,2,3]

Aumentam a ação dos aceleradores. Usualmente, é utilizado um óxido metálico (óxido de zinco) e um ácido graxo (normalmente ácido esteárico).

Retardadores [2]

De um modo geral são substâncias ácidas que retardam o início da vulcanização, prevenindo a cura prematura. A mais utilizada é a ciclohexiltioftalmida (PVI), que reage inicialmente com o acelerador retardando o início da vulcanização. Este ingrediente é muito utilizado por não interferir fortemente nas características finais do composto vulcanizado.

Cargas reforçantes [2]

Nesta categoria estão o negro de fumo e a sílica precipitada. A característica de reforço está relacionada diretamente com o tamanho da partícula, quanto menor a partícula, maior será a ação reforçante. A característica de reforço pode ser observada pelo aumento da tensão de ruptura, resistência ao rasgamento e resistência à abrasão.

Plastificantes [2]

Normalmente são óleos derivados de petróleo, mas também podem ser usadas ceras e resinas. São utilizados, principalmente, para melhorar a processabilidade.

Protetivos [2]

São utilizados para evitar a degradação promovida pela ação do oxigênio, ozônio, luz e agentes atmosféricos. Existem dois tipos: físicos como a cera e químicos como os fenóis.

3.3 CONCEITO DE VULCANIZAÇÃO

Segundo a definição da American Society of Testing Material's Standard on Terminology [2], "vulcanização é um processo irreversível durante o qual um composto de borracha, através de mudanças estruturais químicas, por

exemplo, a formação de ligações cruzadas, se torna menos plástico e mais resistente ao inchamento por líquidos orgânicos, enquanto propriedades elásticas lhes são conferidas, melhoradas ou estendidas em grandes faixas de temperatura”.

Tipos de Vulcanização da Borracha Natural pelo Enxofre

São reconhecidas três categorias de vulcanização pelo enxofre: convencional, semi-eficiente e eficiente, que se diferenciam, essencialmente, pelo tipo preferencial de ligação formada e que impacta fortemente nas propriedades do composto vulcanizado [2]. Na Figura 3.7 estão representados os diferentes tipos de ligações entre o enxofre e a borracha natural.

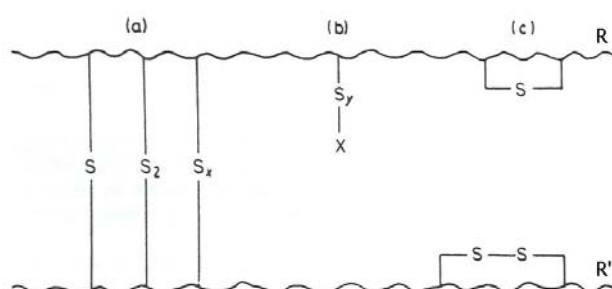


Figura 3.7 – Tipos de ligação que podem ser formadas entre o enxofre e a borracha natural. a) ligação na cadeia principal de duas macromoléculas de borracha R – R’ com 1 enxofre (monossulfeto S), 2 enxofres (dissulfeto S₂), e x enxofres (polissulfeto S_x); b) ligação em que o enxofre e o acelerador estão pendurados na cadeia principal R; c) ligações mono e dissulfeto cíclicas (extra-reticulares) R – R e R’ – R’ [1].

Sistemas de vulcanização convencionais a base de enxofre tendem à formar, preferencialmente, ligações do tipo polissulfídricas (S_x) que são menos estáveis e mais suscetíveis a degradação, formando outros tipos de ligações. Estas novas ligações formadas tem diferente estabilidade químico-térmicas e tendem a alterar as propriedades do composto durante um processo de degradação. Sistemas convencionais são obtidos utilizando grandes

quantidades de enxofre (2 a 5 phr ou mais) e baixos níveis de aceleradores (0,5 a 2,0 phr). Os retículos mono e dissulfetos são mais estáveis que os polissulfetos, grupos pendurados ou extra-reticulares. Estes últimos são mais fracos e sujeitos as sucessivas reações em condições de envelhecimento. Sistemas eficientes empregam níveis bem menores de enxofre (0,1 a 1,0 phr), utilizados em conjunto com altas quantidades de aceleradores. Este sistema tende a formar ligações mais curtas e mais resistentes, seu nome deriva do fato do enxofre ser empregado em quantidades menores e de forma mais eficiente. Mesmo sendo mais estável à degradação é pior em condições de solitação mecânica que levem à fadiga quando comparado ao sistema convencional em função da maior flexibilidade das cadeias, permitida pelas ligações polissulfídicas. O sistema semi-eficiente é um compromisso entre o convencional e o eficiente. Normalmente compostos para adesão borracha-metal utilizam o sistema convencional de vulcanização.

O processo simplificado da vulcanização está descrito no Figura 3.8. Primeiro, um complexo ativo do acelerador é formado através de uma interação preliminar entre o acelerador e o ativador, na presença de zinco. Este complexo pode reagir com o enxofre molecular, pela abertura do anel de S_8 para formar um agente sulfurante.

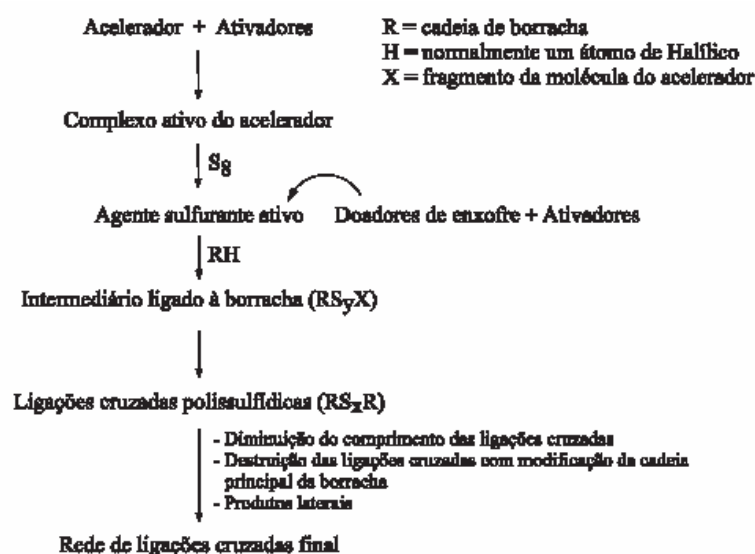


Figura 3.8 – Rota geral do processo de vulcanização com acelerador e enxofre [4].

Certamente existem grandes diferenças entre a corda metálica composta de filamentos latonados e o composto de borracha que as envolve. Ainda assim, há a necessidade de se obter boa adesão entre a borracha e o metal assegurando uma boa adesão durante a vida de serviço do pneu. Desta forma, entender o mecanismo de adesão entre a borracha e a corda metálica se tornou fundamental para garantir o desempenho e a durabilidade de pneus de veículos de passeio e de transporte (caminhões e ônibus), que permitiu aos fabricantes de pneus otimizar muitos parâmetros como resistência, rigidez, estabilidade e uniformidade. A única forma de se conseguir tal desempenho é garantir alta adesão (coesão) entre o composto e a corda metálica de aço latonada e manter esta adesão ao longo de toda a vida útil do pneu.

Contudo, esta interface é suscetível à degradação, principalmente, quando exposta em ambientes úmidos e salinos, reduzindo a capacidade de reforço deste elemento e conseqüentemente a vida útil do pneu. Desta forma, a utilização de sais orgânicos de cobalto, em conjunto ou não, com sistema de resinas, é empregado para manter uma boa adesão da interface mesmo em meios agressivos.

3.4 O MECANISMO DE ADESÃO BORRACHA-LATÃO

Nos últimos 60 anos o mecanismo pelo qual a corda metálica de aço latonada e a borracha se aderem têm sido amplamente pesquisado [5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18] e revisado [19,20,21], e apesar de tamanho esforço, o mecanismo absoluto da adesão até o momento não foi completamente elucidado.

Somente após o desenvolvimento de técnicas de análise de superfícies, foi possível avaliar a estrutura química e a morfologia da interface latão-borracha e verificar que sua espessura é da ordem de 20 a 100 nm [7,9]. Tais técnicas são apresentadas:

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Energia Dispersiva de Raios-X (EDX): quando do bombardeamento de elétrons sobre a superfície da amostra são emitidos elétrons secundários (SE), elétrons retro-espalhados (QBSD), elétrons de Auger e raios-X, além de outros sinais. Elétrons secundários, que permitem analisar a topografia com ótima percepção de profundidade, e os elétrons retro-espalhados que, interagem fortemente com a amostra, permitem análise da composição química. Detectores de raios-X são utilizados para análise química [22];

- Espectroscopia de Elétrons de Auger (AES): o princípio de funcionamento consiste num feixe de elétrons que se choca com uma camada K de um átomo, a ejeção deste elétron gera uma perda de energia que deve ser compensada pela transição de outro elétron de um nível mais energético. A relaxação deste átomo pode ser acompanhada pela emissão de um Raio-X característico ou de um elétron de baixa energia denominado Auger, que é resultante de uma transição bem definida. [23];

- Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS ou ESCA): raios-X com energia $h\nu$ incidem sobre a amostra excitando elétrons, que escapam com uma energia cinética, EC, dada pela relação de Einstein, $EC = h\nu - EL$, onde EL é a energia de ligação do elétron emitido em relação ao nível do vácuo. Como a energia dos Raios-X é bem definida, os fotoelétrons ejetados têm uma distribuição de energia cinética constituída por picos discretos. Os caminhos livres médios destes fotoelétrons nos sólidos são de apenas 0,5 a 3,0 nm, ou seja, apenas a superfície do material está sendo analisada. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Podem ser detectados todos os elementos, exceto hidrogênio e hélio. A intensidade dos picos fornece informação quantitativa sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata de cada pico indica o estado químico do átomo emissor [24,25];

- Fluorescência de Raios-X (XRF): um espectro de fluorescência de raios-X permite detectar a presença de átomos que participam de moléculas, possibilitando a determinação qualitativa e quantitativa. Para a análise

quantitativa é necessário que curvas de calibração sejam previamente preparadas, o limite de detecção pode chegar a partes por milhão (ppm) [26];

- Espectroscopia de Massa de Íons Secundários (SIMS): íons secundários são produzidos pelo bombardeamento da amostra com o feixe de íons primários. O impacto deste feixe causa colisões em escala atômica dentro das primeiras camadas, ejetando íons da superfície. Estes íons são então analisados por um detector de massa que pode operar de dois modos, no qual o “estático” não provoca danos à superfície. No caso do “TOF” (tempo de voo), os íons são levados para uma câmara onde serão dispersos de acordo com sua velocidade. Neste modo a sensibilidade pode chegar até partes por bilhão (ppb).

Antes do emprego destas e de outras técnicas, acreditava-se que a adesão tinha origem nas ligações químicas formadas entre os átomos de cobre do latão e átomos de enxofre das ligações cruzadas da borracha natural conforme a Figura 3.9 [6].

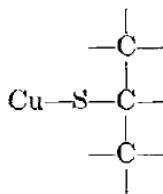


Figura 3.9 – Esquema de ligação química entre o cobre do latão e a cadeia principal da borracha [8].

Utilizando a técnica de XPS na interface da adesão borracha-metal, foi observado que um filme interfacial oriundo de uma reação era sempre formado conforme Figura 3.10. Foram identificados Cu_xS , ZnS , e ZnO como constituintes deste filme, sendo que Cu_xS aparecia sempre no topo. Este sulfeto de cobre não estequiométrico agiu como adesivo ligando a borracha ao metal através de um efeito catalítico da reação de vulcanização. A reação química do Cu com o S formaria este filme que foi confirmado como sendo um pré-requisito para adesão da borracha com o latão [9].

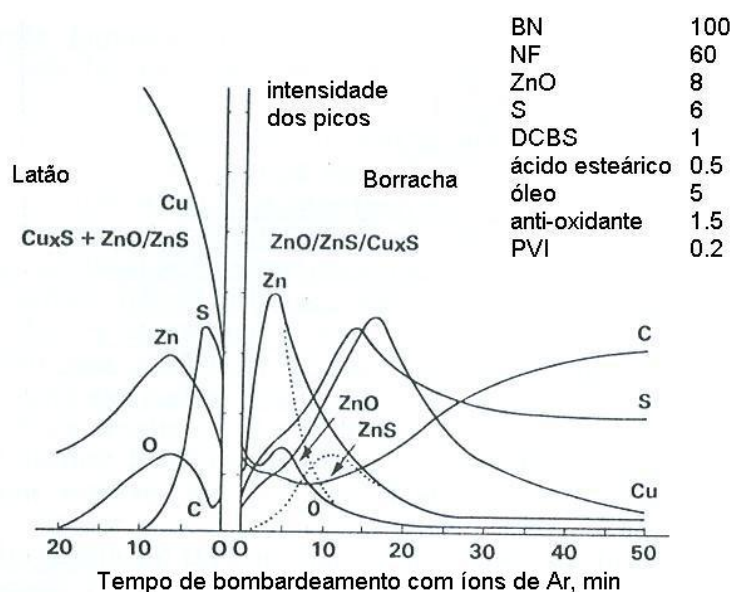


Figura 3.10 – Análise de XPS em perfil de profundidade da interface borracha-metal; Composição do latão 65% de Cu e 35% de Zn em peso; vulcanização 25 min @ 150 °C; amostra quebrada em nitrogênio líquido; 1 min de bombardeamento de íons de Ar corresponde a 2 nm de material removido [8].

Foi evidenciado que, durante a vulcanização da borracha em contato com o latão, poderia ocorrer uma reação que modificava a superfície do latão e da borracha. Por meio de um cálculo simples, se demonstrava que mesmo uma ligação covalente fraca, conforme a Figura 3.11, poderia levar a forças de adesão da ordem de 2000 N/cm². Se a energia de cada ligação é de 0,2 eV, isto é, 0,10 de uma ligação química do tipo Cu – S – C – então o número de ligações necessárias para se conseguir a força de 2000 N/cm² ou mais, seria da ordem de 1 ligação a cada 10 nm². Já que a área superficial de um íon de S²⁻ é de aproximadamente 0,1 nm², seria necessário somente 1 ligação a cada 100 íons de S²⁻ na superfície de sulfeto de cobre. Esta suposição está em acordo com o número de átomos de enxofre ativos na superfície do sulfeto de cobre. Van Ooij [7] chegou a conclusão que x vale 1,97 (mas a ligação entre o cobre e o enxofre pode variar de 1,0 < x < 2,0 e normalmente está entre 1,8 < x < 2,0) [9,13,28], então se Cu_{1,97}S é formado, este corresponde a 1–2% de átomos livres do total de enxofre.

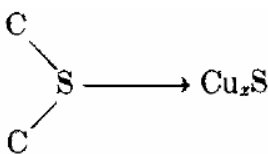


Figura 3.11 – Esquema da ligação covalente entre o enxofre e o cobre [8].

Para este cálculo foi assumido que $\text{Cu}_{1,97}\text{S}$ tem uma superfície totalmente plana, mas na verdade, o sulfeto de cobre forma estruturas dendríticas com alta área superficial. Como estas estruturas formadas pelo sulfeto de cobre crescem para dentro da borracha durante a vulcanização, o polímero que ainda está viscoso, se molda na superfície de contato, com isso, o número de pontos de ancoragem são múltiplos da ligação mostrada acima e, conseqüentemente, a atual força de adesão será múltipla de 2000 N/cm^2 , que não pode ser determinada, uma vez que supera a tensão de rasgamento da própria borracha. Porém, este mecanismo de ligação entre a borracha e o metal apesar de coerente, não é o mais aceito.

3.5 NATUREZA DA LIGAÇÃO BORRACHA-METAL SEGUNDO VAN OOIJ [9]

O mecanismo mais provável pelo qual o composto de borracha se adere firmemente ao filme de Cu_xS que se forma acima do latão, é função do crescimento de uma estrutura dendrítica de Cu_xS com alta área superficial específica dentro do composto, antes deste mudar de um estado viscoso para uma estrutura elastomérica com ligações cruzadas. Esta camada não estequiométrica pode ser interpretada como sendo pacotes vizinhos de átomos de enxofre (cúbico ou hexagonal) com certa distribuição aleatória de átomos de cobre nos vértices [9,13,28]. Todas as análises da interface borracha-metal sugerem um forte inter-travamento mecânico da borracha vulcanizada com o filme de Cu_xS . Isto é plausível, já que o crescimento de Cu_xS se dá por nucleação com espalhamento lateral conforme Figura 3.12. Estes nódulos,

podem ser interpretados como a morfologia dendrítica que cresce antes do composto estar vulcanizado permitindo assim o inter-travamento mecânico.

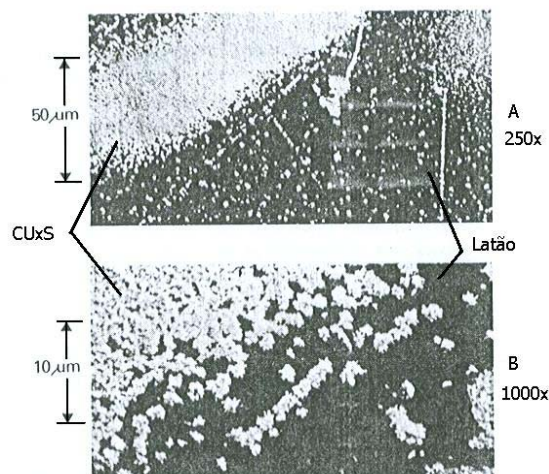


Figura 3.12 – Primeiros estágios do crescimento do filme de Cu_xS em folhas de latão alfa (com 65% de Cu e 35% de Zn em peso), em mistura de esqualeno a 150 °C. Formulação: Composto com alto conteúdo de enxofre. A: 250x de magnificação; B: 1000x de magnificação; 20 kV micrografias de Elétrons Secundários [9].

Para este e outros experimentos [9,12,13,35,39,43,44], foi utilizado um modelo em esqualeno que é um isômero-trans do poliisopreno de baixo peso molecular ($\text{C}_{15}\text{H}_{25}$)₂ conforme Figura 3.13, empregado no lugar da borracha natural com a intenção de facilitar o estudo e a remoção do polímero da interface.

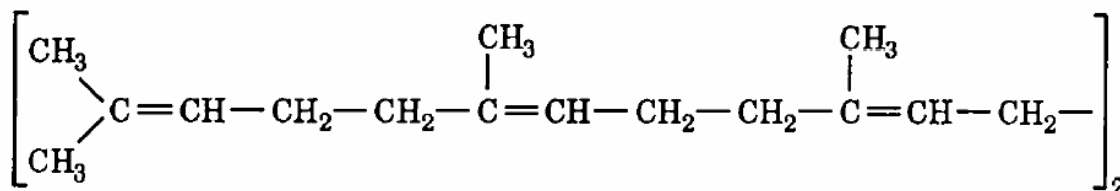


Figura 3.13 – Estrutura molecular do esqualeno [35].

A teoria do inter-travamento mecânico, das moléculas do polímero inseridas na estrutura dendrítica do filme de Cu_xS , concorda com os resultados

de técnicas de difração que indicam a presença de sulfeto de cobre, na qual uma ligação química das moléculas de Cu_xS com o polímero pela ligação de $\text{Cu}_x\text{S} \leftarrow \text{S}_y - \text{BN}$ (borracha natural) não seriam consistentes com o espaçamento da própria estrutura de Cu_xS . Além disso, tais ligações não seriam coerentes com a observação de que Cu_xS cresce como resultado da interação com moléculas $\text{R} - \text{S}_y - \text{R}'$ ou de entidades $\text{R} - \text{S}_y - \text{X}$, sendo X um fragmento do acelerador (Figura 3.7). Se uma ligação química estável fosse formada com a molécula de Cu_xS , seria esperado que esta ligação inibisse o crescimento da própria estrutura de sulfeto de cobre. Desta forma, uma simples camada deste sulfeto seria suficiente para assegurar uma boa adesão, que não foi observado nas inúmeras pesquisas que indicam a necessidade de uma camada de Cu_xS com uma espessura mínima [7,8,9,12,13,19].

Nesta teoria também não está claro o porquê das ligações do tipo $\text{ZnS} - \text{S} - \text{BN}$ ou $\text{FeS} - \text{S} - \text{BN}$ não serem formadas, já que ambos, Zn e Fe, podem formar complexos estáveis com o enxofre. Neste modelo o ZnS e FeS não funcionam por dois motivos: eles não crescem rápido o suficiente nas condições de vulcanização, e também não crescem na forma de dendritas porosas como o Cu_xS , mas sim densos e homogêneos não permitindo o inter-travamento mecânico com o polímero.

Para comprovar a teoria do inter-travamento mecânico, foi realizado um simples experimento no qual se reduziu a pressão de vulcanização exercida no corpo de prova empregado para teste de adesão, resultando em falha na interface $\text{Cu}_x\text{S} - \text{BN}$ [9]. Em condições não envelhecidas, com o composto de borracha pressionado contra a corda metálica de aço latonada a falha nunca ocorre na interface. Então, como critério para se avaliar se haverá uma boa adesão basta verificar se o filme de Cu_xS foi formado ou não, sua força coesiva, sua adesão ao substrato, que consiste em ter o latão ainda coberto por ZnO que foi parcialmente convertido em ZnS, e a taxa das reações de corrosão secundárias que acontecem embaixo da camada de Cu_xS recém formada.

Embora ainda não tenha sido completamente estabelecido o mecanismo pelo qual o filme de Cu_xS interage com a borracha, é um consenso que esta

camada de Cu_xS tem forma dendrítica e uma alta força de adesão é alcançada, primariamente, por um apertado inter-travamento físico entre esta camada e a borracha vulcanizada. Ainda assim, se uma ligação química do tipo $\text{Cu}_x\text{S} - \text{S}_y - \text{BN}$ acontece, então é numa ordem de grandeza bem inferior. Em recente pesquisa, Kim e Van Ooij [12], fazendo a sulfetização de placas de latão em esqualeno (com agentes de vulcanização e cobalto), ao analisarem a superfície por TOF-SIMS encontraram picos do espectro positivo equivalentes a CuSC , mas é necessário um maior aprofundamento para afirmar que se trata de uma ligação covalente entre o Cu e a molécula do esqualeno.

Durante a vulcanização, a superfície do latão é exposta ao enxofre ativo presente no composto de borracha contendo moléculas do tipo $\text{R} - \text{S}_y$, que são formadas bem no princípio da vulcanização e são adsorvidas na superfície do latão se dividindo em íons de S_y^{-2} pela adsorção de um elétron deixado pelos átomos de cobre nas inclusões. Devido às propriedades semicondutoras do ZnO, elétrons e íons de Cu^+ se difundem para a superfície, bem como alguns íons de Zn^{+2} , presentes intersticialmente na camada de ZnO e parcialmente também formados abaixo da camada de ZnO. Como o potencial oxidativo dos íons de Zn^{+2} é menor que o Cu^+ , mesmo que ZnS se forme inicialmente logo será recoberto pela camada de Cu_xS . Desta forma, o filme de sulfeto de cobre pode conter algumas inclusões de ZnS. A diferença da velocidade de crescimento é atribuída ao fato de um semicondutor do tipo-p (Cu_xS) ter uma taxa de formação de óxido maior que os do tipo-n (ZnS). Se, inicialmente, presente o Cu_2O em cima da camada de ZnO, este também é convertido rapidamente formando Cu_xS , como pode ser observado na Figura 3.14. A camada de sulfeto de cobre aumenta a medida que íons de cobre se difundem pelos defeitos da rede e a taxa de crescimento é relativamente alta em função da natureza não estequiométrica do Cu_xS . Na interface sulfeto-latão ocorre: $2\text{Cu} \rightarrow 2\text{Cu}^+ + 2\text{e}^-$, enquanto na interface sulfeto-borracha: $\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$.

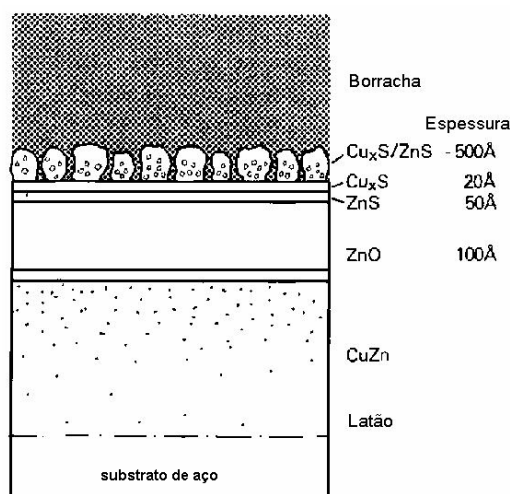


Figura 3.14 – Esquema da formação da camada interfacial de sulfeto de cobre na ligação borracha-metal ilustrando o inter-travamento mecânico [9].

Pode ser observado que a sulfetização dura até consumir completamente as inclusões de cobre. O crescimento do filme é concluído antes de começar a vulcanização da borracha e a quantidade de Cu_xS depende em muito do número de inclusões de Cu na camada de ZnO. Sendo assim, pouco Cu_xS pode ser formado se a quantidade de inclusões de Cu na camada de ZnO for pequena. A estrutura e as propriedades mecânicas do filme de Cu_xS dependem também do composto. Neste modelo, o filme formado durante a vulcanização depende criticamente da composição inicial do latão e, já é conhecido que a camada de Cu_xS não se formará se uma camada de ZnO não estiver presente ou se for removida.

A melhor configuração da superfície para o filamento de aço latonado é obtida com uma camada homogênea de ZnO contendo uma distribuição regular de inclusões de cobre. Esta camada não deverá ser nem tão grossa e nem tão fina, senão em ambos os casos ZnS será formado no lugar de Cu_xS . Além disso, se a camada de ZnO for muito fina os efeitos de um processo chamado “dezincificação”, no qual íons de zinco se difundem para a superfície fragilizando o substrato, ocorrerão rapidamente, resultando em baixa resistência à corrosão.

Na Figura 3.15, pode ser observada a seção transversal da interface borracha-metal por TEM [15] com a localização dos elementos cobre, enxofre e

zinco. Nesta figura se pode observar claramente para o elemento cobre uma faixa separando as duas concentrações. A parte de cima é formada de Cu que reagiu com o enxofre formando Cu_xS e a parte de baixo é o latão ($\text{Cu} + \text{Zn}$). A região que separa esta duas camadas é formada por ZnO . A latonagem desta corda foi obtida pela técnica de deposição de filmes por Pulverização Catódica. Esta técnica de deposição de filmes não convencional para cordas metálicas latonadas permite taxas de deposição da ordem de 0,1 nanômetros por segundo e alta uniformidade. A técnica arranca átomos de um material (alvo) que quer se depositar sobre um substrato (neste caso o aço). Isso é feito através da formação de um “gás” do elemento argônio a altíssimas temperaturas. Na verdade, não se trata de um gás, mas sim de plasma, em que as partículas, devido à elevada temperatura, estão dissociadas. Todo esse processo ocorre em uma câmara de ultra-alto vácuo [15].

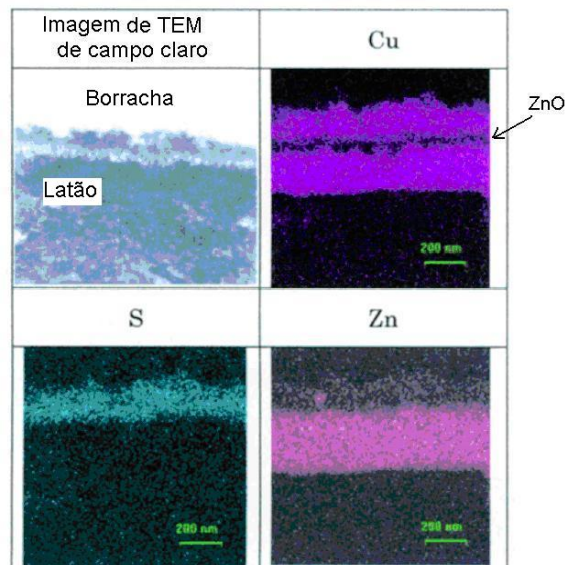


Figura 3.15 – Interface borracha-metal e indicação dos elementos S, Cu e Zn.

Neste mecanismo não é necessário a sincronização entre a sulfetização e a reticulação da borracha natural. É preciso somente que um filme com boa integridade seja formado antes que o processo de reticulação da borracha comece. Hamed e Donatelli [29], para confirmar esta afirmação, adicionaram o retardador PVI ao composto e, as propriedades de adesão não foram afetadas,

já o contrário, uma redução do tempo de scorch influencia negativamente na adesão.

Para sistemas que não passam por degradação ou envelhecimento, normalmente a adesão entre a borracha e o latão supera a força de rasgamento da borracha e desta forma, a falha nunca ocorre na interface Cu_xS – BN. A composição química e a estrutura da superfície do latão influenciam o mecanismo de adesão determinando a quantidade de Cu_xS formada durante a vulcanização. Existe uma espessura ótima da camada de Cu_xS para a adesão, acima da qual esta se torna muito espessa e se destaca do substrato de latão resultando em baixa força de adesão. No entanto, é essencial que a camada de Cu_xS esteja formada antes que comece a vulcanização da borracha para se obter uma boa adesão.

Recentemente, Van Ooij [19] atualizou o modelo de adesão borracha-metal para uma forma particular, que depende da ação do acelerador, da dupla ligação da cadeia da borracha natural e do ácido esteárico, e o dividiu em 5 fases:

Fase 1

Nesta fase ocorre a decomposição do acelerador que reage com as duplas ligações da cadeia da borracha. Foi proposto o mecanismo de formação carregamento-transferência do complexo entre o acelerador e a borracha conforme Figura 3.16.

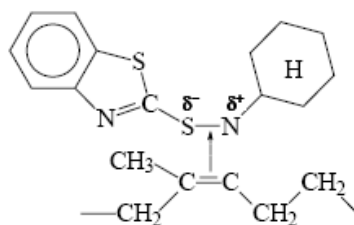


Figura 3.16 – Mecanismo proposto de transferência do complexo entre o acelerador e a dupla ligação na borracha [19].

Fase 2

Neste estágio, parte do substrato é dissolvido pelo ácido esteárico. Nesta superfície ativada do latão, o fragmento do acelerador que foi gerado como resultado da Fase 1 é adsorvido e forma o complexo da Figura 3.17:

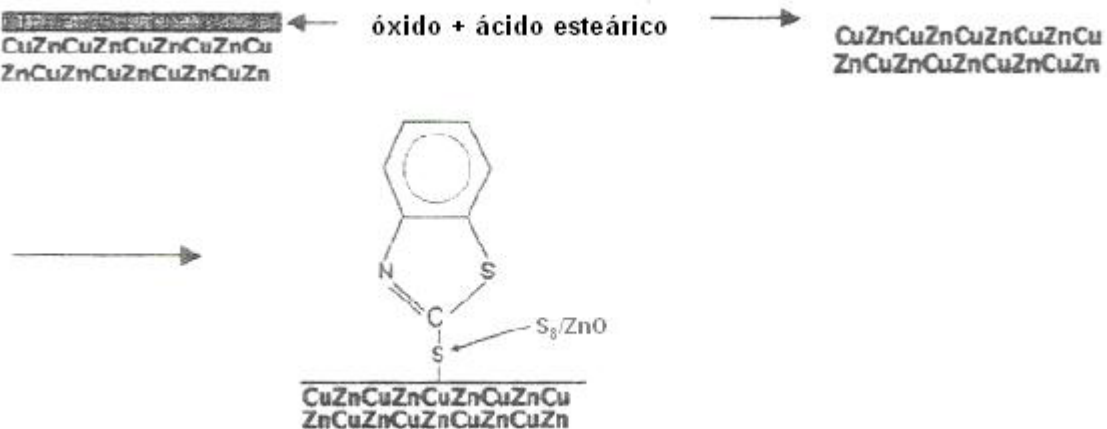


Figura 3.17 – Formação do complexo entre o fragmento do acelerador e o latão [19].

Fase 3

Neste estágio, a reação de inserção do enxofre na ligação metal-S (Me-S), ocorre por meio da ação do zinco solúvel na borracha que forma um complexo com os átomos de N e S do fragmento do acelerador. O procedimento desta reação pode ser verificado na Figura 3.18.

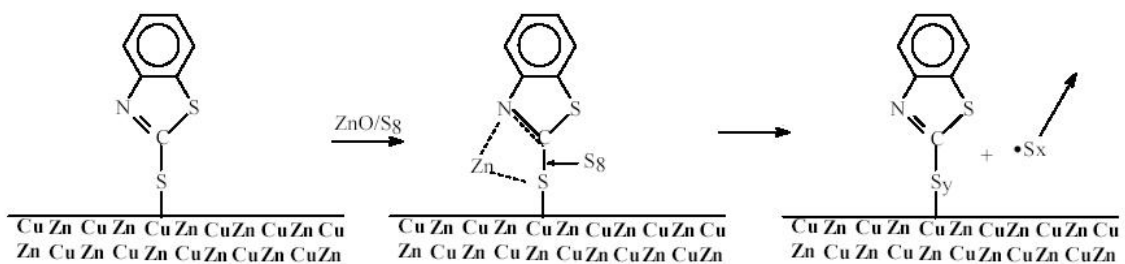


Figura 3.18 – Mecanismo de inserção do S na ligação latão-S [19].

Se o composto contém promotor de adesão de cobalto, o cobalto metálico se precipita na superfície do latão e também forma ligação Me-S, juntamente com o cobre. O zinco também pode formar esta ligação, contudo, não se adere à borracha por possuir baixa velocidade de crescimento. O cobalto age como um ativador da superfície do latão. O resultado é uma maior taxa de crescimento e menor dependência da espessura do óxido e do conteúdo de cobre do latão.

Fase 4

As reações de adsorção e de inserção da Fase 3 ocorrem bem no início da vulcanização, quando as temperaturas ainda são baixas (140 °C). Em altas temperaturas, os complexos adsorvidos de Me-S_y-X se decompõe e formam Me-S e S_y⁻¹-X, um radical ativo para a vulcanização da borracha, onde X é um fragmento do acelerador. Enquanto isto, o cobre se difunde para a superfície (sendo um semicondutor do tipo-p) e adsorve mais fragmentos do acelerador. Por meio deste mecanismo, a superfície do latão é rapidamente sulfetizada e tem-se a formação de Cu_xS e não de ZnS. Desta forma, o latão é sulfetizado por intermédio do acelerador e não pelo enxofre elementar (S₈) [19].

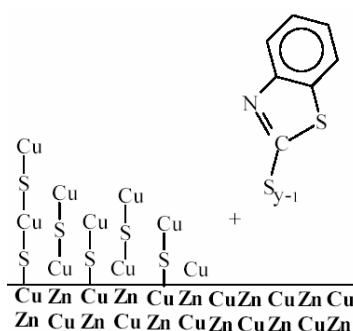


Figura 3.19 – Formação de Cu_xS com o substrato [19].

Fase 5

Este processo dura até que não haja mais acelerador disponível. Neste estágio a reação de sulfetização já foi completada e a borracha já está presa

entre as dendritas de Cu_xS formadas e começa a vulcanizar. O resultado é um apertado inter-travamento mecânico entre a borracha e as dendritas de sulfeto de cobre. Um importante aspecto deste mecanismo é que a concentração de S_y^- e de X-S_y^- nas vizinhanças da interface é muito maior que no interior do composto. Como ambos são ativos para a vulcanização da borracha, espera-se que a densidade de ligações cruzadas na região adjacente ao metal seja maior que nas outras regiões do composto, contribuindo para a alta adesão obtida com o latão. Este modelo prevê, em princípio, que qualquer metal possa reagir com o fragmento do acelerador como o cobre, zinco, níquel, cobalto e ferro. Contudo, somente o cobalto e o cobre são ativos e formam ligações fortes. Os outros metais não funcionam porque a taxa de formação de sulfeto é lenta (caso do ferro e zinco), ou o metal é passivo (níquel), ou pelo fato de não formar dendritas (como o cobre).

3.6 EFEITOS DO ENVELHECIMENTO NA INTERFACE BORRACHA-LATÃO

A degradação da adesão borracha-latão pode ocorrer por diversos processos, incluindo a ação do oxigênio, efeitos de um ciclo prolongado de aquecimento (sobrecura ou envelhecimento térmico), umidade ou vapor, corrosão eletroquímica, etc.

Vários efeitos podem ocorrer na presença de oxigênio. Ignorando a própria resistência do composto, podemos considerar reações entre o oxigênio e a interface borracha-metal [7]. A estabilidade do filme de Cu_xS e a resistência à corrosão geral da cobertura estão envolvidos. Em observações experimentais se concluiu que o filme de Cu_xS se oxida formando Cu_xSO_4 . Na presença de umidade o sulfato se dissolve, levando à difusão de íons de cobre dentro do composto. Se o filme de Cu_xS está instável, por exemplo poroso, o filme inteiro é oxidado. Como o Cu_xSO_4 tem pouca força coesiva, o filme interfacial é desintegrado não sendo possível manter a adesão original.

Durante envelhecimento por aquecimento ou sobrecura, pode ocorrer tanto a degradação da borracha quanto da interface [7,8,9]. O cobre presente nas inclusões da camada de ZnO que ainda não reagiu migra, por difusão catiônica, através do ZnS e do Cu_xS aumentando o tamanho da camada de Cu_xS . O aumento desta camada de sulfeto de cobre é conhecido como uma das principais causas que podem levar a baixa adesão, causando o rompimento da estrutura pelo desenvolvimento de tensões internas.

Terminado o crescimento do Cu_xS , os íons de Zn^{+2} começam a se difundir através de toda a camada interfacial. Dependendo da quantidade de umidade poderá levar ao crescimento de ZnS e $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ sobre a camada de Cu_xS . A difusão de íons e Zn^{+2} pode ser um processo lento na ausência de umidade, mas ao desenvolver-se na superfície pode prejudicar a adesão. Este processo depende de vários fatores como a condutividade elétrica da camada de Cu_xS , a quantidade de umidade, de oxigênio, bem como as características originais da camada de ZnO, que determinarão a taxa da oxidação do Zn e conseqüentemente a taxa de difusão dos íons de Zn^{+2} . Van Ooij [9] observou que a camada de Cu_xS pode ser rapidamente sobreposta por ZnS ou $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ logo após a formação da camada de sulfeto de cobre na presença de umidade em esqualeno. A existência de umidade, em si, não altera o mecanismo de formação de sulfeto de cobre, mas acelera a formação de íons de Zn^{+2} . Na Figura 3.20 é apresentado o mecanismo pelo qual na presença de umidade e oxigênio, íons de Zn^{+2} tendem a reagir, preferencialmente, com os íons de OH^- gerados por corrosão catódica, ao invés de reagirem com íons de S_y^- , resultando na formação de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ na superfície original de ZnO, reduzindo a força coesiva de adesão.

Segundo Van Ooij [8] não existe diferença fundamental entre envelhecimento em ambiente úmido e sob vapor, conforme Figura 3.21 e Figura 3.22. Ambos levam ao mesmo resultado final, ou seja, um filme contendo grandes quantidades de $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ e Cu_xS e, nenhum ZnS. A única diferença é que, sob a ação do vapor, este efeito é mais rigoroso.

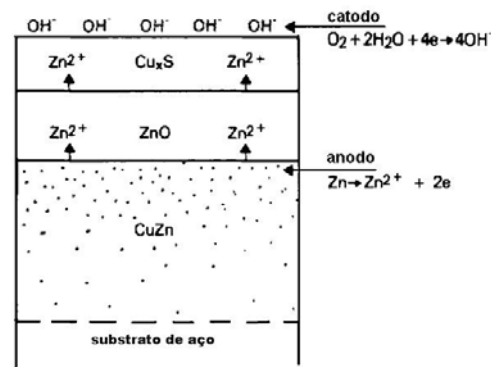


Figura 3.20 - Esquema do efeito do oxigênio e água na corrosão do latão (dezincificação) [9].

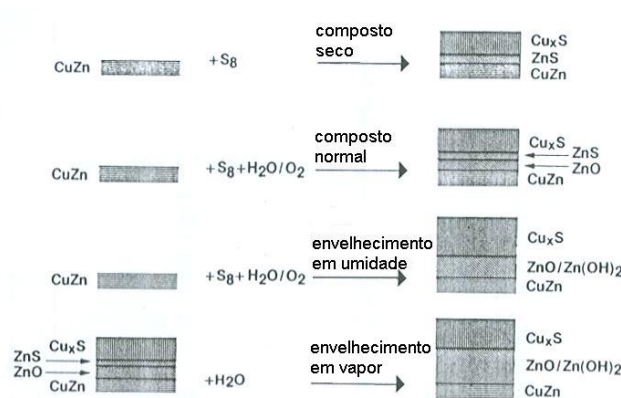


Figura 3.21 – Resultado obtido por análise de XPS em perfil de profundidade da interface borracha-metal; envelhecido por 7 dias com 90% de umidade relativa a 20 °C; outras condições conforme Figura 3.9 [8].

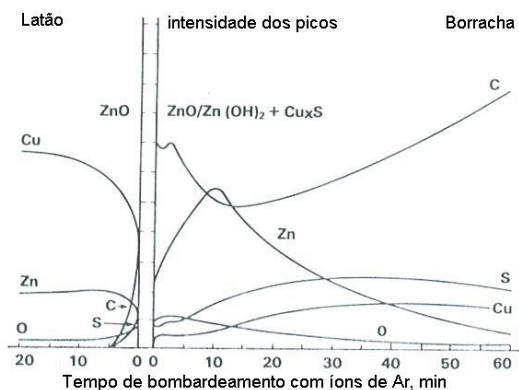


Figura 3.22 – Análise da interface borracha-metal; amostra vulcanizada envelhecida em vapor (120 °C, 4 horas); outras condições foram apresentadas na Figura 3.10 [9].

A formação de $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ pela precipitação de Zn^{2+} destrói a integridade da camada de Cu_xS , levando a uma queda da adesão. Este processo, denominado dezincificação, é considerado o efeito mais importante para a perda da adesão.

Desta forma, filamentos latonados com menor conteúdo de cobre são menos suscetíveis à perda de coesão provocada pela umidade [8,9,30]. A adesão inicial pode ser inferior em função da menor quantidade de inclusões de cobre, mas um filme coerente formado de ZnO reduz a quantidade de íons de Zn^{2+} , que se difundem através da camada de Cu_xS e, desta forma, uma menor quantidade de $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ é formada na interface. Compostos de borracha com altas quantidades de ZnO também ajudam a inibir o processo de dezincificação ao reduzir a taxa de difusão de íons de Zn^{2+} para a superfície.

3.7 A INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DA CORDA NA ADESÃO BORRACHA-METAL

Cordas metálicas de aço latonadas são compostas por um determinado número de filamentos de aço latonados nos quais a quantidade e os diâmetros dependem do emprego. Usualmente o aço empregado para esta aplicação tem uma composição de 0,7 a 0,8% de carbono, aproximadamente 0,5% de manganês, e traços de enxofre, cobre, cromo e níquel.

Durante o processo, cada filamento tem uma determinada quantidade de latão depositada e são trefilados até um diâmetro específico. O conteúdo de cobre varia em torno de 60 a 80% em peso, a espessura final do latão é usualmente calculada como peso de latão por kg de filamento e a espessura de deposição é geralmente cerca de 0,2 μm .

A adesão do aço com o latão depende somente de uma deposição bem feita, por isso, o fio metálico é previamente limpo com métodos químicos e a deposição do latão na corda metálica é então realizada continuamente por

meio de eletrólise. Como o cobre e o zinco têm potenciais de Nernst diferentes, $-0,34$ V e $+0,76$ V respectivamente, isto impede que estes dois elementos possam ser depositados simultaneamente para formar o latão [30]. Todas as condições da eletrólise afetam as propriedades do depósito. Adaptando o pH, a razão cobre-zinco, a temperatura e a densidade de corrente, é possível ajustar a composição química bem como a estrutura metálica e cristalina do depósito em vários graus. A superfície de latão, limpa e seca, é, posteriormente, colocada em contato com o composto não vulcanizado que deve conter quantidades mínimas de cera e ácidos graxos.

O processo de trefilagem dos filamentos através das fieiras gera uma textura na superfície que vai influenciar na composição, distribuição, tamanho de grão, peso de latão depositado, espessura desta camada e na morfologia. Esta morfologia é resultante da deformação durante o processamento e é preponderante para a formação do sulfeto de cobre, sendo que a deformação deve ser da ordem de 60% de redução, levando a uma camada com alta concentração de defeitos na rede cristalina propiciando o crescimento do filme de sulfeto, uma vez que os cátions de cobre se difundem através dos defeitos da rede. Segundo estudos, o plano preferencial cristalográfico para a adesão com a borracha é o (115). Foi provado que, se o latão for recozido em gás inerte, removendo os buracos e as linhas de discordâncias da rede, este passa a ser não aderente mesmo formando sulfetos, o que implica na necessidade da presença destes defeitos provocados pela conformação na trefilagem. Ao sofrer uma abrasão mecânica na superfície, este latão recozido passa novamente a aderir [8].

Como pode ser observado na Figura 3.15, o latão depositado na corda metálica é extremamente uniforme e foi obtido por um processo de deposição não convencional (deposição eletroquímica) chamado de Pulverização Catódica. Na Figura 3.23, pode-se observar uma seção transversal de TEM de uma corda metálica latonada obtida pelo processo convencional de deposição eletroquímica. Fica evidente a falta de uniformidade na deposição, com regiões onde praticamente não há a presença de latão, gerando uma interface de adesão não uniforme. Segundo Yamauchi *et al* [15,18], este pode ser um dos

maiores fatores para a perda de adesão, uma vez que podem ser detectadas altas concentrações de Fe já na superfície da corda metálica conforme a Figura 3.24. Quando expostas às condições de envelhecimento, a carga de adesão e o nível de cobertura da corda chegam à metade do inicial. Na Figura 3.25 pode ser observado o resultado da análise da corda obtida pelo processo e Pulverização Catódica, no qual o Fe só aparece após vários minutos de bombardeamento de íons, no interior da cobertura. Nesta condição, Yamauchi *et al* [15], verificaram que mesmo em condições de envelhecimento a adesão se manteve praticamente constante, bem como o nível de cobertura.

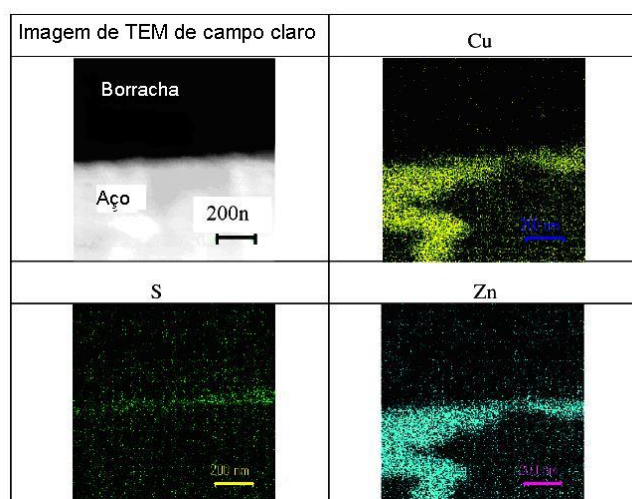


Figura 3.23 - Interface borracha-metal e indicação dos elementos S, Cu e Zn para uma corda metálica latonada pelo processo convencional de deposição eletroquímica [18].

Tipicamente se utiliza uma composição de aproximadamente 63,5% [32] em peso de cobre e a adesão tende para o máximo quando contém de 67 a 72% de cobre [30]. Porém, o conteúdo de cobre e a quantidade depositada em peso, para a melhor retenção da adesão sob condições de umidade, é obtida com conteúdos menores. A adesão também pode ser afetada pelas diferentes concentrações de zinco e cobre na superfície comparada à composição da base do latão. Se a cobertura de latão for insuficiente, então a resistência à corrosão poderá diminuir resultando em baixa adesão após envelhecimento.

Isto se deve a delaminação do latão pela dissolução de ferro nas áreas expostas que pode resultar eventualmente em ruptura da corda.

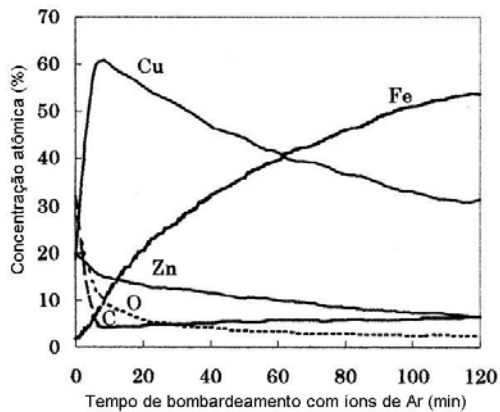


Figura 3.24 – Resultado de AES de uma amostra de corda metálica latonada obtida por deposição eletroquímica [15].

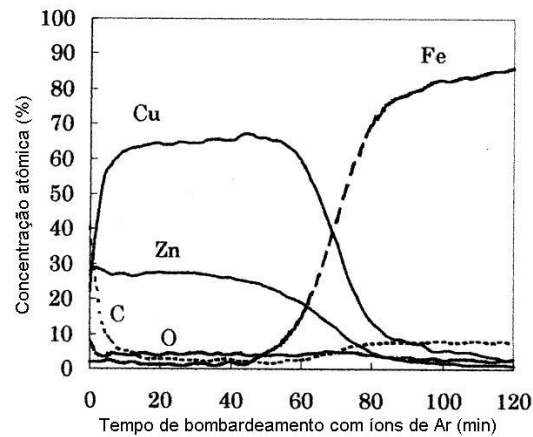


Figura 3.25 – Resultado de AES de uma amostra de corda metálica latonada obtida por Pulverização Catódica [18].

Latões com alto conteúdo de cobre formam óxidos ricos em cobre, latões com baixo conteúdo de cobre formam somente ZnO. Na sulfetização óxidos de cobre rapidamente são convertidos em sulfetos. O ZnO não é sulfetizado e funciona como uma barreira para a difusão dos íons de cobre. A Figura 3.26 mostra a quantidade de sulfeto formado após 30 minutos de sulfetização em uma mistura padrão variando a concentração cobre e zinco, contendo valores para zinco puro e cobre puro. Uma grande diferença na taxa de sulfetização é observada apesar do zinco ter alta afinidade com o enxofre. Isto pode ser atribuído às diferenças de estrutura dos dois sulfetos [7].

Cordas metálicas latonadas invariavelmente mostram a redução de átomos de cobre na superfície mais externa como resultado da oxidação preferencial do zinco. Isto leva a formação de um filme de ZnO de espessura variável. Já que ZnO é um semiconductor do tipo-n, no qual seu mecanismo de crescimento é por difusão intersticial de íons de Zn^{+2} , espera-se que tal filme retarde a difusão de íons de cobre para superfície. Em geral, a reatividade do latão para formar sulfeto de cobre irá depender da composição do latão na

base e da concentração na superfície. Para um dado conteúdo de cobre no latão, a reatividade diminui com o aumento da espessura da camada de ZnO. Para um nível constante da camada de ZnO, a reatividade aumenta com o conteúdo de cobre no óxido.

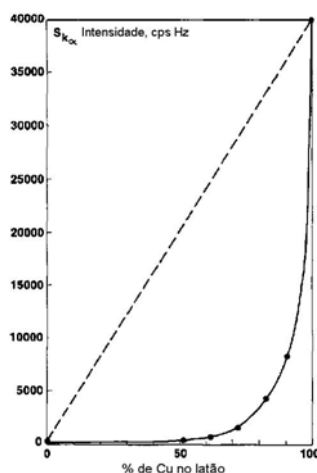


Figura 3.26 – Reatividade do latão ao enxofre em função do conteúdo de cobre no latão; Acelerador DCBS; 30min @ 180 °C [7].

Normalmente, pequenas quantidades de óxido de cobre são encontradas no filamento latonado. Na camada de ZnO, inclusões de cobre metálico são encontradas conforme Figura 3.27, formadas como resultado do mecanismo de oxidação interna do ZnO. Condições de trefilagem podem afetar a espessura e distribuição do ZnO, bem como o número de inclusões de cobre.

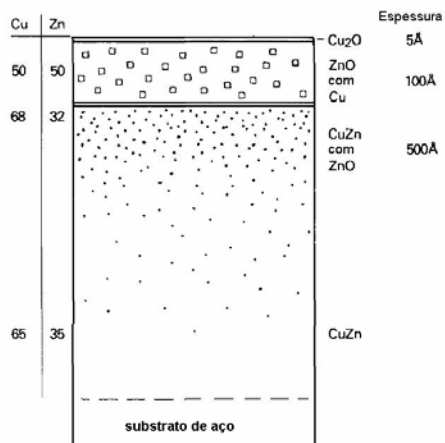


Figura 3.27 – Esquema do filme de óxido na corda metálica latonada [9].

O mecanismo mais provável que leva a esta configuração ocorre pela oxidação inicial do Zn formando ZnO devido a alta taxa de migração de íons de Zn^{+2} . Esta migração resulta numa liga enriquecida de Cu logo abaixo da camada de ZnO. Outro efeito é a inclusão de pequenas ilhas de cobre na camada de ZnO. Em determinado momento a camada de ZnO pára de crescer devido ao limite potencial de oxidação desta camada. Neste estágio, as inclusões de cobre se difundem para a superfície formando um filme de Cu_2O que passa a ter algumas inclusões de ZnO. Parte do Cu_2O se oxida formando CuO.

Durante um processo de trefilagem, o aço gera maior aquecimento comparativamente ao latão. Uma maior quantidade de latão depositada também melhora a processabilidade do filamento, por absorver e dissipar mais energia. Se a espessura da cobertura é reduzida, a temperatura na superfície será maior. O lubrificante deve ser ajustado de tal forma a dissipar mais calor da superfície em caso de redução da espessura da camada de latão.

Compostos com altas cinéticas de vulcanização requerem alto conteúdo de cobre para uma melhor adesão, já que ocorre uma competição entre o cobre e a borracha pelo enxofre e pela necessidade de se formar uma camada com certa espessura de Cu_xS antes que a borracha comece a vulcanizar. Segundo estudos, cordas com baixo conteúdo de cobre (62%) têm a melhor combinação com deposição de $0,45 \mu m$ de espessura, mas resultados idênticos podem ser obtidos com alto cobre (74%) e espessura de $0,13 \mu m$.

3.8 EFEITO DO LUBRIFICANTE DE TREFILAGEM NA REATIVIDADE DA CORDA METÁLICA DE AÇO LATONADA

A interação do lubrificante com a superfície do latão durante o processo de trefilagem inclui as reações químicas e também interações físicas, em termos de dissipação de calor. Especialmente para cordas com baixo conteúdo

de cobre ou baixa deposição (peso), o lubrificante deve manter a superfície da corda o mais fria possível para evitar a oxidação excessiva e uma baixa reatividade. Latões com maior quantidade de cobre e espessura depositada são mais reativos devido a maior quantidade de cobre e menos suscetíveis à oxidação, em função das diferentes características de deformação. Algumas vezes podem requerer um lubrificante promotor de oxidação. Se o ataque for preferencial no cobre ou zinco, tais efeitos químicos podem tanto levar a um aumento, quanto a um decréscimo da reatividade.

3.9 EFEITO DO RESÍDUO DO LUBRIFICANTE NA ADESÃO BORRACHA-METAL

Em estudo realizado sobre o efeito na adesão dos resíduos dos lubrificantes [33], foi observada uma relação entre o grau de insaturação do lubrificante e seu efeito nesta adesão. Aparentemente, moléculas orgânicas insaturadas na superfície do latão irão participar do processo de vulcanização com a borracha. Resíduos inertes quimicamente, como a borracha, podem acarretar na perda da força de adesão pela passivação da superfície.

Substâncias com caráter ácido podem, por exemplo, retardar a vulcanização, levando a um menor módulo, menor densidade de ligações cruzadas nas regiões próximas a da superfície da corda e, logo, a uma menor força de adesão. Em outros casos substâncias podem levar a uma vulcanização mais rápida (aceleradores), e que tende a elevar o módulo.

Inibidores de corrosão na superfície do latão são, usualmente, do tipo que protege o cobre ou ligas de cobre da corrosão. Porém, alguma corrosão pelo enxofre deve ocorrer para se desenvolver uma boa ligação. Desta forma, estes inibidores não funcionam satisfatoriamente. Também é difícil controlar a quantidade de inibidores aplicados como lubrificantes durante o processo de trefilagem. Os inibidores funcionam somente quando a reatividade do latão é muito alta, por exemplo, para alta concentração de cobre.

Giuffria e Marcelli [31], analisaram a configuração de deposição do latão para cordas metálicas latonadas utilizadas em pneus de passeio e de transporte. As superfícies de várias cordas foram examinadas por EDX, conseguindo-se determinar o conteúdo de cobre e, também, a espessura nos filamentos individuais. Foi encontrada uma pequena variação na quantidade de latão, mas a espessura da deposição teve uma variação importante. Esta variação aconteceu tanto ao longo do mesmo filamento quanto em filamentos distintos conforme Figura 3.28 e Figura 3.29.

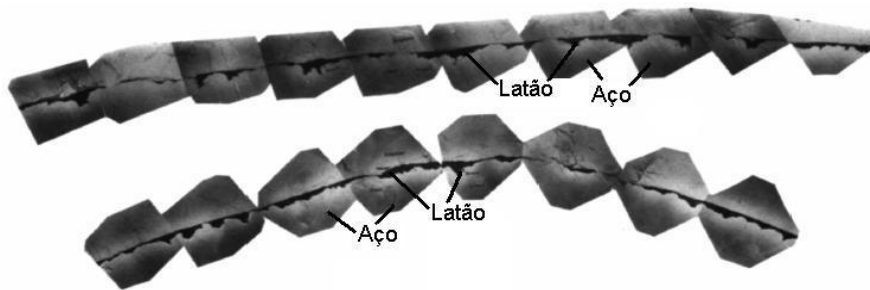


Figura 3.28 – MEV da corda 7x4x0,175 mm; corda de pneus de transporte; a espessura nominal do latão é de 0,45 μm [31].

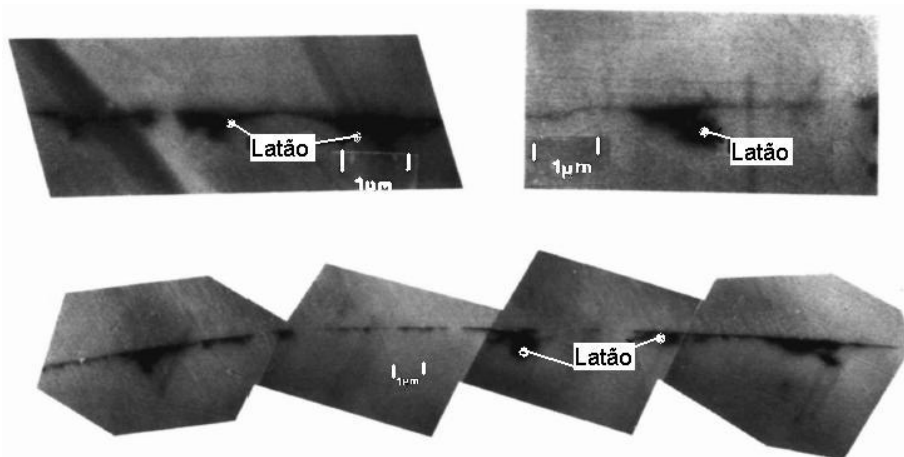


Figura 3.29 – MEV da corda 7x4x0,175 mm; corda de pneus de transporte; a espessura nominal do latão é de 0,13 μm [31].

A configuração do latão em vários filamentos de cordas de diferentes fornecedores, indicaram problemas de uniformidade na deposição, não podendo ser classificado exatamente como uma camada. Em algumas áreas, o

aço está praticamente descoberto, e em outras a espessura varia de 0,1 a 0,2 μm . Ainda foram observadas inclusões de latão penetrando no aço com espessura superior a 1 μm . Waddell *et al.* [34] analisando um filamento de corda latonado em diferentes posições por EDX (área de aproximadamente de 25 μm de diâmetro), verificou que, embora os sinais entre o Cu e o Zn fossem proporcionais em função da composição inicial do latão, a intensidade variou fortemente indicando regiões com diferentes concentrações de latão e que, em algumas áreas, chegava a ser praticamente zero conforme a Figura 3.30.

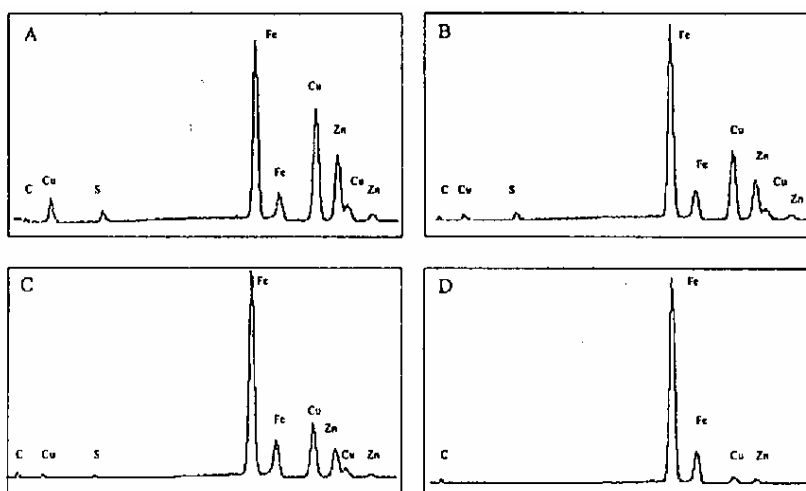


Figura 3.30 – Espectro de MEV-EDX de quatro áreas analisadas (A, B, C e D) de 25 μm de diâmetro em filamentos de cordas metálicas latonadas [34].

3.10 EFEITO DA UTILIZAÇÃO DE LIGAS TERNÁRIAS NA ADESÃO BORRACHA-METAL

Van Ooij [9], verificou que ligas ternárias do tipo Cu/Zn/Co ou Cu/Zn/Ni são bem menos suscetíveis a dezincificação que o latão comum, conforme a

Tabela 3.1. Contudo, uma completa proteção à corrosão se obtém somente com 10% de Ni ou Co, que é uma liga muito difícil de se conseguir e, tecnicamente, extremamente complicada de se confeccionar para obtenção de uma cobertura homogênea. A utilização de ligas ternárias afeta a trefilagem, a

ductilidade e, conseqüentemente, a estrutura do filme de óxido. Tais ligas não formam um óxido condutivo, então, a oxidação do Zn embaixo desta camada é retardada, como resultado a formação de Cu_xS também é reduzida. Para concentrações da ordem de 5% a dezincificação não é totalmente suprimida, sendo necessária a utilização de promotores de adesão no composto.

Tabela 3.1 – Adesão de ligas ternárias com dois compostos de referências A e B [9].

Adesão de ligas de CuZnX (70/25/5) ^a	Adesão		
	Inicial ^b	Umidade ^c	Vapor ^d
Liga	Composto A		
CuZn	1086/100 ^e	512/30	952/50
CuZnFe	1224/100	658/40	929/60
CuZnCo	1061/100	924/90	982/70
CuZnNi	1118/100	1054/100	1161/80
Liga	Composto B		
CuZn	1228/100	742/50	958/60
CuZnFe	1284/100	774/70	1022/60
CuZnCo	1152/100	896/100	998/70
CuZnNi	1378/100	1040/100	1198/90

^a Em N/64mm²; n=10; folhas trabalhadas a frio; compostos comerciais A e B

^b 45 min, 150 °C

^c 14 dias, 90% UR, 20 °C

^d 6 horas, 120 °C, vapor saturado

^e Cobertura de borracha

Nah, Sohm e Park [14] avaliaram a adesão de cordas metálicas latonadas com uma fina camada de cobalto com 1 e 5 nm de espessura, conforme

Tabela 3.2. Foi empregado um composto de borracha com cobalto e sistema resorcinol-formaldeído.

Tabela 3.2 - Composição e espessura depositada para cordas metálicas latonadas avaliadas.

Composição		Latão	Baixo Cobalto	Alto Cobalto
Zn	Peso (g/kg)	1,23	0,95	1,22
	Espessura (nm)	87	67	86
Cu	Peso (g/kg)	2,26	2,06	2,58
	Espessura (nm)	159	145	182
Co	Peso (g/kg)	-	0,01	0,08
	Espessura (nm)	-	1	5
Total	Peso (g/kg)	3,49	3,02	3,88
	Espessura (nm)	246	213	274

Para estas cordas foi verificada uma maior força de adesão e melhor cobertura, principalmente após serem submetidas ao envelhecimento térmico e por umidade. Foi realizada a análise de AES em perfil de profundidade, ficando evidente o menor crescimento da camada de Cu_xS e, também, do ZnO , inibindo o processo de dezincificação (Figura 3.31 e Figura 3.32).

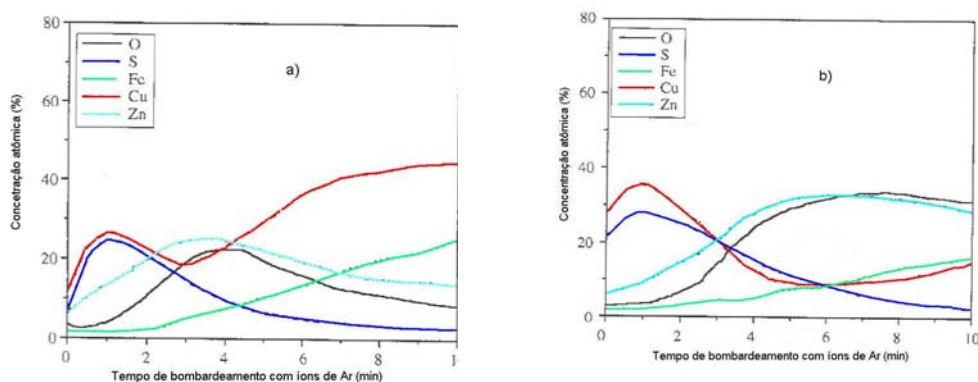


Figura 3.31 – a) AES em perfil de profundidade da superfície de uma corda metálica latonada, não envelhecida; b) amostra envelhecida 15 dias em umidade. Taxa de remoção equivalente a 9 nm/min [14].

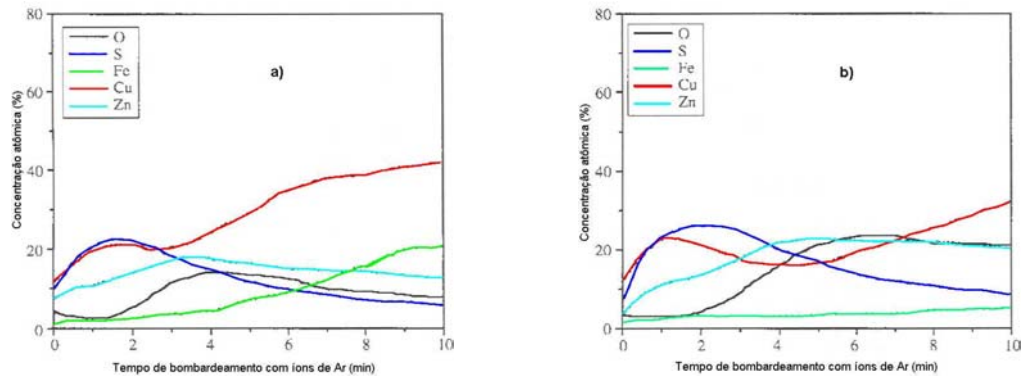


Figura 3.32 – a) AES em perfil de profundidade da superfície de uma corda metálica com deposição de 5 nm de Co no latão (Alto Cobalto), não envelhecida; b) amostra envelhecida 15 dias em umidade. Taxa de remoção equivalente a 9 nm/min [14].

Pode ser facilmente visualizada a grande mudança de composição da corda contendo somente o latão após o envelhecimento, conforme a Figura 3.31. Nesta condição, após envelhecimento em umidade, grandes quantidades de zinco e oxigênio foram observadas após 5 minutos de bombardeamento de íons de Ar, sugerindo a formação de ZnO e $Zn(OH)_2$. As quantidades de cobre e de enxofre próximas à superfície tornaram-se maiores e com distribuição mais larga, indicando o aumento da camada de sulfeto de cobre. Estas mudanças são responsáveis pela perda de adesividade do latão como pode ser observado na Tabela 3.3.

No caso da corda com alto cobalto (Figura 3.32), verifica-se uma relativa estabilidade no perfil da composição da interface, o que parece ter reduzido o processo de dezincificação.

Tabela 3.3 – Propriedades de adesão de cordas de latão, e latões com baixo-Co, e alto-Co, em compostos de borracha com cobalto e sistema de resina resorcinol-formaldeído [14].

Corda	Força de adesão (N) ^a				Cobertura da corda (%) ^a			
	Período de Envelhecimento (dias)				Período de Envelhecimento (dias)			
	0	5	10	15	0	5	10	15
Latão	427	346	248	175	92	91	86	80
Baixo-Co	450	368	261	201	95	92	95	94
Alto-Co	455	404	257	178	95	91	95	87

Corda	Força de adesão (N) ^a				Cobertura da corda (%) ^a			
	Período de Envelhecimento (dias)				Período de Envelhecimento (dias)			
	0	5	10	15	0	5	10	15
Latão	427	408	327	362	92	88	79	76
Baixo-Co	450	444	398	432	95	95	89	95
Alto-Co	455	448	361	418	95	95	91	94

Corda	Força de adesão (N) ^a				Cobertura da corda (%) ^a			
	Período de Envelhecimento (dias)				Período de Envelhecimento (dias)			
	0	5	10	15	0	5	10	15
Latão	427	407	361	339	92	91	73	73
Baixo-Co	450	418	385	379	95	93	81	76
Alto-Co	455	445	379	367	95	95	82	76

^a Envelhecimento em estufa a 100 °C;

^b Envelhecimento em umidade a 75 °C e 85 % de umidade relativa;

^c Envelhecimento em solução salina (20 % de NaCl) à temperatura ambiente;

3.11 EFEITO DO COMPOSTO NA ADESÃO E NA DURABILIDADE DA INTERFACE BORRACHA-METAL

Segundo Buchan [6], um dos primeiros a estudar a adesão borracha-metal, algumas condições fundamentais para se obter uma boa adesão borracha-metal seriam:

- Haver enxofre livre (podem ser utilizados doadores de enxofre);

- Não é necessário usar compostos com aceleradores;
- Aceleradores orgânicos como o 2-mercaptobenzotiazola (MBT), o dissulfeto de benzotiazola (MBTS), e o dissulfeto de tetrametiltiurã (TMTD) podem interagir com a superfície do cobre, retardando a formação de sulfeto de cobre;
- Ultra-aceleradores não funcionam adequadamente, uma taxa lenta de vulcanização é essencial para adesão.

3.11.1 ACELERADORES E ENXOFRE E A RAZÃO ENXOFRE/ACELERADOR

Para adesão de cordas latonadas, aceleradores do tipo sulfenamidas são largamente empregados. A explicação para a boa performance das sulfenamidas, principalmente o DCBS, está ligada ao fato de seus longos tempos de *scorch*, que permitem a formação da camada de Cu_xS antes de iniciar a reticulação.

A mínima quantidade de enxofre necessária para se alcançar uma boa adesão é algo em torno de 2,0 phr e mesmo em quantidades tão pequenas quanto 0,2 phr a superfície da corda pode ser completamente coberta por uma camada de Cu_xS [7]. Mantendo constante a quantidade de acelerador a adesão não depende fortemente da quantidade de enxofre conforme a Figura 3.33. Em cerca de 10 phr de enxofre, altos valores de força de adesão são observados. Porém, mantendo constante a quantidade de enxofre, a adesão cai fortemente para baixos valores quando o nível de acelerador se torna maior que 1,0 phr. Este efeito foi confirmado em várias publicações [8,9,28,36]. A razão entre o enxofre e acelerador parece ser decisiva para uma boa força de adesão borracha-metal, mesmo quando são avaliados em conjunto com ZnO, ácido esteárico e cobalto. Em geral, relações enxofre/acelerador maiores que 4 formam camadas de Cu_xS estáveis que levam a uma alta adesão [9,11]. Camadas fracas normalmente apresentam baixa razão S/Cu, que se aderem fracamente ao substrato de ZnO ou ZnS e são mais sensíveis à degradação

pela ação do oxigênio. Aparentemente, em função da alta quantidade de cobre, a estrutura do Cu_xS consiste em cristalinos mais rugosos e menos coesos.

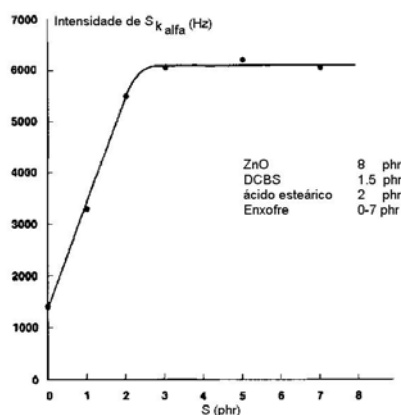


Figura 3.33 - Efeito da concentração do enxofre na sulfetização do latão; acelerador DCBS; 60 min @ 180 °C [7].

A presença de ligações polissulfídricas é necessária para a adesão com o latão que gera a necessidade de empregar sistemas convencionais de vulcanização. O número de ligações monossulfídricas aumenta rapidamente às custas das dissulfídricas e polissulfídricas, se o sistema for do tipo eficiente, de acordo com a alta razão acelerador/enxofre. Infelizmente, tais sistemas semi-eficiente e eficiente, que são mais estáveis quando submetidos ao efeito térmico, não permitem uma boa adesão com o cobre, devido à competição entre as moléculas do acelerador e do enxofre para os pontos ativos na superfície do latão. Aparentemente, mesmo após o enxofre livre cair para níveis muito baixos, a formação de filmes de sulfeto de cobre continua às custas das ligações polissulfídricas que já foram formadas [8,28].

Uma evidência de que o tipo de ligação formada exerce um papel importante na formação da adesão foi a observação que sistemas eficientes ou com ultra-aceleradores não aderem satisfatoriamente ao latão de qualquer liga de cobre ou mesmo cobre puro [8]. Aparentemente, a rápida remoção do enxofre livre não pode ser compensada pelo aumento da reatividade do latão, uma vez que este forma sulfeto de cobre mesmo na presença de ultra-aceleradores [29]. Desta forma, concluiu-se que a formação de sulfeto de

cobre, sozinha, não pode ser decisiva para a formação da ligação borracha-metal.

Com o intuito de esclarecer esta questão, Hamed e Donatelli [29] realizaram um estudo empregando MBS e TMTD (considerado um ultra-acelerador) conforme a Figura 3.34. Claramente para a formulação C (TMTD) são formados um número maior de ligações cruzadas em tempos curtos de vulcanização. A formulação A (MBS) consegue níveis comparáveis de ligações cruzadas em tempos maiores de vulcanização. Além disso, a quantidade de ligações mono e dissulfídricas é, relativamente, pequena em ambos os casos. Ainda assim, o acelerador MBS tem adesão muito superior ao TMTD, indicando que a quantidade de ligações cruzadas em si, não é o mais importante para a adesão.

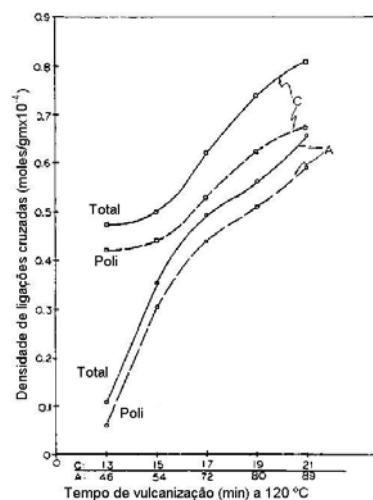


Figura 3.34 – DLC totais e polissulfídricas de formulações A (com MBS) e C (com TMTD) em função do tempo de vulcanização [29].

Segundo estes pesquisadores, a explicação para a baixa adesão obtida com TMTD foi relacionada à natureza corrosiva deste acelerador em relação ao latão, fazendo com que sulfeto de cobre seja formado rapidamente, sendo poroso e mecanicamente fraco.

3.11.2 NEGRO DE FUMO

Várias pesquisas foram realizadas para entender a influência do negro de fumo na adesão do composto de borracha com a corda metálica latonada [8,16,36]. Para carregamentos usuais da ordem de 50 a 60 phr pode-se interpretar o efeito como mecânico por meio do reforçamento do composto, requerendo mais energia para deformar a interface borracha-metal, levando assim, a uma maior força de adesão e, também, a uma melhor cobertura.

3.11.3 ÓXIDO DE ZINCO E ÁCIDO ESTEÁRICO

O ácido esteárico é completamente convertido em estearato de zinco na presença de ZnO durante os primeiros estágios da vulcanização [2,36], mas a taxa de vulcanização irá depender da concentração de ZnO, dispersão e tamanho da partícula. Segundo Carpenter [37], o estearato de zinco ativa prontamente o sistema acelerador, bem como o latão. Ainda concluiu que a adesão se eleva com o aumento da quantidade de ZnO, especialmente para longos ciclos de vulcanização. Neste estudo é ressaltada a importância do tamanho das partículas que parecem ter influência na adesão.

Em diferentes estudos Van Ooij [7,8,9] não encontrou efeito marcante para ZnO, mesmo quando combinado com ácido esteárico, conforme Tabela 3.4. A adesão inicial pouco se alterou com o aumento do ZnO, indicando algum efeito de reforço. Sob condição de envelhecimento, a força de adesão caiu mais rapidamente para alto conteúdo de ZnO, indicando que mais produtos interfaciais foram formados, falhando antes quando comparada a versão com baixo conteúdo de ZnO. Aparentemente, o efeito do ZnO na adesão foi, parcialmente, um reforço mecânico e, parcialmente, químico. Variações no carregamento do ZnO podem ser usados para otimizar as características da adesão, a novo e envelhecido, para uma dada combinação corda-borracha.

Tabela 3.4 – Efeito de vários ingredientes na adesão borracha-metal [8].

Efeito de Vários Ativadores na Adesão com a Corda Metálica ^a			
Quantidade	t ₉₀ , min ^b	Adesão ^c , inicial (N)	Adesão ^d , em vapor (N)
Ácido Esteárico			
0,5 phr	15,7	971	496
1,5 phr	16,6	964	593
3,0 phr	17,9	988	335
Estearato de Zinco			
0,5 phr	16,2	957	541
1,5 phr	16,8	1020	599
3,0 phr	18,3	1020	451
Estearato de Cádmio			
0,5 phr	11,4	786	657
1,5 phr	12,9	714	674
3,0 phr	15,0	632	480
Naftanato de Cobalto			
0,5 phr	14,0	985	861
1,5 phr	15,7	1002	522
3,0 phr	16,8	1035	176

^a Composição: 100, BN; 40, negro de fumo; 5, ZnO; 5, óleo de processo; 3, S; 1, MBS; 0,5, anti-oxidante; (em phr)

^b Mooney Reômetro R100, 145 °C

^c ASTM D2229; Newton: ótima cura

^d Envelhecimento em vapor saturado por 7,5 h a 120 °C

Como o ácido esteárico é um agente corrosivo para o latão, apenas 2,0 phr deste elemento aceleram a taxa de sulfetização, promovendo a dezincificação da superfície do latão e levando a um aumento da adesão inicial [8,9]. Por esta razão, na Tabela 3.4, se observa uma grande perda de adesão em condições de envelhecimento com o aumento da quantidade deste material. Devendo ser utilizado em conjunto com ZnO do composto com alta reatividade e a razão ZnO/ácido esteárico deve ser mantida alta.

3.11.4 ANTI-OXIDANTES

Normalmente a escolha dos anti-oxidantes não é crítica, mas é de conhecimento que o 2-mercaptobenzimidazola (MBI) inibe a adesão pela redução do tempo de *scorch* [39].

3.12 ELEMENTOS PROMOTORES DE ADESÃO BORRACHA-METAL

3.12.1 SAIS ORGÂNICOS DE COBALTO E NÍQUEL

Muitas pesquisas têm sido realizadas com a utilização de sais metal-orgânicos de cobalto em compostos de borracha para a adesão com a corda metálica latonada [7,8,9,12,13,36,38,40,41,42,43]. Estes aceleram o processo de vulcanização e aumentam o percentual de ligações do tipo polissulfídicas para compostos com altas quantidades de enxofre. Para baixas quantidades, o cobalto consome muito do enxofre disponível, a vulcanização não é completada e as propriedades físicas ótimas não são atingidas. Como qualquer sal metálico, o cobalto na borracha vulcanizada, acelera a degradação oxidativa da cadeia principal, levando a degradação das propriedades físicas em condições de envelhecimento térmico. Devido ao efeito na distribuição de ligações cruzadas a estabilidade térmica da rede é afetada adversamente. O aumento das ligações cruzadas e do módulo podem levar a um pequeno aumento da força de tração por razões mecânicas. Esta pode ser uma das razões pelas quais as ligas ternárias (Cu/Zn/Co ou Cu/Zn/Ni) com resistência à corrosão melhoradas, ainda necessitem de pequenas quantidades de cobalto no composto.

O cobalto reage na superfície do latão formando íons de Co^{+2} inorgânicos na interface, logo no início da vulcanização. Assim, os íons de Co^{+2} são incorporados na camada de ZnO (que é um cristal de estrutura hexagonal com largos vértices nos quais íons podem ser acomodados), em temperaturas moderadas, antes da camada de Cu_xS ter sido formada. Podem ser encontrados íons de Co^{+3} , sendo conhecido que íons trivalentes, na camada de ZnO, reduzem a condutividade elétrica e a taxa de difusão de íons de Zn^{+2} através do filme semiconductor [9], de forma equivalente, íons metálicos monovalentes como Li^+ aumentam a condutividade. Por esta razão, íons de

Co^{+3} e Li^+ , são inibidores e aceleradores de corrosão, respectivamente, para todas as ligas de ZnO cobertos e, também, para o zinco puro.

Se uma quantidade suficiente de Co^{+3} for incorporada na camada de ZnO, antes que a sulfetização tenha se iniciado, esta camada é alterada de tal maneira que a formação de íons de Zn^{+2} abaixo da camada de ZnO e a migração destes íons, é retardada. Contudo, a difusão das inclusões metálicas de cobre segue a sua oxidação segundo o mecanismo descrito por Van Ooij [19], não sendo muito afetado já que íons de Cu^+ não migram intersticialmente, mas principalmente entre as fronteiras dos grãos da camada de ZnO. Assim, se sais de cobalto são usados, a formação inicial de ZnS na superfície da corda é suprimida, já que íons de Zn não se difundem da mesma maneira, e a formação de Cu_xS é estimulada, agindo como uma barreira de difusão seletiva. Este processo está esquematizado na Figura 3.35 e concorda com as observações de que o cobalto melhora a adesão inicial para tempos curtos de vulcanização e, também, com as descobertas que a adesão para cordas com baixo conteúdo de cobre, é melhorada.

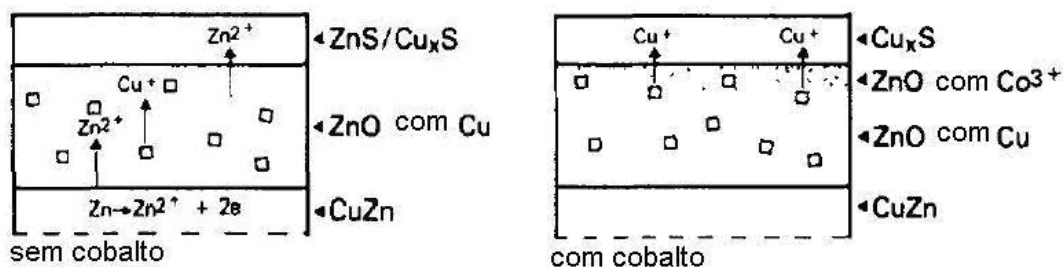


Figura 3.35 – Mecanismo de inibição da formação do ZnS para baixas concentrações de cobalto [9].

Hamed e Paul [41], em estudos de MEV para cordas latonadas imersas em mistura de esqualeno com sistema de vulcanização em altas temperaturas, revelaram a extensão da sulfetização. As Figura 3.36a e Figura 3.36b apresentam a micrografia obtida de uma corda numa mistura de controle, contendo vulcanizantes, mas nenhum promotor de adesão. Nas Figura 3.37a e Figura 3.37b são mostradas a micrografia obtida de uma corda que foi imersa em mistura contendo naftanato de cobalto. As Figura 3.38a e Figura 3.38b são

a micrografia de uma corda imersa em mistura com sistema hexametoximetilmelamina (HMMM) e resorcinol. Como já observado previamente, a sulfetização em todos os casos ocorre por nucleação e espalhamento lateral [8], mas é visível a ocorrência preferencialmente, ao longo das linhas de trefilagem da superfície do filamento da corda. Comparativamente, a corda imersa na mistura de controle possui menor quantidade de nódulos de Cu_xS na superfície, em relação a mistura com cobalto e àquela com o sistema HMMM e Resorcinol, que são mais densos e irregulares. O espaçamento entre estas estruturas é bastante pequeno e com elevada área superficial.

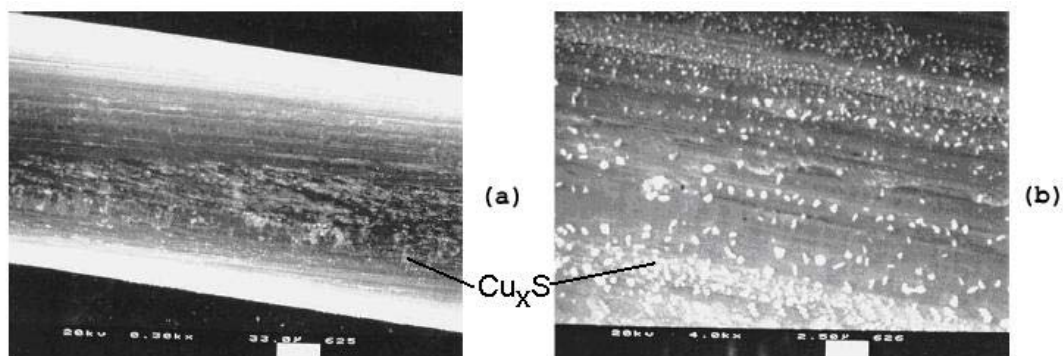


Figura 3.36 – MEV de uma corda metálica latonada sulfetizada em mistura de esqualeno de controle (sem cobalto e resinas): a) A= 300x; b) A= 4000x [41].

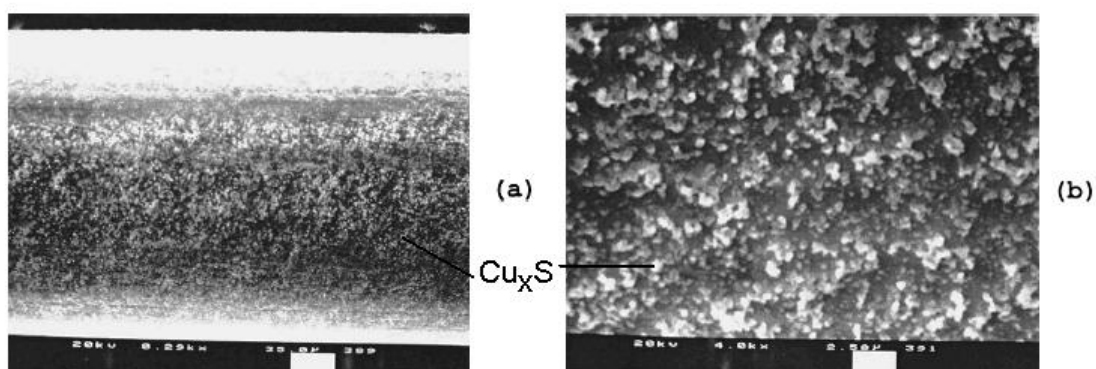


Figura 3.37 – MEV de uma corda metálica latonada sulfetizada em mistura de esqualeno com cobalto: a) A= 300x; b) A= 4000x [41].

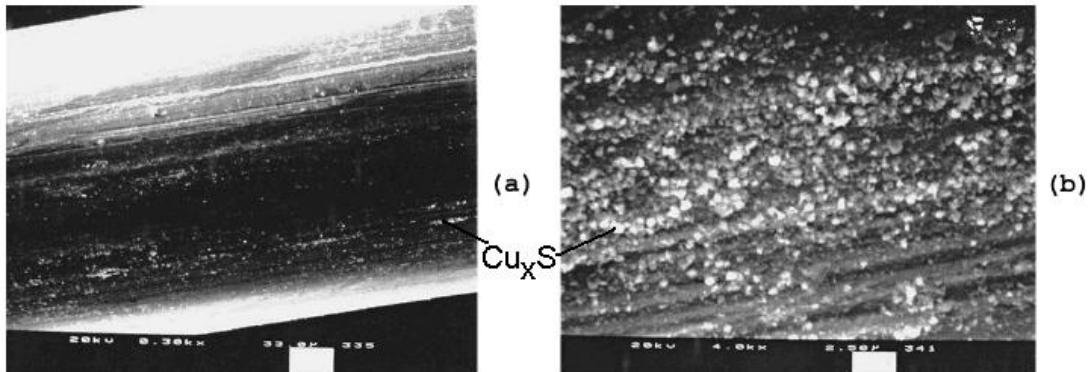


Figura 3.38 – MEV de uma corda metálica latonada sulfetizada em mistura de esqualeno com HMMM e Resorcinol: a) A= 300x; b) A= 4000x [41].

Durante o envelhecimento sob umidade, e como já apresentando anteriormente, o cobalto ajuda a reduzir a condutividade elétrica da camada de ZnO diminuindo a sensibilidade do latão aos efeitos da dezincificação durante o envelhecimento térmico e, também, sob umidade. Porém, para altas concentrações de cobalto na presença de umidade, um filme metálico e finamente dividido de Co irá se formar na superfície do latão. O cobalto metálico é uma superfície muito ativa para a redução catódica do oxigênio, conforme Figura 3.39, e, nesta condição, a dezincificação é acelerada e a integridade do filme interfacial é destruída. Ambos, zinco e cobre migram para dentro do composto. Para se conseguir uma boa proteção ao envelhecimento em vapor deve ser utilizada uma pequena quantidade de cobalto.

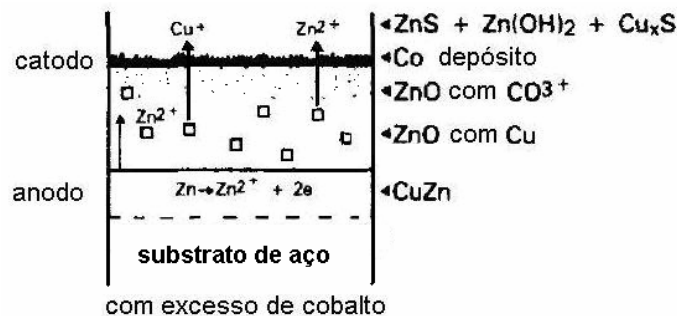


Figura 3.39 – Mecanismo de aceleração da corrosão do latão para altas concentrações de cobalto em compostos de borracha [9].

Os efeitos negativos da alta concentração de cobalto são ainda agravados pela forte interação com o sistema de vulcanização que é crítico para compostos com baixo conteúdo de enxofre, já que estes compostos formam filmes menos estáveis de Cu_xS . Segundo estudos, o efeito dos diferentes ânions de cobalto que mais interferem nas características de vulcanização são o estearato, o naftanato, o neodecanoato e o boroacilato, nesta ordem.

As reações do níquel e cobalto são idênticas, porém, acontecem com diferentes velocidades e a interferência com o sistema de vulcanização é muito menor com o níquel do que com cobalto. Os complexos de níquel são normalmente mais estáveis que os correspondentes em sais de cobalto, e íons de Ni^{+2} ou Ni^{+3} não são formados tão facilmente quanto os íons de Co^{+2} [9]. Contudo, uma vez que estão formados, são tão efetivos em inibir a dezincificação como os íons de Co^{+2} . Porém, íons de Ni^{+2} e Ni^{+3} se difundem mais rapidamente nas discordâncias da camada de ZnO, então, uma alta concentração destes íons é necessária para manter a camada de ZnO saturada.

Além do Ni metálico não ser formado tão facilmente na superfície do latão, este material finamente dividido, não é tão ativo quanto o cobalto como catodo, evitando acelerar o efeito de corrosão. Como também não interfere tanto nas propriedades do composto, sais de níquel podem ser utilizados em maiores concentrações que o cobalto antes de comprometer a adesão e a degradação do composto. Desta forma, sais de níquel podem ser efetivos em manter a adesão durante envelhecimento em vapor, mas a melhoria da adesão inicial para ciclos curtos de vulcanização e, especialmente, para cordas com baixos teores de cobre é menos efetivo comparativamente ao cobalto.

Nas Figura 3.40 e Figura 3.41 são apresentados resultados de XPS realizados por Fulton, Smith e Titchener [43] para uma liga com 63,0% de cobre sulfetizadas com compostos de borracha contendo sistema vulcanizante com e sem cobalto não envelhecidos.

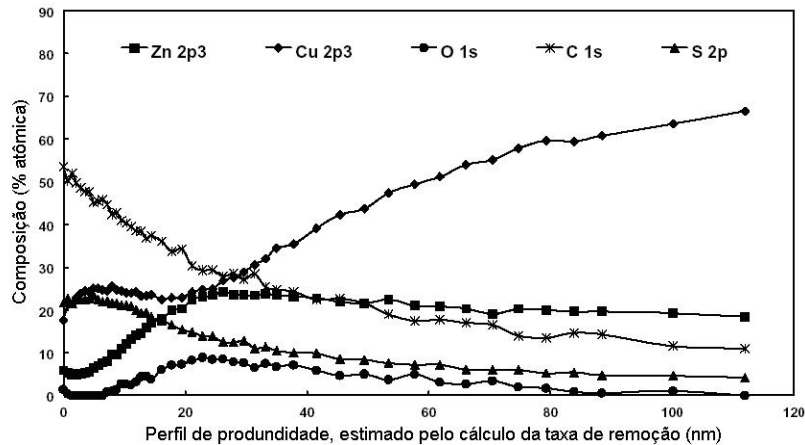


Figura 3.40 – Perfil de profundidade de XPS corrigido para uma amostra não envelhecida (composto sem cobalto) [43].

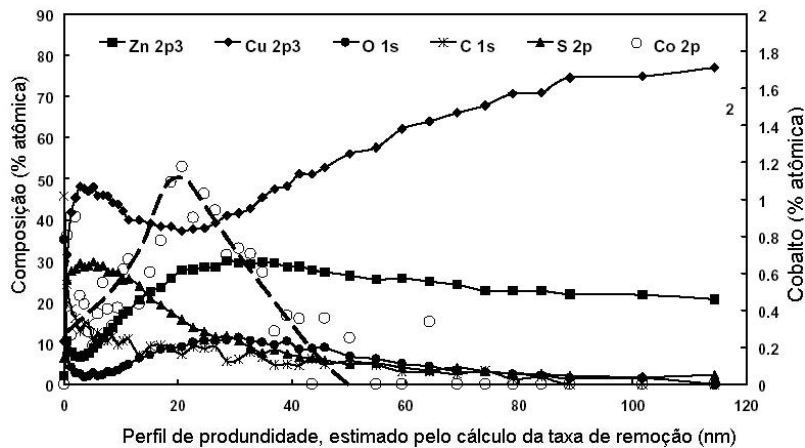


Figura 3.41 - Perfil de profundidade de XPS corrigido para uma amostra não envelhecida de um composto com cobalto (Manobond 680C) [43].

Para a amostra vulcanizada na Figura 3.40 com o Composto 1 (sem cobalto) pode-se observar que a região vizinha à superfície contém alta concentração de cobre e enxofre junto com algum zinco e nenhum oxigênio. Esta fase se estende por aproximadamente 10 nm. A partir daí, se evidencia uma segunda fase com altas quantidades de zinco e oxigênio, com o máximo sinal ocorrendo a aproximadamente 20 nm, caindo para um valor praticamente constante, de acordo com a concentração inicial do latão. Na Figura 3.41, cuja sulfetização aconteceu com o Composto 2 (com cobalto), pode se verificar que a concentração de cobre e enxofre na superfície é maior que no primeiro caso, concordando com a teoria de que o cobalto acelera a formação de Cu_xS para

cordas com baixos teores de cobre. A camada de sulfeto de cobre se estende até aproximadamente 20 nm, então a camada de ZnO se estende até aproximadamente 60 a 70 nm, como no primeiro caso.

Nas Figura 3.42, Figura 3.43, Figura 3.44 e Figura 3.45 são apresentadas micrografias das seções transversais das cordas obtidas por TEM.

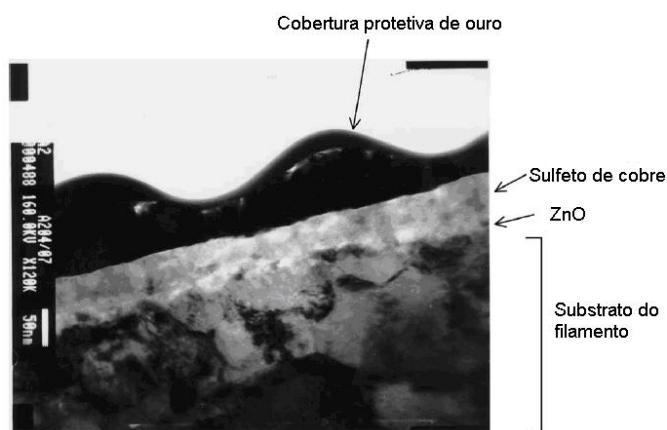


Figura 3.42– TEM da seção transversal da interface de ligação do latão com o composto sem cobalto. Magnificação: 120000x [43].

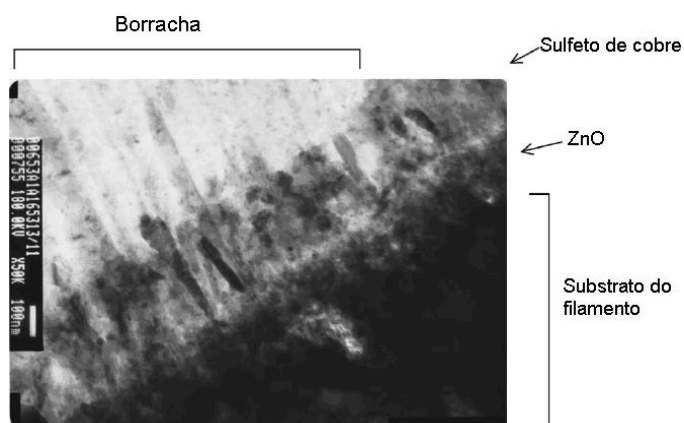


Figura 3.43 – TEM da seção transversal da interface de ligação do latão com o composto sem cobalto envelhecido em vapor (48 h, 120 °C e 1 atm). Magnificação: 50000x [43].

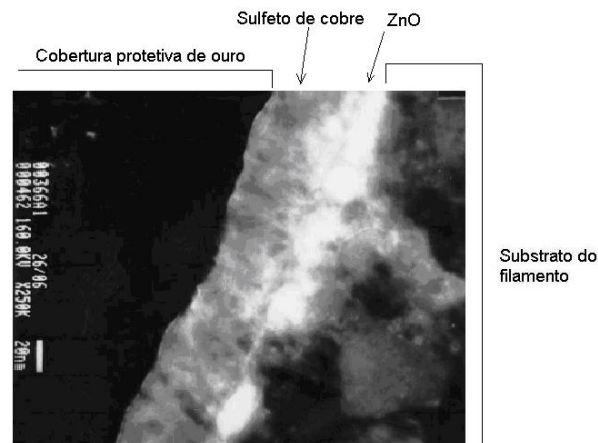


Figura 3.44 – TEM da seção transversal da interface de ligação do latão com o composto com cobalto não envelhecido. Magnificação: 250000x [43].

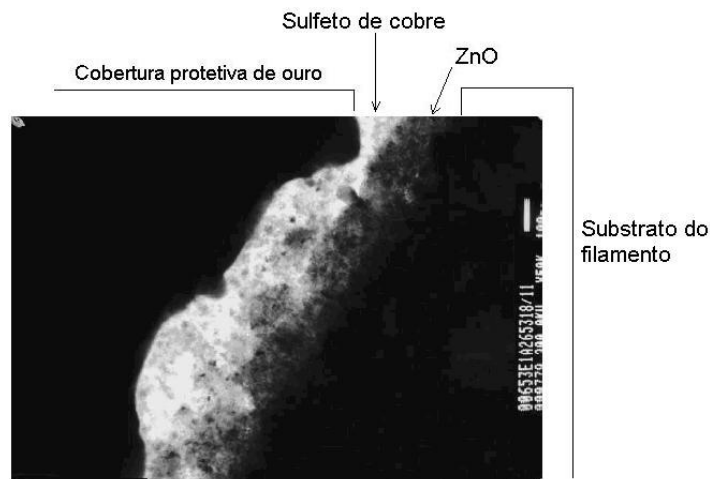


Figura 3.45– TEM da seção transversal da interface de ligação do latão com o composto com cobalto envelhecido em vapor (48 h, 120 °C e 1 atm). Magnificação: 50000x [43].

Na Figura 3.42 é mostrada a interface original sem cobalto (Composto 1). Pode ser observada a formação desenvolvida de uma estrutura irregular de Cu_xS de aproximadamente 50 nm de espessura. Desta forma, de acordo com o mecanismo que foi estipulado por Van Ooij [9], enquanto a camada de ligação se desenvolve, as moléculas da borracha se deformam e se tornam intimamente associadas à esta estrutura amorfa. Mais abaixo, pode ser verificada uma região de aproximadamente 20 nm de ZnO. Na parte central da figura pode ser notada uma variação da espessura do latão, em acordo com as

verificações de Giuffria e Marcelli [31]. Na Figura 3.43, utilizou-se o mesmo composto sem cobalto envelhecido por vapor. Nota-se, claramente, que o crescimento da camada dendrítica sob condições de umidade e temperatura que aumentou a espessura em aproximadamente quatro vezes em relação ao original.

A Figura 3.44 mostra a interface original obtida com o Composto 3 (com cobalto), que tem morfologia similar daquela sem cobalto. Por medição, a média da camada de Cu_xS é cerca de 20% mais fina (43 nm contra 52 nm) indicando o efeito do cobalto no crescimento do sulfeto. Quando comparado à amostra envelhecida em vapor (48h, 120 °C e 1 atm) na Figura 3.45, a aparência da estrutura formada na interface é muito mais amorfa do que quando comparada àquela não envelhecida, ainda mais importante é que o cobalto preveniu o crescimento das dendritas, bem como da camada de ZnO. Comparativamente, a Figura 3.43, o crescimento da camada de sulfeto é aproximadamente a metade.

Em estudo mais recente [21], uma amostra contendo cobalto foi envelhecida por 6 horas a 140 °C e analisada por TEM, conforme a

Figura 3.46. Fazendo análise de EDX sobre a linha indicada na figura foram identificados em seqüência: Latão→ZnO→ZnS→ Cu_xS →Borracha.

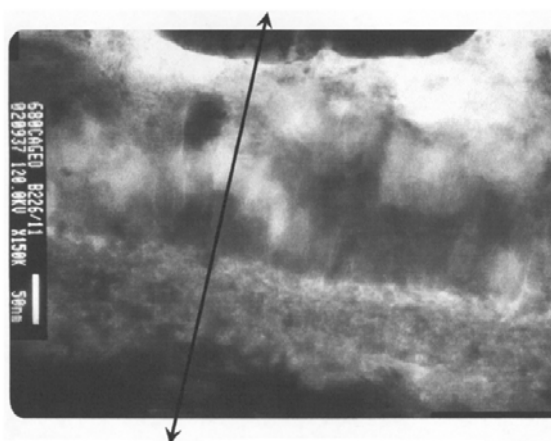


Figura 3.46– TEM da seção transversal da interface de ligação do latão com o composto com cobalto com sobrecura (6 h e 140 °C). A linha com a flecha indica a região utilizada para a análise de EDX, 120000x de magnificação [21].

3.12.2 SISTEMA RESORCINOL – HMMM E SÍLICA

Sistemas de resinas vêm sendo empregado há muitos anos, principalmente para aplicações em reforços têxteis para pneus, como promotores de adesão (taque) a cru, agentes de cura e promotores de adesão fibra têxtil-borracha. Tipicamente, um sistema de resina é uma combinação de resorcinol com um doador de metileno, como o HMMM ou o hexametilenotetramina (HMT) e, mais recentemente, resinas de um só componente [44,45,46], usadas sozinhas ou em compostos de borracha contendo sais de cobalto, trabalhando sinergicamente para alcançar maiores níveis de adesão a novo e envelhecido. A Figura 3.47 mostra a reação do resorcinol com o HMMM.

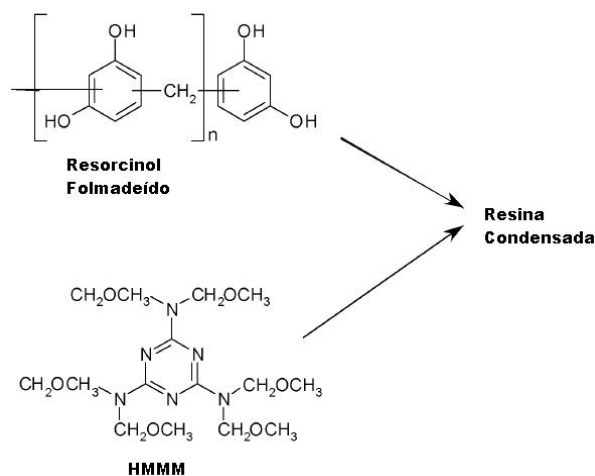


Figura 3.47 – Polimerização do HMMM e da resina Resorcinol-Formaldeído [21].

O funcionamento que foi sugerido na proteção da interface borracha-metal por Patil e Van Ooij [44], é que, por serem moléculas altamente polares, como demonstrado por Hamed e Huang [42], e provavelmente insolúveis na borracha, tendem a migrar para fora do composto em direção à superfície da corda formando uma camada tenaz que age como uma barreira contra a

umidade protege a camada de sulfeto de cobre. Neste mesmo trabalho foi demonstrado o caráter hidrofóbico da resina pela imersão de amostras de composto na água por 7 e 70 horas e medindo a quantidade adsorvida. A Figura 3.48 mostra o mecanismo proposto. Não deve existir uma camada pura de resina, mas sim uma concentração maior na região do sulfeto de cobre que vai decaindo para o interior do composto.

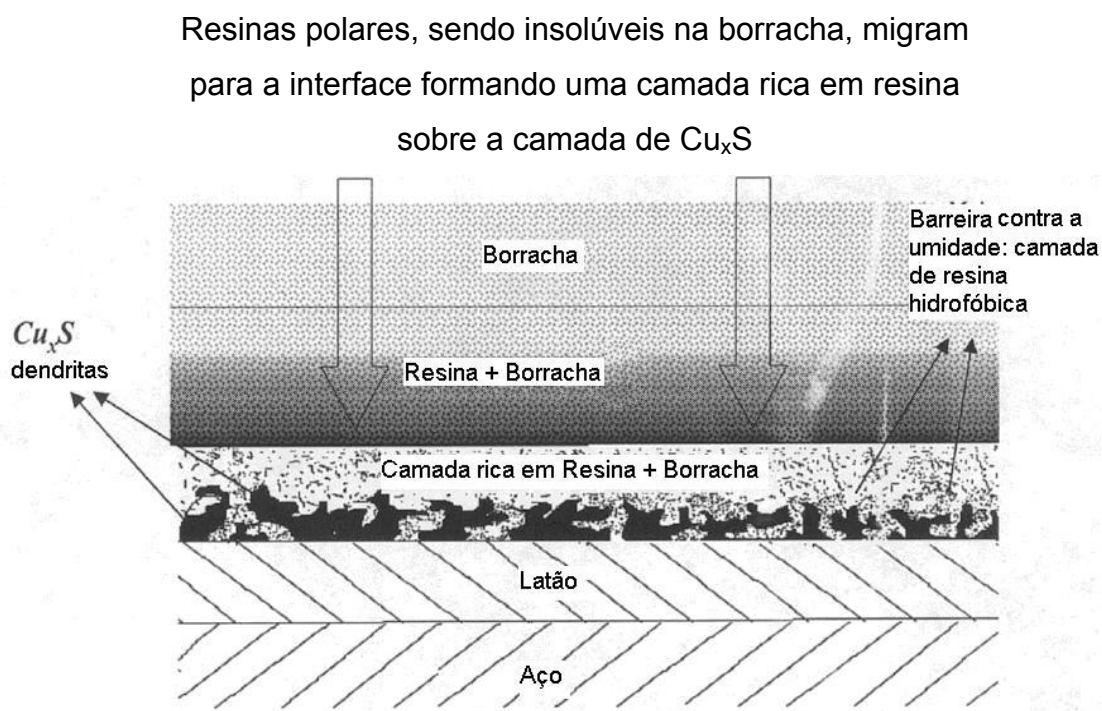


Figura 3.48 – Mecanismo de adesão explicando o efeito de resinas de um componente na interface da adesão [44].

Patil e Van Ooij [45] avaliaram a resistência à corrosão de amostras de cordas metálicas sulfetizadas retiradas de pneus envelhecidos, por 4 semanas, a 70 °C e 96% de umidade e de formulações de esqualeno cujos resultados são muito similares aos verificados para as amostras retiradas dos pneus. Para avaliar a resistência à corrosão foi utilizada uma solução eletrolítica com 3% de NaCl e aplicação de corrente alternada. Segundo estes pesquisadores, a camada de sulfeto de cobre pode passivar e proteger as cordas da corrosão. Os compostos utilizados nos pneus foram preparados conforme a Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Formulações empregadas por Patil e Van Ooij para avaliar a resistência à degradação da interface borracha-metal [45].

Formulação Utilizada nos Pneus					
Ingredientes (phr)	Pneu1	Pneu2	Pneu3	Pneu4	Pneu5
Borracha Natural	100	100	100	100	100
Oxido de Zinco	10	10	10	10	10
6PPD	1	1	1	1	1
TMDQ	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Negro de Fumo*	50	50	50	50	50
Negro de Fumo*	10	10	10	10	10
Naftanato de Cobalto	2	3	2	2	2
Resorcinol	-	-	-	2	2
Enxofre Insolúvel	5	5	8	5	8
DCBS	1	0,5	0,5	1	0,5
PVI	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
HMMM	-	-	-	4	4
Total phr	180,4	180,9	182,9	186,4	188,9
6PPD – N-penil-N'-(1,3-dimetilbutil)- <i>p</i> -fenilenodiamina (anti-oxidante)					
TMDQ – 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (anti-oxidante)					
*Não foi indicado o tipo					

Independentemente do fato de ser difícil fazer um confronto direto entre as versões (foi alterada mais de uma variável em cada uma delas), a alta quantidade de enxofre descrita anteriormente como essencial para se obter uma estrutura de Cu_xS forte e coesa [7,8,9,29], apresentou neste estudo baixa resistência à corrosão inclusive com a formação de trincas, como pode ser visto para os Pneus 3 e 5 nas Figura 3.51 e Figura 3.53, que foram sulfetizados com compostos contendo 8 phr de enxofre, sendo que este último, além de cobalto, também leva resorcinol e HMMM. As cordas sulfetizadas dos demais pneus estão ilustradas nas Figura 3.49, Figura 3.50 e Figura 3.52.

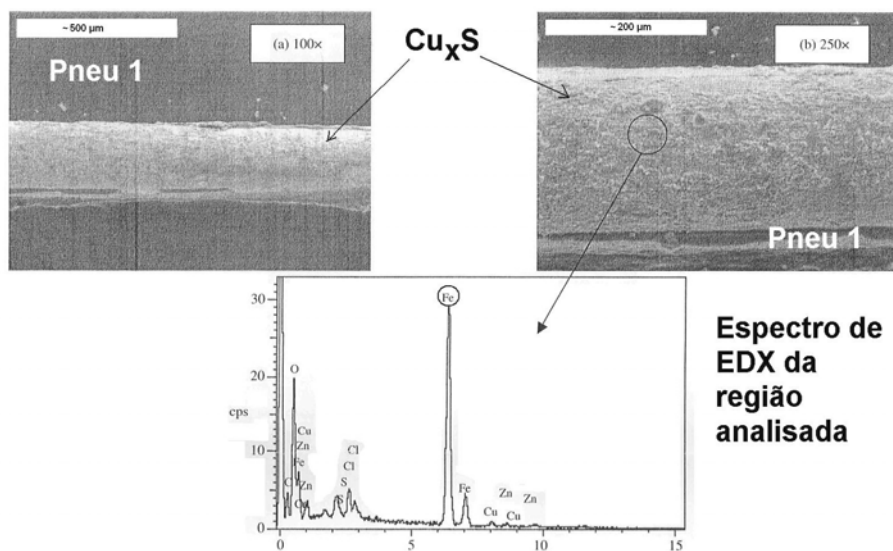


Figura 3.49 – MEV e EDX do espectro da corda do Pneu 1 avaliado à corrosão mostrando como produto da corrosão o óxido de ferro: a) MEV a 100x de Magnificação; (b) MEV a 250x de magnificação; (c) Espectro de EDX para a região com 250x de magnificação [45].

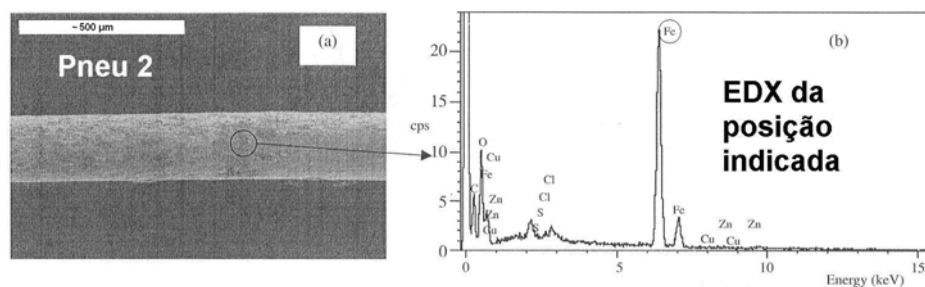


Figura 3.50 – a) MEV da corda do Pneu 2 avaliado à corrosão com 100x de magnificação; b) Espectro de EDX da região mostrada na figura [45].

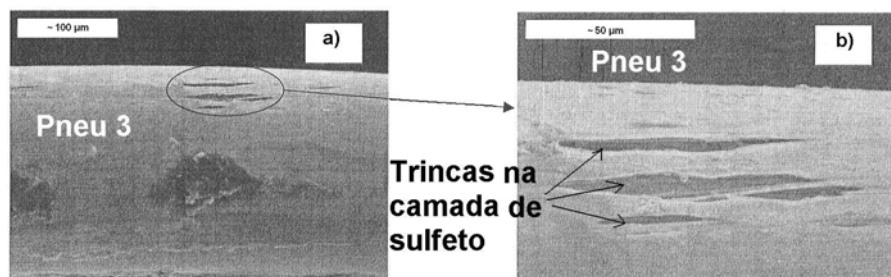


Figura 3.51 - a) MEV da corda do Pneu 3 avaliado à corrosão com 300x de magnificação; b) Rachadura na região de interesse com 1000x de magnificação [45].

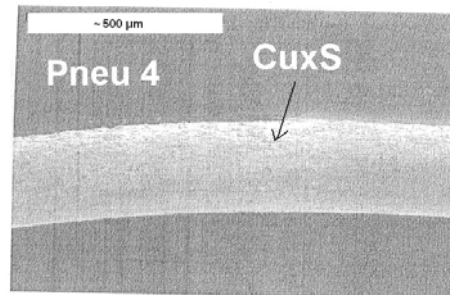


Figura 3.52 – (a) MEV da corda do Pneu 4 avaliado à corrosão com 100x de magnificação, não se observa trincas na camada de Cu_xS [45].

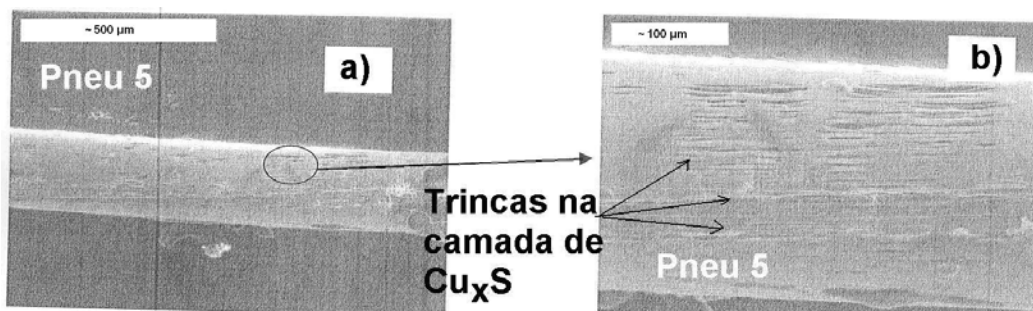


Figura 3.53 – a) MEV da corda do Pneu 5 avaliada à corrosão com 100x de magnificação com sinais de trinca na camada de Cu_xS ; b) magnificação da região de interesse com 300x de magnificação [45].

As cordas sulfetizadas tiveram suas superfícies analisadas por TOF-SIMS na condição anterior e posterior ao envelhecimento em umidade, os resultados normalizados para a razão dos íons de Fe/Cu são mostrados na

Tabela 3.6. Dependendo da formulação empregada no composto, a razão Fe/Cu, mesmo em pneus novos, já apresenta uma quantidade na superfície igual ou maior que 1 e após 200 segundos de remoção pelo bombardeamento de íons de Ar^+ esta relação aumentou, como era esperado. Quanto mais abundante em ferro maior é a tendência à oxidação nas condições de envelhecimento. Destes resultados, o Pneu 5 (com maior quantidade de enxofre) apresentou a maior migração de ferro. Pode-se relacionar a quantidade de Fe presente na superfície com a formação de trincas na camada de Cu_xS , quando foi submetida à corrosão em solução

eletrolítica com 3% de NaCl e aplicada a corrente alternada. Desta forma, é proposto que, ao menos parcialmente, a degradação da interface possa estar ligada a dissolução de ferro, que está presente na superfície também em função da própria falta de uniformidade na deposição da camada de latão, de acordo com as observações de Giuffria e Marcelli [31].

Tabela 3.6 – Intensidades normalizadas de Fe⁺ e Cu⁺ do espectro de SIMS coletados na superfície e após 200 segundos de remoção com bombardeamento com íons de Ar⁺, inicial e envelhecido em umidade [45].

	Amostra				
	Pneu1	Pneu2	Pneu3	Pneu4	Pneu5
Inicial					
Superfície (Fe/Cu)	0,97	0,20	0,92	0,35	2,13
Após 200s de remoção (Fe/Cu) ^a	2,57	0,90	1,78	0,96	4,42
Envelhecido ^b					
Superfície (Fe/Cu)	1,17	0,03	0,04	0,03	1,71
Após 200s de remoção (Fe/Cu) ^a	6,73	0,26	0,84	0,14	7,93

^a Espectro de SIMS coletado na superfície que foi exposta após 200 segundos de bombardeamento de íons de Ar⁺

^b 4 semanas 96 % de umidade a 70 °C

Hotaka, Ishikawa e Mori [16], utilizando compostos de borracha com cobalto (0,2 phr), resorcinol (0-2,0 phr) e variando a concentração de HMMM (0-4,0 phr), corroboram com a teoria postulada de que as resinas, sendo polares, podem reagir e migrar para a superfície da corda podendo reforçar a estrutura interfacial de Cu_xS [16,41,44]. Porém, neste estudo, o uso de HMMM sozinho também melhorou as propriedades de adesão mesmo em condições de envelhecimento em umidade e água quente. Neste trabalho, foi relacionada a quantidade extraída de N,N'-diciclohexilamina das amostras, um resíduo do acelerador DCBS e a quantidade de HMMM dos compostos. Foi verificado que o HMMM reage com a amina residual formando metanol, segundo o mecanismo representado na Figura 3.54, protegendo a interface dos efeitos da degradação provocados pela ação corrosiva da amina e mantendo a adesão.

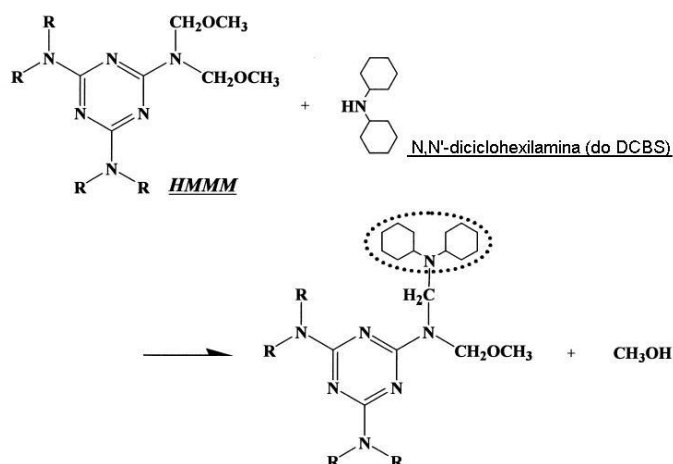


Figura 3.54 – Esquema da reação entre HMMM e N,N'-diciclohexilamina [16].

Usando modelo em esqualeno, Waddell *et al.* [34], chegaram a conclusão de que o mecanismo no qual a sílica melhora a adesão borracha-metal não é, simplesmente, resultado de um efeito de melhoria das propriedades físicas do composto. A indicação de que a sílica tem participação na química que leva à formação do filme interfacial é devida a redução da quantidade de enxofre total na interface da corda. A sílica reduz a quantidade de enxofre na interface, na presença ou não do cobalto, aumentando as razões de cobre/enxofre e zinco/enxofre, aliados ao aumento de oxigênio na superfície, e promovendo a formação de ZnO, que desempenha um papel importante na adesão sob envelhecimento em umidade ou vapor, conforme Tabela 3.7. Também é sugerida a formação de ZnS, que nos primeiros estágios da reação é relatado como um redutor da difusão de íons de cobre para a superfície, e evitando que se formem grandes quantidades de Cu_xS , melhorando a estabilidade da adesão durante envelhecimento térmico. Já o sal de organocobalto aumenta a quantidade de carbono e enxofre e, diminui a quantidade de cobre e oxigênio, reduzindo a razão de cobre/enxofre e zinco/enxofre e aumentando a razão de zinco/oxigênio.

Tabela 3.7 – Resultados de XPS de filamentos tratados em diferentes soluções de esqualeno, indicando que a utilização da sílica interfere composição dos elementos da interface [34].

VARIÁVEL, phs^a	1	2	3	4	5
Negro de fumo	15	15	25	15	15
Sílica precipitada	0	0	0	10	10
Neodecanoato de cobalto	0	0,78	0,78	0	0,78
Concentração atômica, %					
Carbono	51,4	57,9	62,9	39,7	53,6
Oxigênio	19,3	9,2	10,1	27,5	19,3
Enxofre	5,5	14,9	14,2	6,0	12,8
Cobalto	0,0	2,9	1,9	0,2	1,5
Cobre	19,2	8,9	6,5	12,8	7,3
Zinco	2,8	2,3	2,0	11,9	2,0
Ferro	1,2	2,0	1,9	1,9	1,5

^a por 100 partes de esqualeno (phs)

3.13 EFEITO DA TEMPERATURA DE VULCANIZAÇÃO NA ESTRUTURA DO SULFETO DE COBRE

Kim [13], em sua tese de PhD, avaliou, entre outros, o efeito da temperatura de vulcanização na formação e estrutura e morfologia do sulfeto de cobre. Utilizando placas de latão com 63% de Cu e 37 % de Zn, e um sistema em esqualeno com curativos e cobalto, variou a temperatura de 130 a 170 °C para um tempo de vulcanização de 60 min. Para baixas temperaturas (130 e 140 °C), houve pouca formação de sulfeto de cobre. Para 150 °C, pode ser observada a característica amorfa das dendritas do sulfeto de cobre que permitem uma boa adesão com o composto. Porém, para 160 °C, observa-se uma mudança da morfologia do sulfeto de cobre. Nesta condição alguns sulfetos de cobre finos e cristalinos começam a surgir entre as estruturas amorfas. Na vulcanização a 170 °C a maior parte das dendritas amorfas do sulfeto de cobre passaram para dendritas cristalinas conforme Figura 3.55.

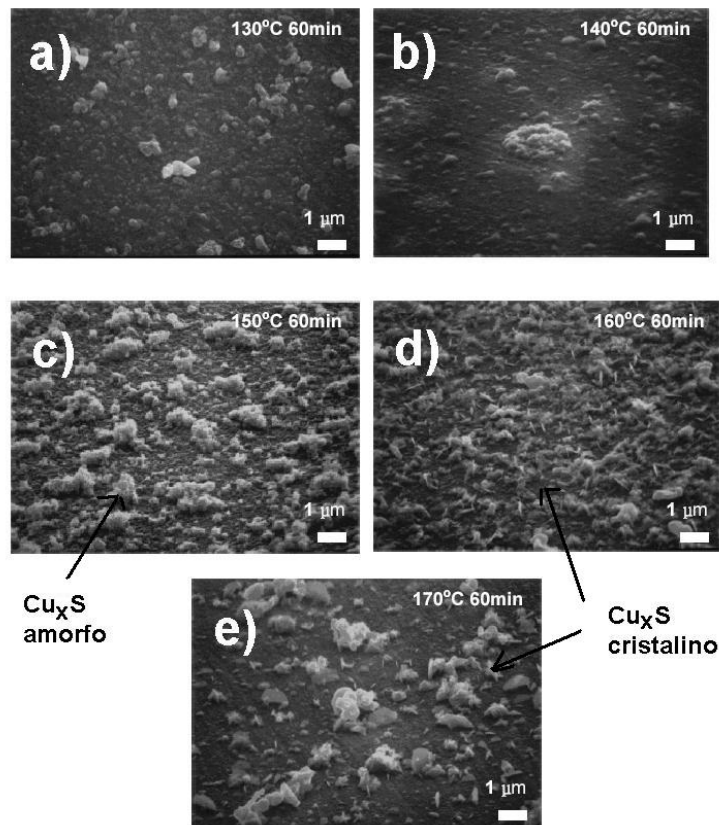


Figura 3.55 –a) 130 °C; b) 140 °C; c) 150 °C; d) 160 °C; e) 170 °C; MEV da superfície do latão vulcanizado em 60 minutos em diferentes temperaturas. Mistura de controle de esqualeno. Magnificação = 10000x todos [19].

Mantendo a temperatura constante em 150 °C e variando o tempo de vulcanização, pode ser observado na Figura 3.56a e Figura 3.56b que a quantidade de dendritas de Cu_xS, como já era esperado, aumenta com o tempo de vulcanização, contudo, mesmo em condição de sobrecura (120 min), verifica-se que as dendritas crescem de forma a praticamente se fundirem sem mudar a forma básica, que é do tipo amorfa e pode ser melhor observada na Figura 3.56c e Figura 3.56d. A forma amorfa é importante por que tem alta área superficial e os poros largos, permitindo que a borracha penetre nas dendritas e fique firmemente ancorada.

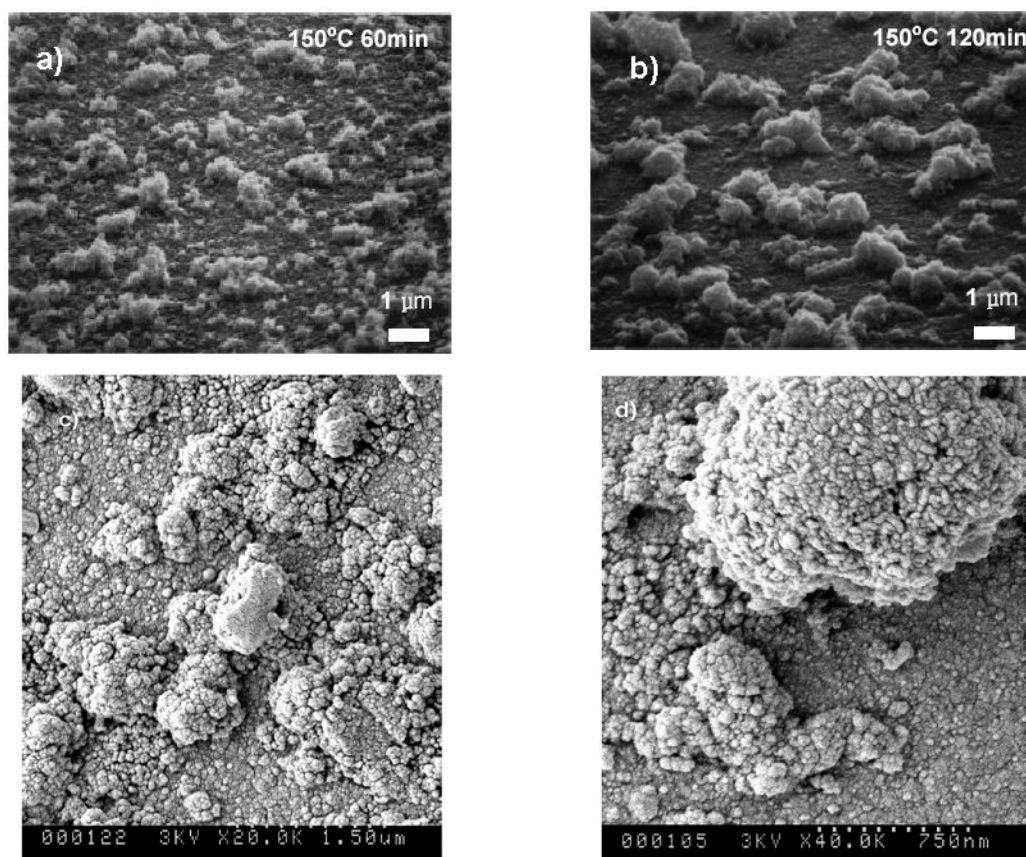


Figura 3.56 – a) MEV da superfície do latão vulcanizado a 150 °C e 60 min, Magnificação = 10000x; b) mesma temperatura para 120 min, Magnificação = 10000x; c) Mesma condição de a), Magnificação – 20000x; d) Mesma condição de a), Magnificação = 40000x [19].

O mesmo estudo foi efetuado para as temperaturas de 160 e 170 °C, e para esta última estão representadas na Figura 3.57a e Figura 3.57b. Claramente, se chega à conclusão de que o fator preponderante para a formação da estrutura do sulfeto de cobre é a temperatura. Com o aumento do tempo de vulcanização, a estrutura inicial formada é mantida, ocorrendo, posteriormente, apenas o aumento das dendritas que nestes casos têm estrutura cristalina e de forma ordenada, como pode se observar com mais detalhes nas Figura 3.57c e Figura 3.57d.

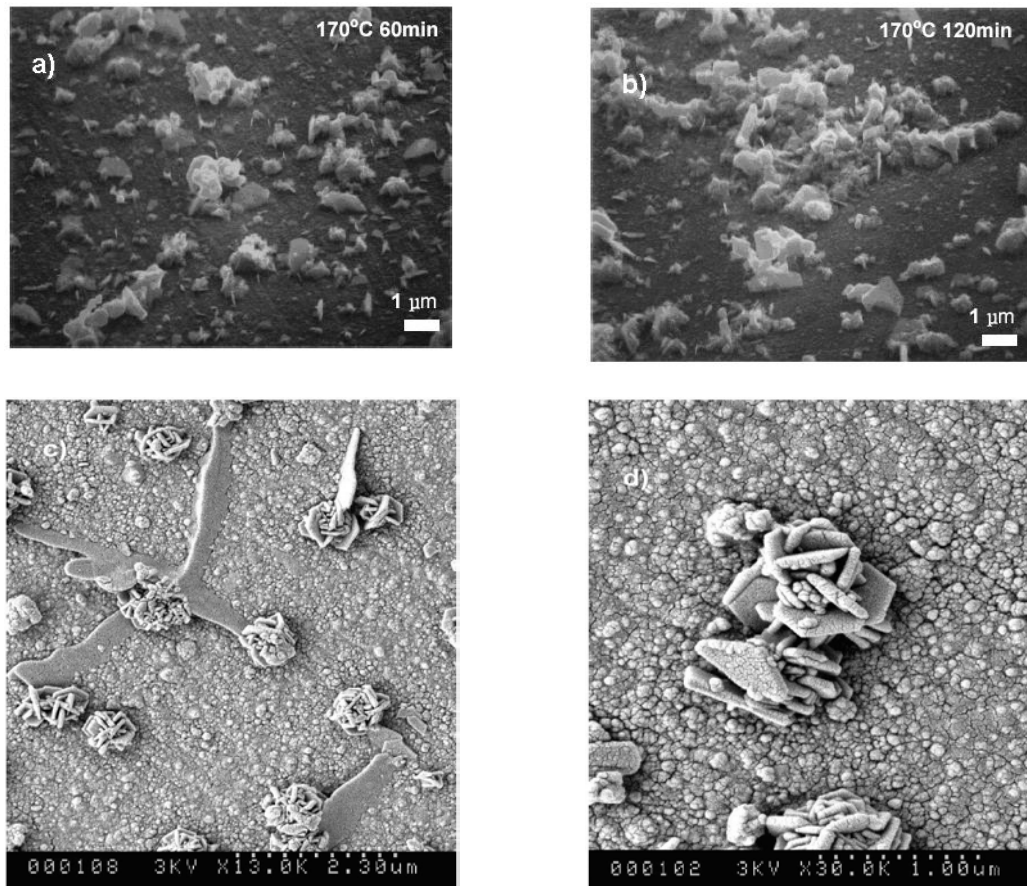


Figura 3.57 – a) MEV da superfície do latão vulcanizado a 170 °C e 60 min, Magnificação = 10000x; b) mesma temperatura para 120 min, Magnificação = 10000x; c) Mesma condição de a), Magnificação – 13000x; d) Mesma condição de a), Magnificação = 30000x [19].

As dendritas formadas por sulfeto de cobre cristalino têm poros menores e menor área superficial, o que acaba acarretando numa fraca ancoragem com a borracha vulcanizada, comprometendo a adesão borracha-metal, conforme a Figura 3.57.

3.14 PRINCIPAIS FATORES PARA ADESÃO BORRACHA-METAL SEGUNDO A BIBLIOGRAFIA E OS PARÂMETROS ESCOLHIDOS PARA O ESTUDO

Da revisão bibliográfica apresentada, concluiu-se que, os principais fatores que influenciam na adesão borracha-metal são:

- 1) Necessidade da formação de uma camada coesa de Cu_xS antes da vulcanização do composto, na forma dendrítica, porosa, com alta área superficial, permitindo o inter-travamento mecânico entre o composto de borracha que se deforma e a corda metálica de aço latonada;
- 2) Pressão de contato entre a borracha e a corda metálica latonada;
- 3) Utilização de um sistema convencional de vulcanização, com quantidade de enxofre superior a 4 phr;
- 4) Um acelerador lento, como o DCBS;
- 5) Quantidade adequada de cobalto, já que o excesso interfere em demasia na cinética de vulcanização, nas propriedades do composto, consome muito enxofre disponível no sistema e quando em contato com umidade acelera o processo de dezincificação;
- 6) Sistemas de resinas HMMM e resorcinol podem ajudar na preservação da interface;
- 7) Composição do latão variando de 63 a 72% de cobre em peso;
- 8) Utilização de uma temperatura adequada de vulcanização.

Sendo assim, com o objetivo de avaliar a adesão borracha-metal e a interface formada, foram avaliados os seguintes parâmetros:

- O emprego de cobalto;
- O emprego do sistema de resina HMMM e resorcinol;
- A quantidade de cobre no latão;
- A temperatura de vulcanização

Todos os materiais empregados neste trabalho, são utilizados normalmente na produção de pneumáticos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo foram utilizadas cordas metálicas de aço latonadas normalmente empregadas na indústria de pneumáticos, cujo fornecedor não será indicado por questões de confidencialidade, com conteúdo de cobre variando de 64,0 e 68,2%, obtidas pelo processo de trefilação, eletrodeposição de zinco e cobre, difusão térmica e nova trefilação para a redução ao diâmetro desejado.

Para o estudo da interface borracha-metal foram empregados compostos de borracha com ingredientes formulados adequadamente para este emprego e que estão apresentados na Tabela 4.1. Como variáveis no composto, foram estudados os efeitos dos ingredientes promotores de adesão cobalto e sistema HMMM e Resorcinol. Os compostos foram denominados pelas letras A, B, C e D e são representativos de uma versão base (sem aditivos de adesão), com Cobalto, com sistema HMMM e Resorcinol e, com cobalto e sistema HMMM e Resorcinol respectivamente.

Estes quatro compostos apresentados foram empregados no delineamento dos experimentos, juntamente com as cordas metálicas de aço latonadas com 64 e 68,2% de cobre, denominados “Baixo Cobre” e “Alto Cobre”, respectivamente. Por razões de confidencialidade, as formulações utilizadas neste trabalho não são empregadas pela Pirelli Pneus S.A. em seus compostos de adesão borracha-metal. Porém, os resultados obtidos com estas formulações, certamente ajudarão a compreender os mecanismos físico-químicos que regem a formação da interface de adesão e a sua susceptibilidade à degradação em função variação dos ingredientes promotores de adesão acrescidos nas formulações, permitindo extrapolar estes resultados para os compostos utilizados na produção de pneus.

Tabela 4.1 – Formulação de compostos de borracha para adesão borracha-metal utilizando as variáveis Cobalto e HMMM e Resorcinol.

Formulação	Composto A		Composto B		Composto C		Composto D	
	phr ¹	%	phr	%	phr	%	phr	%
Borr. Natural STR-20 ²	100	55,32	100	55,11	100	53,12	100	52,92
Negro de Fumo N-326 ³	45	24,89	45	24,80	45	23,90	45	23,82
Sílica precipitada ⁴	15	8,30	15	8,27	15	7,97	15	7,94
Óleo Aromático ⁵	3	1,66	3	1,65	3	1,59	3	1,59
ZnO ⁶	8	4,43	8	4,41	8	4,25	8	4,23
Ácido Esteárico ⁷	0,5	0,28	0,5	0,28	0,5	0,27	0,5	0,26
6PPD ⁸	2	1,11	2	1,10	2	1,06	2	1,06
Manobond 680® ⁹	-	-	0,7	0,39	-	-	0,7	0,37
HMMM ¹⁰	-	-	-	-	5	2,66	5	2,65
Resorcinol ¹¹	-	-	-	-	2,5	1,33	2,5	1,32
DCBS ¹²	1	0,55	1	0,55	1	0,53	1	0,53
Enxofre Insolúvel ¹³	6,5	3,46	6,5	3,44	6,5	3,32	6,5	3,31
Total	180,75	100	181,45	100	188,25	100	188,95	100

¹ phr – por cem partes de borracha; ² STR - “Standard Tahiti Rubber”, fornecedor Thaitech Rubber, viscosidade ML(1+4) 100°C = 80+/- 7 (ISO 289), .P0 = 40 +/- 3 e PRI = 60% mínimo (conforme ISO 2007; ³ fornecedor Columbia; ⁴ Sílica 175, fornecedor Degussa; ⁵ fornecedor Ipiranga; ⁶ processo indireto, fornecedor Votorantim; ⁷ fornecedor Braido; ⁸ 6PPD - N-(1,3-dimetilbutil) N'-penil- -p-fenilenodiamina (anti-oxidante), fornecedor Chemtura Corporation, ponto de fusão inicial 45 °C min e ponto de fusão máximo 51 °C max (conforme ASTM D1519); ⁹ boroacilato de cobalto, fornecedor OMG, 22,5% de cobalto; ¹⁰ HMMM – hexametoximetilmelamina (65% ativo), Cyrex 964, fornecedor Cytec; ¹¹ fornecedor Indspec Chemical Corporation, ponto de fusão inicial 108 °C min e ponto de fusão máximo 112 °C max (conforme ASTM D1519); ¹² DCBS - N,N-diciclohexil-2-benzotiazolasulfenamida, fornecedor Bann Química; ¹³ Crystex HS OT 20® – 20% de óleo (80% ativo), fornecedor Flexsys.

4.1 DELINEAMENTO DO EXPERIMENTO

Neste trabalho foram avaliadas a influência de cada variável na adesão borracha-metal, bem como as interações entre estas variáveis conforme a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Matriz de variáveis e níveis do experimento.

Variáveis	Níveis	
Cobalto (phr)	Alto (0,7)	Baixo (0)
HMMM e Resorcinol (phr)	Alto (5 e 2,5)	Baixo (0)
Corda metálica latonada (%)	Alto cobre (68,2)	Baixo cobre (64,0)
Temperatura de Vulcanização (°C)	Alto (170)	Baixo (150)

Esta matriz resultou num delineamento com 16 experimentos ($2^1 \times 2^1 \times 2^1 \times 2^1 = 2^4$) para a versão sem envelhecimento (Original), 16 com envelhecimento térmico em Estufa (120 horas, 100 °C), 16 com envelhecimento em vapor na Auto Clave (16 horas, 120 °C, 1 atm) e outras 16 para a condição de envelhecimento em umidade na Câmara Climática (14 dias, 65 °C e 90% de umidade relativa), conforme a Tabela 4.3. Para avaliar a significância do efeito de cada fator (eliminando o erro experimental) foi necessário replicar o experimento (técnica ANOVA), resultando em 64 + 64 experimentos. Para facilitar a execução do trabalho, a combinação entre as variáveis relativas aos compostos (Cobalto, HMMM e Resorcinol) juntamente com todos os outros ingredientes que compõem as formulações, foram identificadas pelas letras A até D, e foram demonstradas na Tabela 4.3. As condições de envelhecimento empregadas neste trabalho estão em acordo com a ASTM D2229 e representam pontos determinados pela Pirelli Pneus S.A. na vida de um pneumático, para um tipo de emprego e ambiente, e que por questão de confidencialidade não serão discutidas neste trabalho.

Tabela 4.3 – Experimentos para cada condição de envelhecimento e para réplica.

Experimento	Composto	Cobalto (phr)	HMMM e Resorcinol (phr)	Corda (%)	Temperatura (°C)
1	D	0,7	5 e 2,5	Alto Cobre	150
2	D	0,7	5 e 2,5	Alto Cobre	170
3	D	0,7	5 e 2,5	Baixo Cobre	150
4	D	0,7	5 e 2,5	Baixo Cobre	170
5	B	0,7	0	Alto Cobre	150
6	B	0,7	0	Alto Cobre	170
7	B	0,7	0	Baixo Cobre	150
8	B	0,7	0	Baixo Cobre	170
9	C	0	5 e 2,5	Alto Cobre	150
10	C	0	5 e 2,5	Alto Cobre	170
11	C	0	5 e 2,5	Baixo Cobre	150
12	C	0	5 e 2,5	Baixo Cobre	170
13	A	0	0	Alto Cobre	150
14	A	0	0	Alto Cobre	170
15	A	0	0	Baixo Cobre	150
16	A	0	0	Baixo Cobre	170

4.2 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS

Os compostos foram confeccionados em equipamentos apropriados na Pirelli Pneus S.A. Foi utilizado um misturador interno de laboratório tipo Banbury®, modelo Lab Mix 1600, fabricante Copé, com capacidade de 1,6 litros, rotores tipo tangenciais, com 2 pás, velocidade variável, sistema de termo-regulagem para a caixa, rotor e porta de descarga, e gerenciamento do ciclo de mistura e da pressão do pistão por Controlador Lógico Programável (PLC).

Antes de iniciar cada ciclo de mistura, a temperatura interna da câmara estava entre 50 e 55 °C. Os ingredientes de cada formulação, devidamente pesados, foram misturados em ordem apropriada em duas fases distintas, conforme a Tabela 4.4. Na Fase 1, todos os ingredientes, à exceção daqueles que promovem a reticulação (DCBS, Enxofre Insolúvel e HMMM), foram introduzidos segundo o ciclo apresentado na Tabela 4.5.

Tabela 4.4 – Distribuição e peso de todos os ingredientes do composto.

Fase 1				
Formulação	Peso dos Ingredientes (g)			
	Composto A	Composto B	Composto C	Composto D
Borr. Natural STR-20	764,07	761,47	753,98	751,45
Negro de Fumo N-326	343,83	342,66	339,29	338,15
Sílica precipitada	114,61	114,22	113,10	112,72
Óleo Aromático	22,92	22,84	22,62	22,54
ZnO	61,13	60,92	60,32	60,12
Ácido Esteárico	3,82	3,81	3,77	3,76
6PPD	15,28	15,23	15,08	15,03
Manobond 680®	-	5,33	-	5,26
Resorcinol	-	-	18,85	18,79
Peso Parcial	1325,66	1326,48	1327,01	1327,82
Fase 2 (Fase 1 + Ingredientes)				
HMMM	-	-	37,70	37,57
DCBS	7,64	7,61	7,54	7,51
Enxofre Insolúvel	49,66	49,50	49,01	48,84
Peso Total	1382,96	1383,59	1421,26	1421,74

Tabela 4.5 – Seqüência de mistura dos ingredientes para a Fase 1.

Operação	Duração da Operação (s)	Ciclo a partir de 0 (s)
Carregar Borracha Natural	15	15
Plastificar a Borracha	120	135
Carregar Ingredientes (Negro de Fumo, Sílica, Óleo, ZnO, Ácido Esteárico, Manobond e Resorcinol)	5	140
Misturar Borracha + Ingredientes	40	180
Subir e Abaixar o Pistão	10	190
Misturar por 110 s ou até 150 °C	variável	variável + 190

O ciclo de mistura para a Fase 1 em Banbury® de laboratório está indicado graficamente na Figura 4.1 e, pode ser considerado igual para os Compostos A, B, C e D. Assim que foram descarregados do Banbury®, os ingredientes incorporados na Fase 1 foram uniformizados em misturador aberto de laboratório, fabricante Copé, modelo MCL-S, com cilindros de 150 mm de diâmetro e 350 mm de comprimento, rotação dos cilindros de 23,5:33,3 rpm (dianteiro:traseiro), e resfriamento central dos cilindros com água industrial, trabalhando por aproximadamente dois minutos e recolhido na forma de manta.

Todos os ingredientes, à exceção do enxofre, do DCBS e do HMMM foram misturados na primeira fase (Fase 1) por aproximadamente 10 minutos, descarregados à temperatura de 150 °C e resfriados em água até a temperatura ambiente. Quando a temperatura da câmara interna do Banbury® medida pelo termopar após a descarga da Fase 1, chegou à temperatura entre 50 e 55 °C, adicionou-se aos ingredientes já misturados e uniformizados na Fase 1, os ingredientes restantes, compondo assim a Fase 2, que é a fase final de mistura. O ciclo de trabalho está representado na Tabela 4.6.

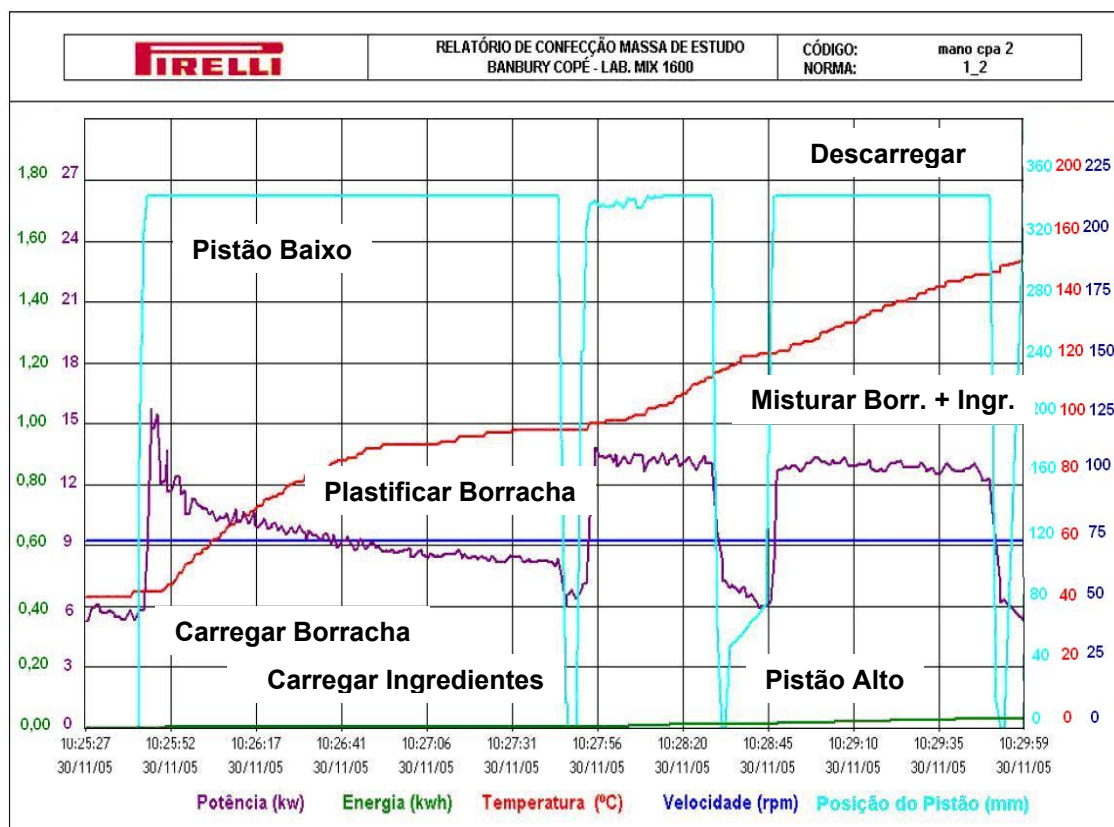


Figura 4.1 – Gráfico do ciclo de mistura em Banbury® para a Fase 1 dos Compostos A, B, C e D.

Tabela 4.6 – Ciclo de mistura para a Fase 2.

Operação	Duração (s)	Ciclo (s)
Carregar Fase 1 + Ingredientes Fase 2 (HMMM, DCBS e Enxofre Insolúvel)	10	10
Misturar por 80 s ou 100°C	variável	variável + 10

Na segunda fase de trabalho em Banbury® foram adicionados os demais ingredientes e, misturados por aproximadamente 5 minutos e descarregados a temperatura de 100 °C.

Os ciclos de mistura para a Fase 2 em Banbury® de laboratório estão indicados graficamente na Figura 4.2.

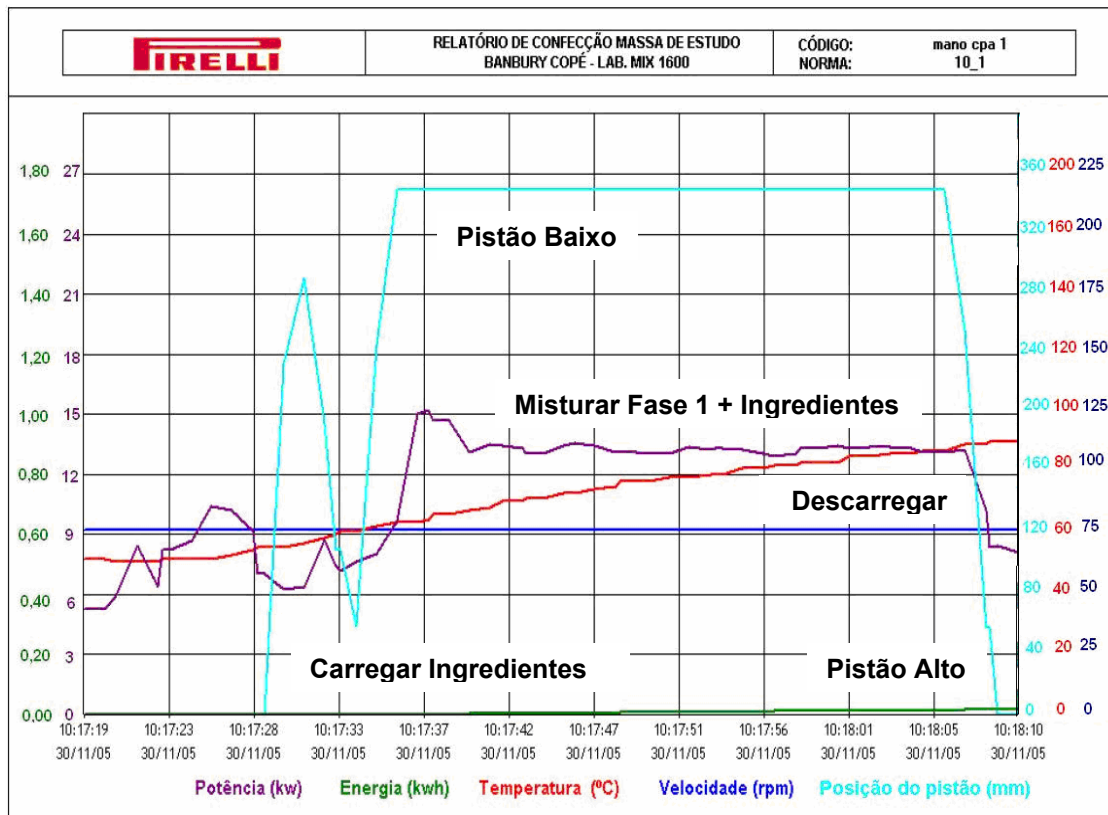


Figura 4.2 – Gráfico do ciclo de mistura em Banbury® para a Fase 2 dos Compostos A, B,C e D.

Após a descarga da Fase 2 do Banbury®, com temperatura máxima de 100 °C, para evitar a vulcanização precoce dos compostos, a carga misturada, que agora continha todos os ingredientes previstos na formulação, foi novamente uniformizada em misturador aberto por aproximadamente 6 minutos com temperatura em aproximada de 70 °C, complementando assim o trabalho de mistura e otimizando a distribuição dos ingredientes dentro da carga.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS COMPOSTOS

Para a caracterização das propriedades mecânicas em tração dos compostos foi utilizada a norma ASTM D412, método B, empregando

dinamômetro disponível no laboratório da Pirelli Pneus S.A., do fabricante Instron, modelo 4464, EUA, com a velocidade de subida da travessa de 500 mm/min à temperatura de ambiente (23 °C). O tempo utilizado para a vulcanização de cada composto foi determinado baseando-se no tempo para o qual se obtém o torque máximo (conforme ASTM D5289), para as temperaturas de 150 e 170 °C, através do Reômetro tipo MDR 2000 (MONSANTO, EUA), disponível na Pirelli Pneus S.A. Este método prevê as curvas características apresentadas na Figura 4.3. Para ambas temperaturas, por experiência Pirelli, foi acrescentado 10% ao tempo necessário para atingir o torque máximo no Reômetro, arredondando para o valor inteiro imediatamente superior, com o objetivo de se compensar a maior espessura do corpo de prova empregado no ensaio de tração, chegando próximo da mesma condição de torque máximo observada no controle reométrico.

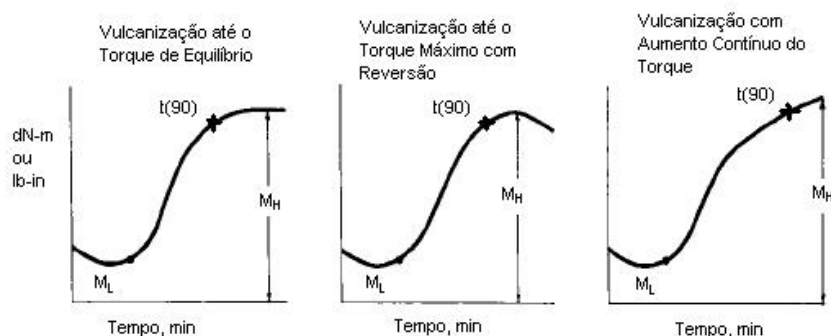


Figura 4.3 – Tipos de Curvas de Vulcanização [47].

Nas condições de tempo e temperatura definidas, foram determinadas a tensão à ruptura, o módulo a 50, 100 e 300% de deformação e o alongamento à ruptura para cada composto. A dureza foi determinada segundo o método ASTM D1415, expresso em IRHD (Grau Internacional de Dureza da Borracha), utilizando equipamento DURATRON 2000I, fabricante Monsanto, EUA. Como neste trabalho desejou-se avaliar a interface e a sua susceptibilidade à degradação em condições controladas de envelhecimento, corpos de prova empregados para determinação das características dos compostos, foram submetidos às mesmas condições de degradação escolhidas para avaliação da adesão borracha-metal.

4.4 AVALIAÇÃO DA DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS (DLC)

Para a análise da Densidade de Ligações Cruzadas (DLC) foi utilizado o método Pirelli descrito no ANEXO A. A metodologia empregada é adequada para análise de compostos de borracha natural, e prevê a correção pelo tipo e quantidade de negro de fumo, sendo quantificadas as ligações totais e as polissulfídricas. A diferença encontrada entre elas, indica a soma das ligações do tipo monossulfídricas e dissulfídricas. As amostras analisadas, foram extraídas diretamente dos corpos de prova empregados no ensaio de adesão, para as temperaturas de 150 e 170°C, sendo retiradas dos experimentos que utilizavam a corda “Baixo Cobre”, simplesmente por questão de standardização. A escolha da corda não deve interferir no resultados desta análise, porque é função somente das propriedades do composto e da temperatura.

4.5 METODOLOGIA EMPREGADA PARA A DEFINIÇÃO DOS TEMPOS DE VULCANIZAÇÃO PARA O ENSAIO DE ADESÃO BORRACHA-METAL CONFORME ASTM D2229

A metodologia e os equipamentos empregados para a definição dos tempos de vulcanização e o ensaio para avaliação da adesão borracha-metal foram executados na Pirelli Pneus S.A. A adesão entre os compostos de borracha e as cordas metálicas latonadas com Alto e Baixo Cobre, foram avaliadas segundo a ASTM D2229, vulcanizadas em duas temperaturas distintas: 150 °C e 170 °C, sendo medida a carga de extração das cordas metálicas (expresso em N) do colchão de borracha as quais estas foram envolvidas. Também foi julgado o nível de cobertura do composto remanescente na superfície dos corpos de prova já extraídos do bloco de borracha para cada condição de avaliação, ou seja, Original, envelhecidas termicamente em Estufa, em vapor na Auto Clave e sob umidade na Câmara

Climática. Caso a resistência da interface seja superior a própria resistência à laceração do composto, será observado que o corpo de prova permanece totalmente recoberto pelo composto após a sua extração do bloco de borracha. Caso a interface tenha uma resistência inferior, espera-se observar o corpo de prova com áreas sem cobertura de borracha, possibilitando a visualização da corda metálica. Segundo esta concepção, o nível de cobertura para cada corpo de prova pode variar de 0, 25, 50, 75 e 100% comparativamente a um padrão visual pré-estabelecido. Vale ressaltar que, os valores de Carga e Aparência (Cobertura), são equivalentes a média dos valores obtidos individualmente para cada corpo de prova e que, previamente a este cálculo, foi realizada a análise das variâncias entre o experimento ensaiado e a sua replicação, sendo que eventualmente e quando estatisticamente possível, foram excluídos valores com o objetivo de equalizar estas variâncias. Mesmo assim, em alguns casos, as variâncias entre estes grupos foram diferentes, provocadas, provavelmente, por erros oriundos do processo de medição do ensaio.

O tempo de vulcanização dos corpos de prova foi definido em função de cada composto e da temperatura de vulcanização. Aqui, se objetivou atingir o torque máximo para todas as versões. Como neste caso, o corpo de prova é formado a partir de um paralelepípedo de massa de grandes dimensões 12,5 x 12,5 x 200 mm (altura x largura x comprimento), optou-se por fazer um levantamento térmico diretamente do molde aquecido pela prensa de vulcanização para as temperaturas de 150 e 170 °C com pressão de fechamento não inferior a 35 bar, com a inserção de termopares em algumas das posições disponíveis para o alojamento das cordas metálicas no molde a serem avaliadas. Desta forma, foi possível saber exatamente o perfil térmico que chegaria as cordas metálicas de aço latonadas para cada temperatura de vulcanização, a montagem executada com a posição dos termopares podem ser observadas na Figura 4.4.

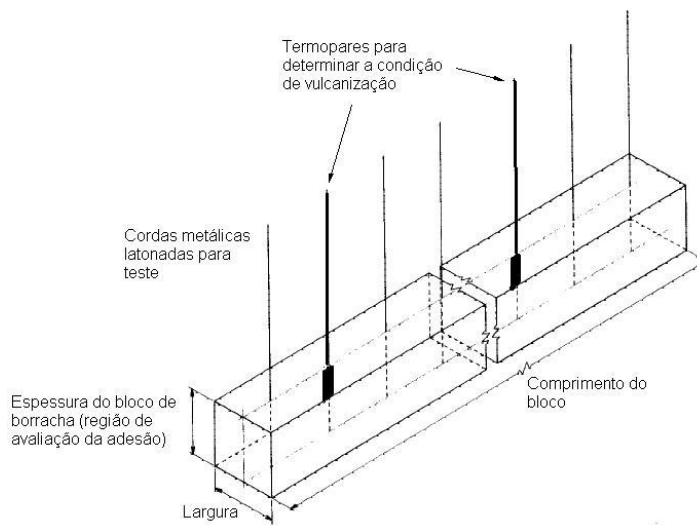


Figura 4.4 – Termopares para levantamento do perfil térmico.

O resultado deste levantamento térmico nas posições de inserção dos termopares, para a temperatura de vulcanização de interesse ajustada aos platôs da prensa de vulcanização, pode ser visualizado na Figura 4.5. Para chegar à temperatura desejada de vulcanização são necessários de 9 a 10 minutos partindo da temperatura ambiente com o molde frio.

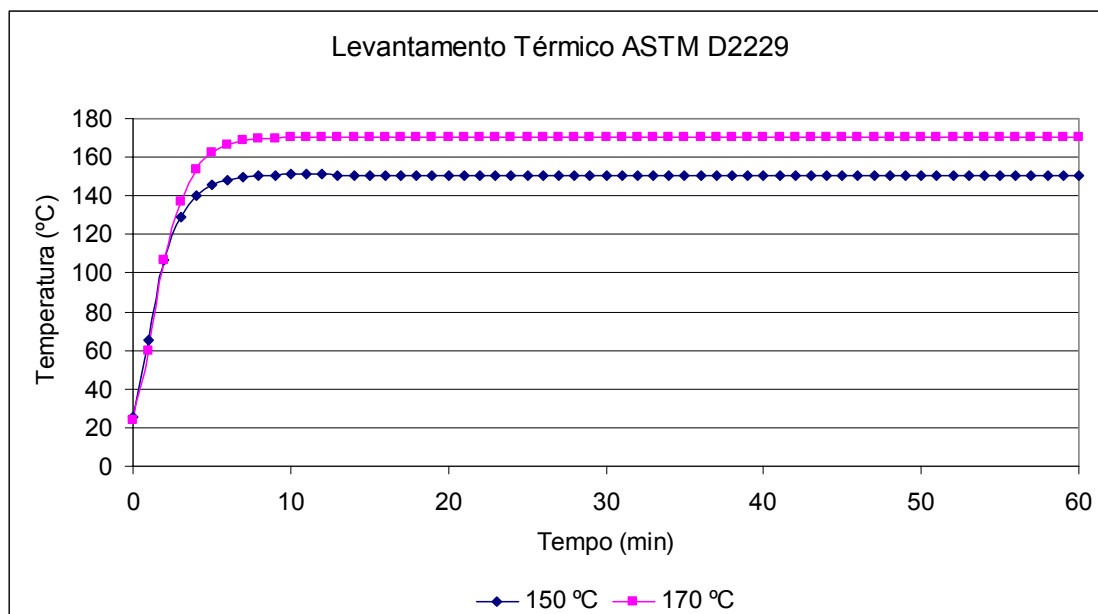


Figura 4.5 – Gráfico do levantamento térmico para as temperaturas de 150 °C e 170 °C empregando o estampo ASTM D2229.

Utilizando um reômetro modelo RPA 2000 (Analisador de Processabilidade de Borracha), fabricante ALPHA TECHNOLOGIES, EUA, disponível na Pirelli Pneus S.A., e aplicando uma frequência à câmara de 1,667 Hz e deformação de 7,11%, inseriram-se os dados obtidos no levantamento térmico ajustando o perfil de aquecimento da câmara do reômetro àquele real obtido na prensa de vulcanização, simulando, desta forma, o perfil térmico e medindo, simultaneamente, o grau de vulcanização para cada um dos compostos nesta condição. Assim, o tempo necessário para atingir o Torque Máximo (M_H) para cada temperatura e composto pode ser visualizado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Definição do tempo de vulcanização para cada composto para vulcanização conforme ASTM D2229.

Composto A				
	Temperatura = 150 °C		Temperatura = 170 °C	
	Tempo (min)	Torque (dNm)	Tempo (min)	Torque (dNm)
Torque mínimo (ML)	4,69	3,97	4,13	3,43
t(10)	7,63	5,97	5,65	5,01
t(50)	15,11	13,92	7,86	11,32
t(90)	32,74	21,89	11,33	17,63
Torque máximo (MH)	57,37	23,84	15,14	19,20
ASTM D2229	57,37 ~ 58 minutos		15,14 ~ 16 minutos	
Composto B (Cobalto)				
	Temperatura = 150 °C		Temperatura = 170 °C	
	Tempo (min)	Torque (dNm)	Tempo (min)	Torque (dNm)
Torque mínimo (ML)	3,74	3,68	1,78	2,93
t(10)	7,66	5,87	3,04	4,58
t(50)	12,31	14,76	7,14	11,44
t(90)	24,89	23,65	10,16	18,28
Torque máximo (MH)	46,31	25,87	13,58	19,96
ASTM D2229	46,31 ~ 47 minutos		13,58 ~ 14 minutos	
Composto C (HMMM e Resorcinol)				
	Temperatura = 150 °C		Temperatura = 170 °C	
	Tempo (min)	Torque (dNm)	Tempo (min)	Torque (dNm)
Torque mínimo (ML)	1,68	3,455	4,09	3,67
t(10)	6,81	6,17	5,46	5,98
t(50)	16,01	17,18	8,40	15,24
t(90)	37,32	28,19	12,84	24,50
Torque máximo (MH)	71,24	30,91	18,54	26,82
ASTM D2229	71,24 ~ 72 minutos		18,54 ~ 19 minutos	
Composto D (Cobalto, HMMM e Resorcinol)				
	Temperatura = 150 °C		Temperatura = 170 °C	
	Tempo (min)	Torque (dNm)	Tempo (min)	Torque (dNm)
Torque mínimo (ML)	3,57	3,305	3,99	3,32
t(10)	7,02	6,62	5,56	6,00
t(50)	13,87	19,90	7,77	16,76
t(90)	29,45	33,18	11,36	27,50
Torque máximo (MH)	58,31	36,44	16,31	30,18
ASTM D2229	58,31 ~ 59 minutos		16,31 ~ 17 minutos	

4.6 ANÁLISE DE MEV PARA CORDAS METÁLICAS LATONADAS E PARA OS CORPOS DE PROVA DE ADESÃO

Para análise de MEV foi utilizado um microscópio eletrônico do fabricante LEO, modelo STEREOSCAN 440, com filamento de tungstênio. Para a micro-análise por EDX, foi utilizado um detector EDS, fabricante OXFORD, modelo LINK eXLII. Este equipamento pertence ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), instalado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Tanto para a microscopia quanto para a micro-análise a distância de trabalho utilizada foi de 25 mm, a magnificação de 500x para a aquisição de imagens com vistas panorâmicas e a tensão aplicada ao filamento de tungstênio para a geração de elétrons foi de 20 kV (ou 20 keV). Com esta tensão, a interação do feixe de elétrons com a amostra chegou a aproximadamente 1,2 μm da superfície para dentro da amostra, considerando-se a incidência sobre uma superfície plana e a densidade do aço. Para a microscopia, foram utilizados detectores de Elétrons Secundários, que permite analisar a topografia com ótima percepção de profundidade, e de Elétrons Retro-Espalhados que interagem fortemente com a amostra, permitindo análise da composição química. A dimensão da área retangular normalmente analisada para a micro-análise nas amostras foi de aproximadamente 400 μm de comprimento x 180 μm de largura, a mesma área utilizada para a análise da corda metálica de aço latonada foi utilizada para a análise dos corpos de prova para adesão. Condições específicas foram identificadas individualmente nas imagens.

Para estudar a interface formada entre a borracha e a corda metálica latonada, foram utilizados corpos de prova de adesão vulcanizados e não tracionados. O composto de borracha que as envolvia foi removido química e mecanicamente por sucessivas passagens em solvente orto-diclorobenzeno e remoção do excesso de borracha manualmente em papel toalha. Após a secagem e limpeza, a superfície das cordas metálicas sem o composto de borracha, ficou exposta, permitindo avaliar a estrutura formada na interface por

MEV e micro-análise das regiões. Não foram considerados os resultados de alguns elementos, como o Al, Si, Ca e Mg, por apresentarem quantidades não significativas ou por se tratar de possíveis contaminações.

4.7 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE POR XPS

Para a análise de XPS foi empregado o espectromicroscópio de superfícies Kratos XSAM HS, disponível no CCDM da UFSCar. A análise foi realizada em ambiente de ultra-alto vácuo, empregando-se a radiação $K\alpha$ do alumínio como fonte excitadora, com energia de 1486,6 eV e potência de 65 W, dada pela voltagem de 13 kV e emissão de 5 mA. Como referência de energia de ligação foi utilizado o valor 284,8 eV para a linha fotoelétrica C 1s associada a C-C e/ou C-H. O ajuste dos picos foi realizado empregando-se o programa fornecido pelo fabricante do equipamento, com curvas gaussianas e mistas gaussianas-lorentzianas, subtração de background pelo método de Shirley e a rotina de mínimos quadrados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AVALIAÇÃO DAS CORDAS METÁLICAS

Estão compilados na Tabela 5.1, os resultados da análise das cordas denominadas aqui como “Baixo Cobre” e “Alto Cobre” empregadas neste estudo.

Tabela 5.1– Resultado de análise das cordas metálicas de aço latonadas.

Característica	Baixo Cobre	Alto Cobre
Diâmetro (mm)	0,58	0,60
Quantidade de filamentos (n)	2	2
Passo entre filamentos (mm)	14	14
Densidade linear (g/m)	1,13	1,16
Resistência à Ruptura (N)	411	436
Percentual de Cobre (%)	64,0	68,2
Percentual de Zinco (%)	36,0	31,8
Peso depositado do latão (g/kg)	3,44	3,51
Espessura do latão (μm)	0,243	0,247

Foi verificada que a corda Baixo Cobre tem resistência ligeiramente inferior à corda Alto Cobre motivada, basicamente, pela diferença de diâmetro. Esta mesma corda apresentou espessura de latão depositada inferior a Alto Cobre, em função do menor peso depositado.

5.2 ANÁLISE DE MEV PARA AS CORDAS METÁLICAS LATONADAS

Para a microscopia das cordas foi utilizado o detector de elétrons secundários. A dimensão da área retangular utilizada para a micro-análise está representada nas Figura 5.1 e Figura 5.2.

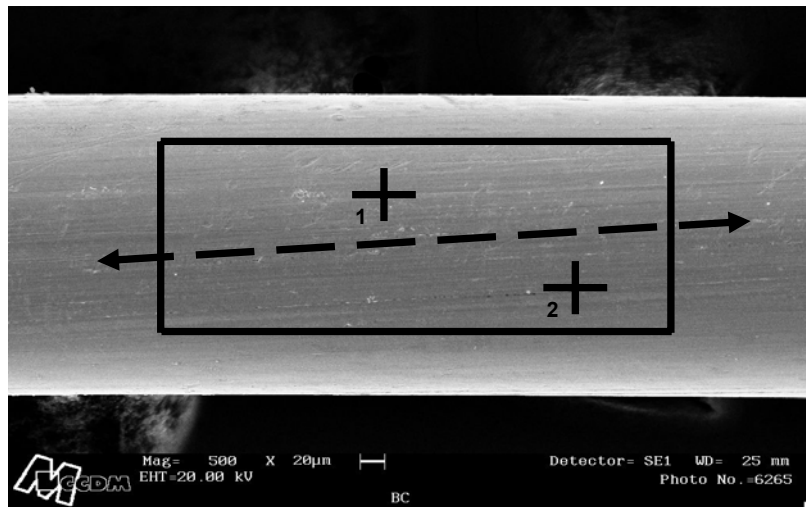


Figura 5.1 – MEV para a corda “Baixo Cobre”.

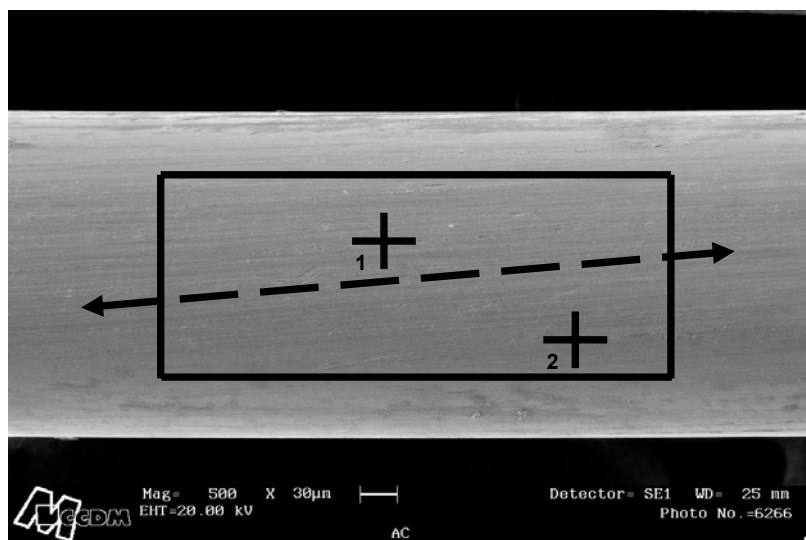


Figura 5.2 – MEV para a corda “Alto Cobre”.

Foram observadas na Figura 5.1 e Figura 5.2, linhas longitudinais no fio de aço latonado provocadas pelas sucessivas passagens através das feiras para a redução do diâmetro durante o processo de trefilação. O latão funciona como um lubrificante durante as sucessiva reduções de diâmetro, por ser mais tenaz que o aço, gerando menos calor e modificando a morfologia da estrutura formada na superfície da corda.

Na Figura 5.3 foram compilados os resultados da micro-análise por EDX para as cordas Baixo Cobre e Alto Cobre em duas regiões distintas para uma

área aproximada àquela indicada nas Figura 5.1 e Figura 5.2 e, ainda, em dois pontos aleatórios inclusos na segunda área analisada. Como foi observado por Waddel *et al* [34] e Yamaushi *et al* [15], não existiu uma grande diferença no resultado da micro-análise considerando a proporção encontrada entre os elementos Cu/Zn, para um mesmo tipo de corda, independente do ponto ou da região analisada, corroborando com a teoria de que a razão entre estes elementos na camada de latão permanece, praticamente, constante durante o processo de eletrodeposição, posterior difusão e trefilação. Porém, ao analisarmos a variação entre o Cu+Zn em relação ao Fe, foi verificada uma grande amplitude de resultados, com regiões em que a concentração de Cu e Zn é abundante e outras em que estes elementos estão praticamente ausentes. Este, segundo Waddel *et al* [34], pode ser o motivo pelo qual a adesão entre a borracha e a corda metálica latonada pode falhar em condições de uso do pneumático.

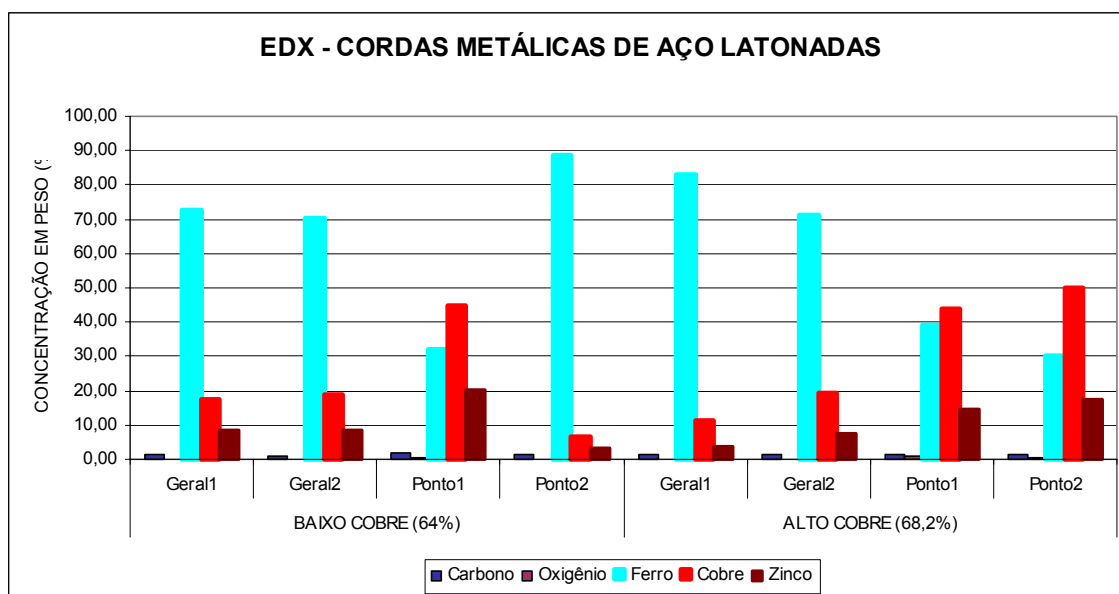


Figura 5.3 – Resultados de EDX para as cordas metálicas latonadas.

5.3 ANÁLISE DOS COMPOSTOS

As propriedades mecânicas para cada composto foram determinadas baseando-se no tempo de vulcanização para obtenção do torque máximo no reômetro, como está apresentado na Tabela 5.2. A cinética de vulcanização pode ser observada nas Figura 5.4 e Figura 5.5.

Tabela 5.2 – Propriedades do reômetro MDR para os compostos nas temperaturas de 150 e 170 °C utilizados para definir o tempo de vulcanização para o ensaio de tração.

Composto A				
	Temperatura = 150 °C		Temperatura = 170 °C	
	Tempo (min)	Torque (dNm)	Tempo (min)	Torque (dNm)
Torque mínimo (ML)	0,03	2,00	0,27	3,59
t(10)	0,05	4,10	0,69	5,27
t(50)	9,05	12,30	2,16	11,99
t(90)	26,60	20,60	5,12	18,70
Torque máximo (MH)	53,70	22,70	9,15	20,38
Ensaio de tração	53,70 + 10% ~ 60 minutos		9,15 + 10% ~ 11 minutos	
Composto B (Cobalto)				
	Temperatura = 150 °C		Temperatura = 170 °C	
	Tempo (min)	Torque (dNm)	Tempo (min)	Torque (dNm)
Torque mínimo (ML)	0,43	3,50	0,26	3,32
t(10)	2,61	5,60	0,71	5,24
t(50)	7,21	13,80	1,69	12,91
t(90)	19,06	22,00	4,12	20,59
Torque máximo (MH)	41,87	24,10	7,97	22,51
Ensaio de tração	41,87 + 10% ~ 47 minutos		7,97 + 10% ~ 9 minutos	
Composto C (HMMM e Resorcinol)				
	Temperatura = 150 °C		Temperatura = 170 °C	
	Tempo (min)	Torque (dNm)	Tempo (min)	Torque (dNm)
Torque mínimo (ML)	0,43	3,8	0,07	3,50
t(10)	2,19	6,50	0,66	6,10
t(50)	11,13	17,30	2,52	16,60
t(90)	32,54	28,10	6,52	27,00
Torque máximo (MH)	70,26	30,80	12,29	29,60
Ensaio de tração	70,26 + 10% ~ 78 minutos		12,29 + 1 % ~ 14 minutos	
Composto D (Cobalto, HMMM e Resorcinol)				
	Temperatura = 150 °C		Temperatura = 170 °C	
	Tempo (min)	Torque (dNm)	Tempo (min)	Torque (dNm)
Torque mínimo (ML)	0,38	3,5	0,24	3,23
t(10)	2,22	6,60	0,70	6,22
t(50)	8,82	19,20	2,02	18,18
t(90)	23,38	31,70	5,03	30,14
Torque máximo (MH)	54,90	34,80	9,97	33,13
Ensaio de tração	54,90 + 10% ~ 61 minutos		9,97 + 10% ~ 11 minutos	

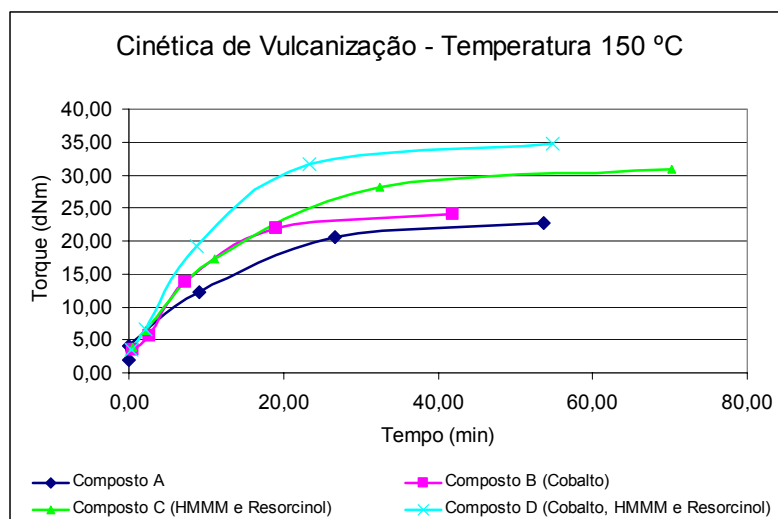


Figura 5.4 – Cinética de vulcanização para os Compostos A, B, C e D a 150 °C.

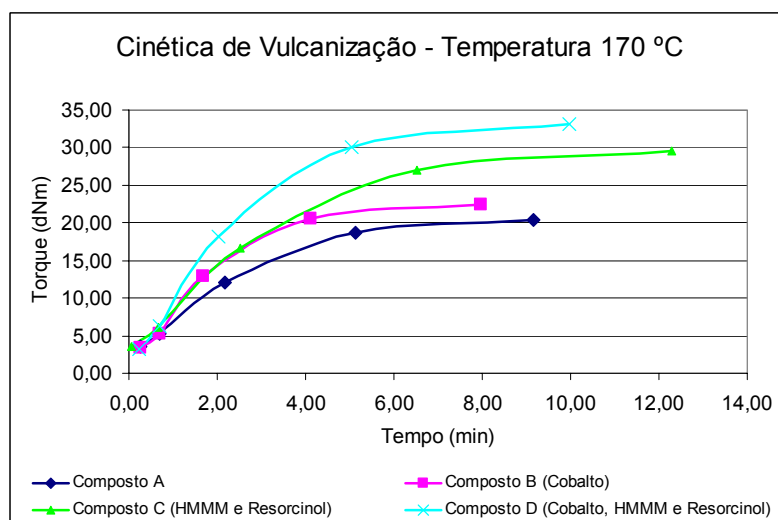


Figura 5.5 – Cinética de vulcanização para os Compostos A, B, C e D a 170 °C.

Apesar da formulação de base dos Compostos A, B, C e D serem as mesmas, observou-se claramente o efeito pronunciado dos elementos Cobalto e HMMM+Resorcinol na cinética de vulcanização. O Cobalto, interagiu fortemente com o sistema de vulcanização, favorecendo o consumo de enxofre, fazendo com que o composto vulcanizasse mais rápido e tivesse maior módulo em função da elevação do valor de torque resultante em M_H . O emprego de HMMM e Resorcinol tem, como característica, formar um platô na região próxima ao M_H , fazendo com que os compostos que levaram estes ingredientes em suas formulações apresentassem os tempos mais longos para

alcançarem o Torque Máximo. Outra característica importante deste sistema é aumentar a quantidade de ligações, que consequentemente elevaram o módulo. Desta forma, o Composto D apresentou o maior valor de M_H , porque combinou o efeito do Cobalto e do sistema HMMM e Resorcinol nesta propriedade. Obviamente, a temperatura de vulcanização influenciou fortemente o resultado, já que o tempo necessário para atingir o Torque Máximo a 170 °C foi reduzido a menos da metade quando comparado à temperatura de 150 °C, mas além disso, de alguma forma, interferiu também na formação e no tipo das ligações cruzadas, já que o M_H final também foi inferior.

Estão apresentadas nas Figura 5.6 à Figura 5.12, as propriedades dos compostos nas condições de envelhecimento realizadas, onde pode ser verificado o grau de degradação para cada formulação.

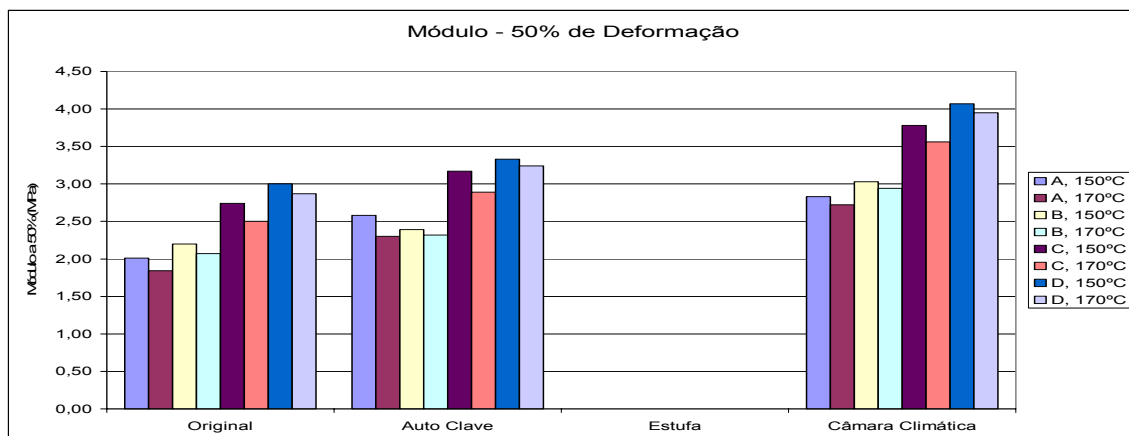


Figura 5.6 – Tensão a 50% de deformação.

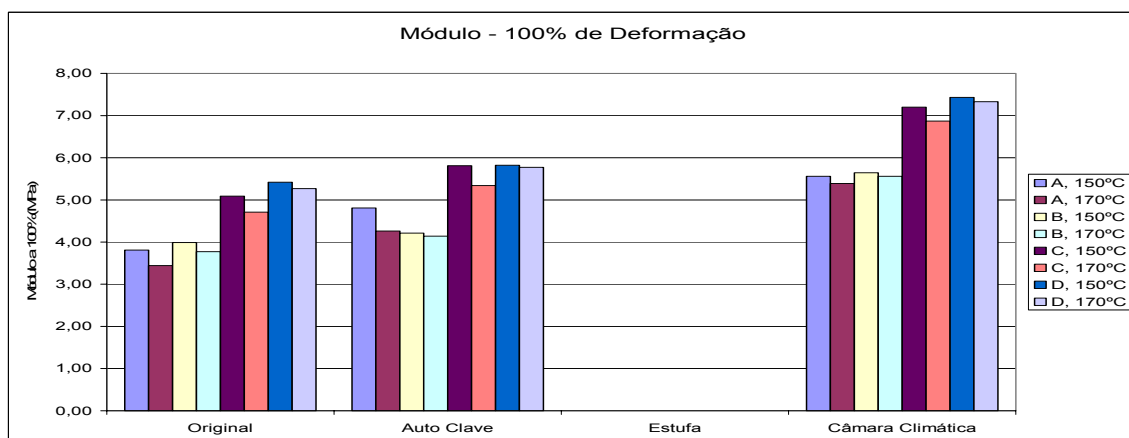


Figura 5.7 – Tensão a 100% de deformação.

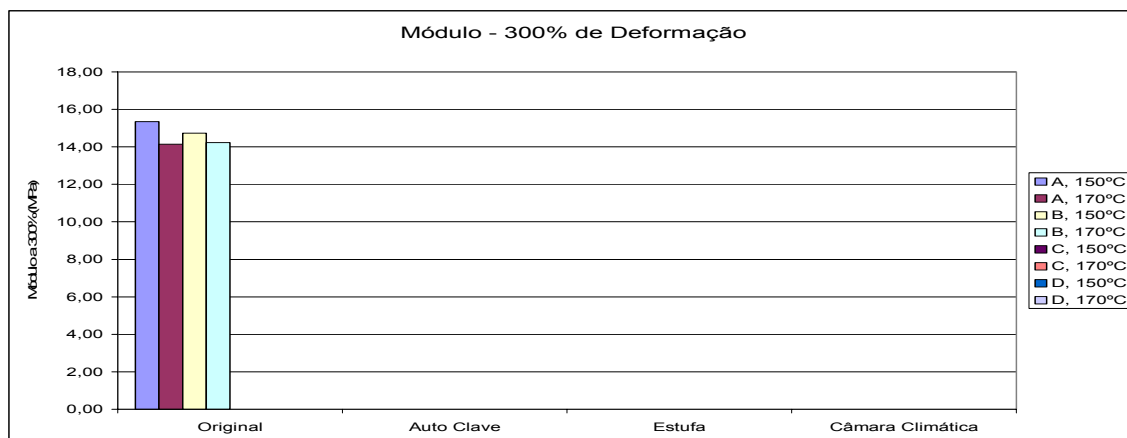


Figura 5.8 – Tensão a 300% de deformação.

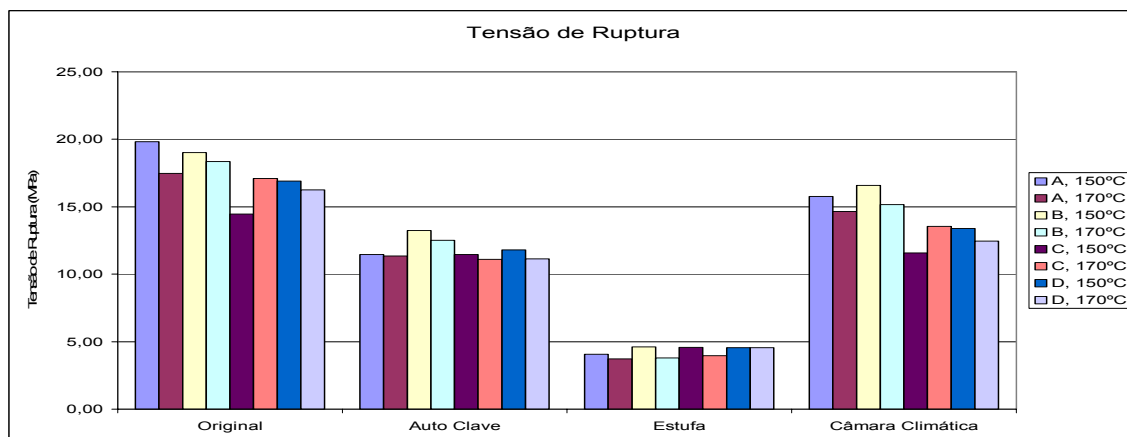


Figura 5.9 – Tensão de ruptura.

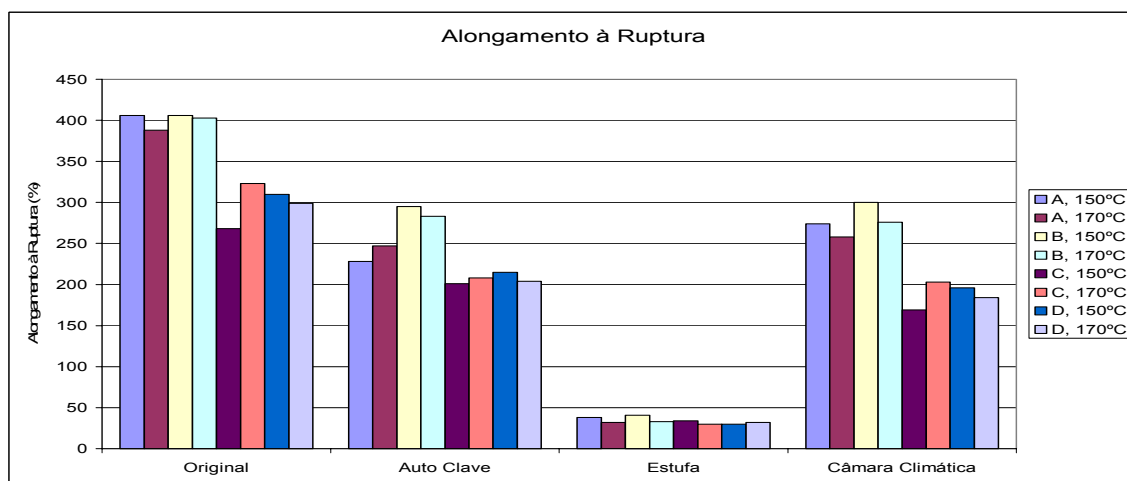


Figura 5.10 – Alongamento à ruptura.

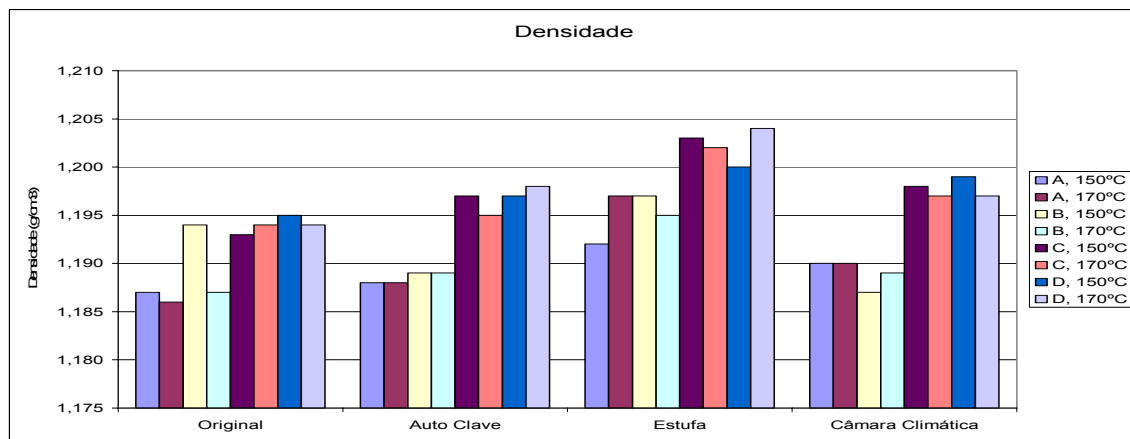


Figura 5.11 – Densidade.

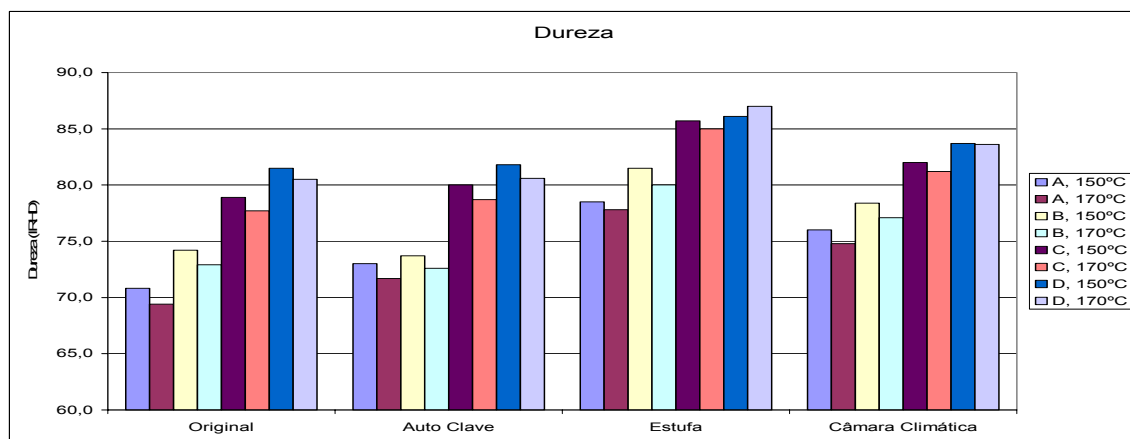


Figura 5.12 – Dureza.

Os resultados do Módulo a 50% e 100% de deformação para a condição não envelhecida (Original), conforme Figura 5.6 e Figura 5.7, estão em linha com aqueles apresentados no ensaio reométrico conforme a Tabela 5.2. O maior valor de M_H encontrado nos Compostos C e D refletiram-se no módulo (a 50% e 100% de deformação) em função da rede de ligações paralelas formadas pelo HMMM e Resorcinol que reduziu a liberdade de movimentação das cadeias da borracha. Esta redução de mobilidade, em condições limites, fez com que o Alongamento à Ruptura e a Tensão de Ruptura dos compostos fossem reduzidos quando comparados às versões A e B. Outro aspecto oriundo deste fenômeno, foi o aumento na Densidade e Dureza.

A maior temperatura de vulcanização, de modo geral, ocasionou a perda de propriedades do composto, resultando em menor módulo, menor resistência

(Tensão) e deformação (Alongamento) à ruptura. Para a Densidade e Dureza este efeito não foi linear.

Comparando-se as propriedades da condição Original com as envelhecidas, verificou-se, em todos os compostos e temperaturas de vulcanização, que há uma perda das propriedades em maior ou menor grau. Esta perda pode ser associada ao aumento da rigidez do material que se torna menos elástico, aumentando notadamente o módulo (50 e 100% de deformação), reduzindo o Alongamento e a Tensão de Ruptura dos compostos e aumentando a Densidade e a Dureza. De todas as condições de envelhecimento, aquela em Estufa foi a mais agressiva para o composto, levando a forte degradação das propriedades, ocasionando a perda acentuada da Tensão e do Alongamento à Ruptura em todas as versões.

Os compostos vulcanizados foram caracterizados, também, em relação à densidade de ligações cruzadas, (DLC) conforme a Tabela 5.3, sendo quantificadas as ligações totais e as polissulfídricas.

Analisando-se somente os resultados na condição Original, percebeu-se, claramente, o efeito do HMMM e do Resorcinol na quantidade de ligações cruzadas. Como estes elementos combinados formam resina, o resultado final é um aumento da quantidade total de ligações, elevando o Módulo a 50, 100 e 300% de deformação, a Densidade, a Dureza e reduzindo a Tensão e o Alongamento à Ruptura (conforme Figura 5.6 a Figura 5.12).

De forma geral, a maior temperatura de vulcanização (170 °C) levou a uma redução na quantidade total de DLC e na quantidade de ligações do tipo polissulfídricas (Poli %). Aqui, ficou evidente que, apesar dos compostos serem vulcanizados de forma a atingirem o mesmo grau de vulcanização (Torque Máximo M_H), por alguma razão, houve a formação de ligações diferentes para a temperatura de 150 °C e 170 °C, prejudicando as propriedades finais do composto.

Tabela 5.3 – Análise da quantidade de ligações Totais (mol g / mol g de borracha $\times 10^{-5}$) e Poli (polissulfídricas). As ligações dissulfídricas e monossulfídricas podem ser calculadas pela diferença da quantidade de polissulfídricas (%).

Composto D (Cobalto, HMMM e Resorcinol)		Original		Estufa		Câmara		Auto Clave	
		Total	Poli (%)	Total	Poli (%)	Total	Poli (%)	Total	Poli (%)
Experimento	3 (150 °C)	5,0	74,2	6,0	55,7	7,5	67,0	5,7	51,0
	4 (170 °C)	4,8	64,0	6,1	46,9	6,5	54,7	5,1	43,5
Composto C (HMMM e Resorcinol)		Original		Estufa		Câmara		Auto Clave	
		Total	Poli (%)	Total	Poli (%)	Total	Poli (%)	Total	Poli (%)
Experimento	11 (150 °C)	4,9	72,9	5,6	45,1	7,2	62,8	5,5	52,9
	12 (170 °C)	4,6	70,1	7,7	45,9	7,0	58,8	5,6	49,8
Composto B (Cobalto)		Original		Estufa		Câmara		Auto Clave	
		Total	Poli (%)	Total	Poli (%)	Total	Poli (%)	Total	Poli (%)
Experimento	7 (150 °C)	3,9	79,1	4,4	59,3	5,9	72,5	4,0	57,0
	8 (170 °C)	3,5	72,5	4,4	51,1	5,2	64,3	3,9	50,1
Composto A		Original		Estufa		Câmara		Auto Clave	
		Total	Poli (%)	Total	Poli (%)	Total	Poli (%)	Total	Poli (%)
Experimento	15 (150 °C)	4,1	77,4	7,3	51,2	6,2	69,3	4,7	53,5
	16 (170 °C)	3,4	71,3	3,3	41,9	3,9	62,3	3,2	46,2

Em todas as condições de envelhecimento, houve uma tendência à degradação dos compostos, com o aumento na quantidade da DLC e redução das ligações do tipo polissulfídricas, sugerindo a formação de ligações do tipo dissulfídricas, monossulfídricas e cíclicas, ou ainda, parte do enxofre que passa a estar disponível no sistema pode se ligar ao cobre na superfície da corda aumentando a espessura da camada de Cu_xS .

Vale ressaltar o resultado obtido para o Experimento 16, que curiosamente e independente da condição de envelhecimento, não apresentou aumento na DLC. A razão deste resultado, pode estar ligada a uma temperatura bastante elevada de vulcanização que pode ter alterado o processo de formação das ligações cruzadas durante a vulcanização, levando a um aumento das ligações do tipo cíclicas. Outra possibilidade levantada, está relacionada ao fato de não dispor de outro agente que pudesse colaborar com a vulcanização, como o Cobalto e o HMMM e Resorcinol, não conseguindo

formar mais ligações, além daquelas já presentes no processo de vulcanização inicial do composto.

Os resultados para a condição envelhecida em Estufa foram interessantes. Comparadas às demais condições de envelhecimento não apresentou resultados tão distintos na análise de DLC que justificassem a completa perda de propriedades dos compostos. Desta forma, o resultado observado no composto pode estar relacionado a uma redução do tamanho da cadeia da borracha pelo ataque do oxigênio que levou a redução o peso molecular, já que o envelhecimento em Estufa foi aeróbico.

5.4 RESULTADOS DA ADESÃO BORRACHA-CORDA METÁLICA CONFORME ASTM D2229

Os resultados para Carga (N) e Aparência (%) das cordas metálicas latonadas extraídas dos blocos de borracha para cada um dos experimentos, estão descritas na Tabela 5.4, Tabela 5.9, Tabela 5.12 e Tabela 5.19, que incluem também uma réplica para cada experimento com o objetivo de eliminar o erro experimental do ensaio na análise estatística dos resultados.

5.4.1 RESULTADOS DO ENSAIO DE ADESÃO PARA A CONDIÇÃO ORIGINAL (OR)

Em função da complexidade da análise isolada dos resultados individuais e também, para possibilitar o entendimento da influência das interações para cada um dos fatores e níveis propostos neste trabalho, foi necessário o auxílio de ferramentas de análise estatística. Para a análise dos resultados deste projeto de experimentos foi utilizado o software estatístico JMP disponível na Pirelli Pneus S.A.

Tabela 5.4 – Resultados de Carga e Aparência do ensaio de adesão borracha-metal para a condição Original.

CONDIÇÃO ORIGINAL					
Experimento	Amostras (n)	Carga (N)	Desvio (N)	Aparência (%)	Desvio (%)
1	14	454,6	2,71	100,0	0,00
2	13	454,0	1,83	100,0	0,00
3	15	423,7	2,43	100,0	0,00
4	13	421,1	5,14	100,0	0,00
5	14	448,2	3,96	100,0	0,00
6	15	447,0	4,07	100,0	0,00
7	14	422,6	6,31	100,0	0,00
8	13	422,4	5,35	100,0	0,00
9	15	449,7	6,52	100,0	0,00
10	15	442,8	25,78	100,0	0,00
11	14	423,3	2,05	100,0	0,00
12	14	430,7	3,36	100,0	0,00
13	14	448,6	2,98	100,0	0,00
14	13	439,2	20,74	100,0	0,00
15	15	421,5	7,91	100,0	0,00
16	15	421,8	4,49	100,0	0,00
1 (Réplica)	14	453,8	3,95	100,0	0,00
2 (Réplica)	13	452,9	3,62	100,0	0,00
3 (Réplica)	14	426,3	5,11	100,0	0,00
4 (Réplica)	13	428,6	4,70	100,0	0,00
5 (Réplica)	13	453,1	3,43	100,0	0,00
6 (Réplica)	12	453,0	3,74	100,0	0,00
7 (Réplica)	14	424,6	7,50	100,0	0,00
8 (Réplica)	12	424,2	3,41	100,0	0,00
9 (Réplica)	12	453,0	6,92	100,0	0,00
10 (Réplica)	14	448,7	7,78	100,0	0,00
11 (Réplica)	14	426,1	6,14	100,0	0,00
12 (Réplica)	13	422,6	6,13	100,0	0,00
13 (Réplica)	13	450,0	5,03	100,0	0,00
14 (Réplica)	14	440,4	13,95	100,0	0,00
15 (Réplica)	12	425,8	3,33	100,0	0,00
16 (Réplica)	13	430,5	3,84	100,0	0,00

5.4.1.1 ANÁLISE DOS RESULTADOS PARA CARGA DE ADESÃO

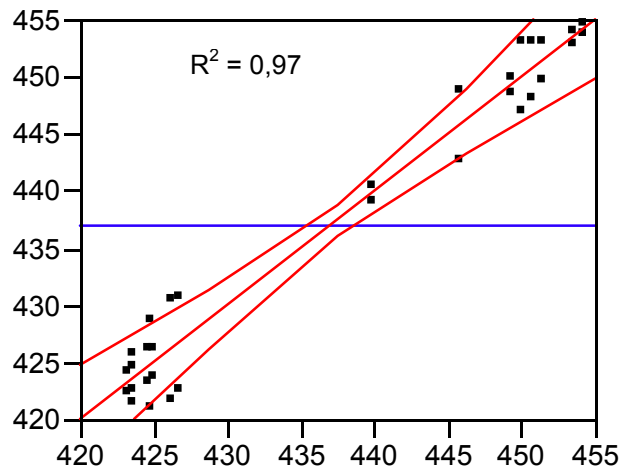


Figura 5.13 – Ajuste dos resultados de Carga para o experimento na condição Original.

Para a análise estatística foi adotado um nível de significância α igual a 0,050. Então, para um resultado em que o “Pvalor” foi inferior a 0,050 pode-se dizer que existe ao menos 95% de confiança, diferença significativa provocada pela variável isolada ou pela interação quando comparados com os demais grupos. Quando estaticamente acontecer diferenças, as variáveis e níveis avaliados estarão divididos em grupos que são indicados com letras diferentes do alfabeto. Na Tabela 5.5, foram identificados em ordem crescente de Pvalor os termos que tem maior influência na resposta de Carga de Adesão para a condição Original, sendo exaltado em **negrito** as variáveis que apresentaram diferenças estatisticamente significativas.

Tabela 5.5 – Influência das variáveis na média da Carga de adesão para a condição Original.

VARIÁVEL	Pvalor
Corda[Alto Cobre]	<,0001
Cobalto[Alto (0,7)]*Corda[Alto Cobre]	0,0118
Corda[Alto Cobre]*Temperatura[Alto (170)]	0,0437
HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]	0,0523
Cobalto[Alto (0,7)]*Corda[Alto Cobre]*Temperatura[Alto (170)]	0,0634
Cobalto[Alto (0,7)]	0,0773
Temperatura[Alto (170)]	0,1994
HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Corda[Alto Cobre]	0,2768
Cobalto[Alto (0,7)]*Temperatura[Alto (170)]	0,3639
Cobalto[Alto (0,7)]*HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Corda[Alto Cobre]*Temperatura[Alto (170)]	0,6197
HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Corda[Alto Cobre]*Temperatura[Alto (170)]	0,6614
HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Temperatura[Alto (170)]	0,723
Cobalto[Alto (0,7)]*HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Temperatura[Alto (170)]	0,7325
Cobalto[Alto (0,7)]*HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Corda[Alto Cobre]	0,798
Cobalto[Alto (0,7)]*HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]	0,966

TERMOS QUE APRESENTARAM COM AO MENOS 95% DE CONFIANÇA DIFERENÇAS ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVAS PARA A CONDIÇÃO ORIGINAL

CORDA

Tabela 5.6 – Efeito da Corda na carga de Adesão para a condição OR.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto Cobre	A	449,31438
Baixo Cobre	B	424,74250

Este resultado corrobora com as pesquisas anteriores [7,9] que afirmam que uma corda latonada com maior conteúdo de cobre favorece o crescimento de Cu_xS na superfície da corda, já que a formação desta estrutura depende da

quantidade de inclusões de Cu na camada de ZnO (conforme Figura 3.27), principalmente para tempos curtos de vulcanização . Esta foi a variável que apresentou a maior significância estatística com o Pvalor inferior a 0,001.

COBALTO x CORDA

Tabela 5.7 – Efeito da interação do Cobalto x Corda na carga de Adesão para a condição OR.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (0,7),Alto Cobre	A	452,08000
Baixo (0),Alto Cobre	B	446,54875
Baixo (0),Baixo Cobre	C	425,30000
Alto (0,7),Baixo Cobre	C	424,18500

A interação das variáveis Corda x Cobalto apresentou diferença estatisticamente significativa. Isoladamente, o Cobalto foi apenas o sexto item em significância, com um Pvalor igual a 0,0773. Este ingrediente aumenta a cinética de vulcanização e, combinado com a maior quantidade de Cu na superfície da corda metálica latonada, favoreceu a formação da estrutura de Cu_xS aumentando a carga na condição Original [8,9,19,41,43].

CORDA x TEMPERATURA

Tabela 5.8 – Efeito da interação da Corda x Temperatura na carga de Adesão para a condição OR.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto Cobre,Baixo (150)	A	451,37750
Alto Cobre,Alto (170)	B	447,25125
Baixo Cobre,Alto (170)	C	425,24000
Baixo Cobre,Baixo (150)	C	424,24500

Como a Temperatura só foi significativa combinada com a corda Alto Cobre (Grupos A e B), pode haver relação com a menor temperatura agindo favoravelmente à formação da estrutura de Cu_xS , já que implica em mais tempo para a formação do sulfeto antes do início a vulcanização do composto,

que ocorre em temperaturas relativamente baixas [6,9,29]. Pode ter ocorrido ainda, a formação de uma estrutura mais amofa como aquela indicada em pesquisas anteriores [13].

Os resultados para os termos que não apresentaram diferenças estatisticamente significativas para a condição Original estão alocados no APÊNDICE A.

5.4.1.2 ANÁLISE DOS RESULTADOS DE APARÊNCIA (COBERTURA)

A variável Aparência não foi analisada estatisticamente, pois sendo uma resposta categórica e subjetiva onde a nota é dada individualmente por corpo de prova e pode variar de 0 – 25 – 50 – 75 e 100% não foi possível obter uma resposta estatisticamente correta para o projeto de experimentos, que utiliza variável contínua como resposta. Normalmente, existe correlação entre a carga medida e a cobertura quando ha uma falha na interface borracha-metal, porque caso a interface esteja de alguma forma debilitada, a força (Carga) necessária para extrair as cordas metálicas latonadas do bloco de borracha tenderá a ser menor e será apontada na análise estatística para a carga de adesão.

Como nesta condição, o nível de cobertura foi considerado 100% para todos os experimentos, ou seja, todos os corpos de prova analisados após a extração do bloco de borracha permaneciam completamente recobertos, pode-se dizer que a falha ocorreu sempre na região vizinha à interface borracha-metal, corroborando com diversas pesquisas [5,6,7,8,9], que indicam que para esta condição a falha sempre ocorre na região do composto.

5.4.1.3 ANÁLISE DE MEV PARA A CONDIÇÃO ORIGINAL

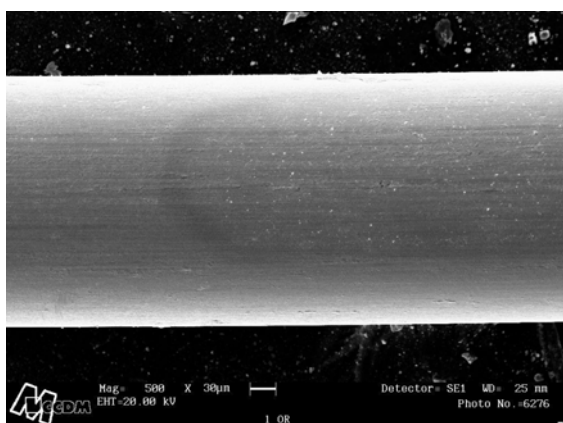


Figura 5.14 – MEV para o Experimento 1 na condição OR

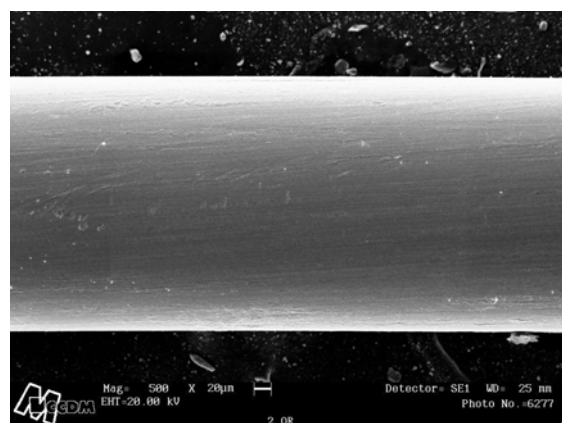


Figura 5.15 – MEV para o Experimento 2 na condição OR

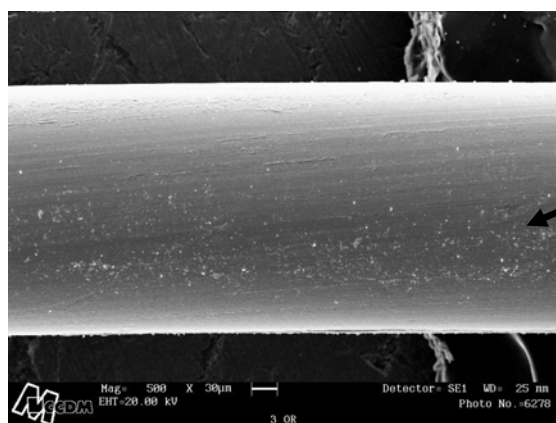


Figura 5.16 – MEV para o Experimento 3 na condição OR.

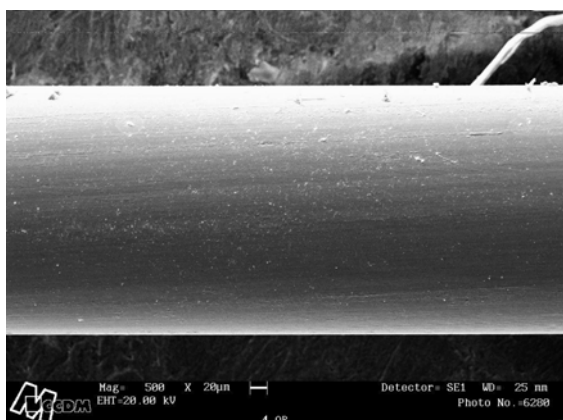


Figura 5.17 – MEV para o Experimento 4 na condição OR.

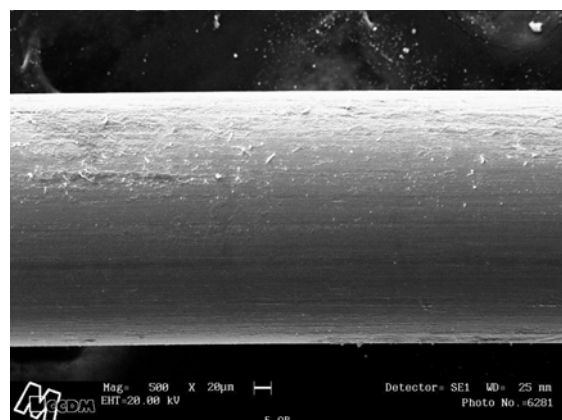


Figura 5.18 – MEV para o Experimento 5 na condição OR.

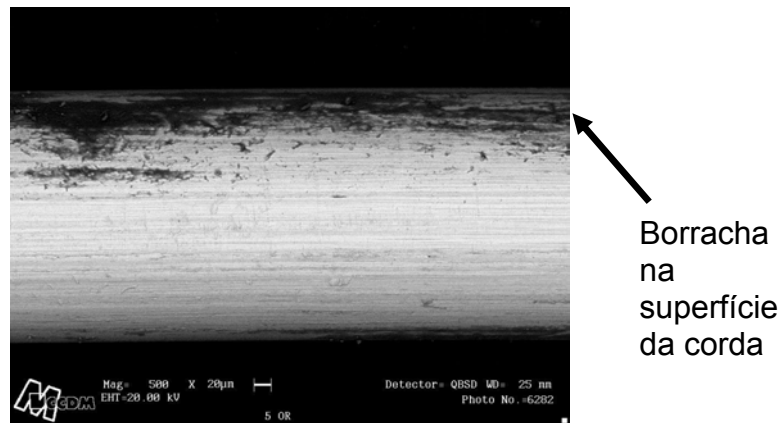


Figura 5.19 – MEV para o Experimento 5 na condição OR com detector BQSD.

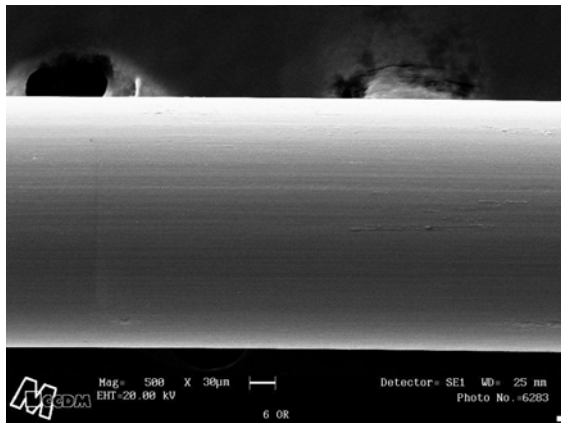


Figura 5.20 – MEV para o Experimento 6 na condição OR.

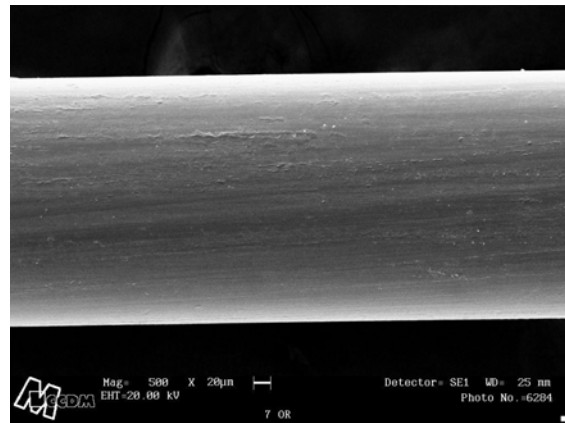


Figura 5.21 – MEV para o Experimento 7 na condição OR.

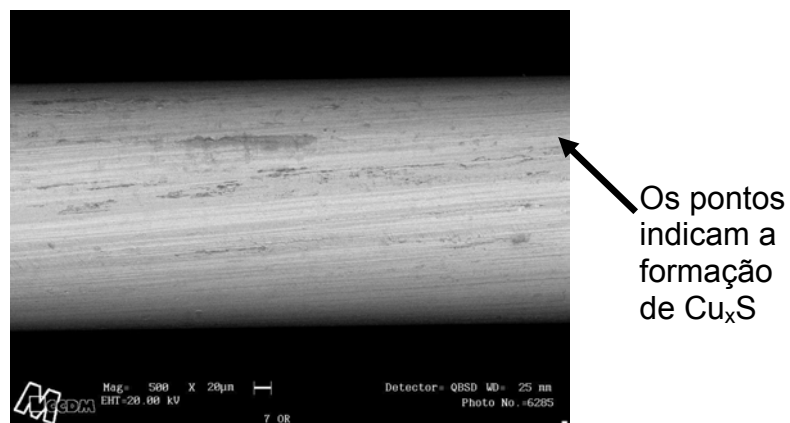


Figura 5.22 – MEV para o Experimento 7 na condição OR com detector BQSD.

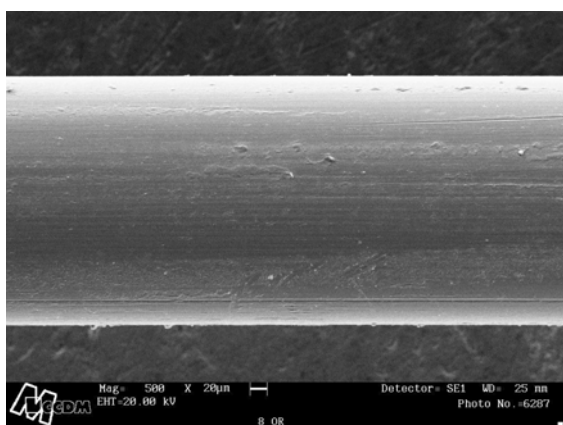


Figura 5.23 – MEV para o Experimento 8 na condição OR.

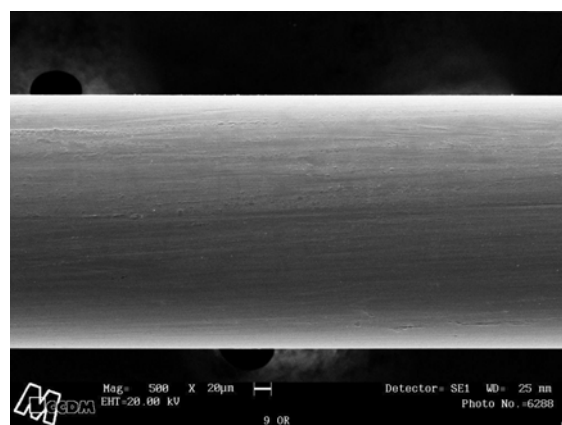


Figura 5.24 – MEV para o Experimento 9 na condição OR.

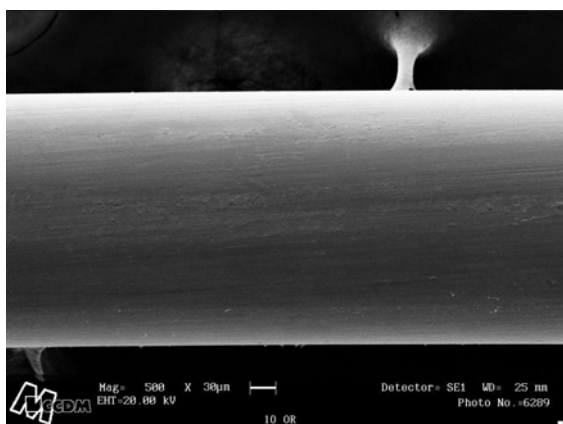


Figura 5.25 – MEV para o Experimento 10 na condição OR.

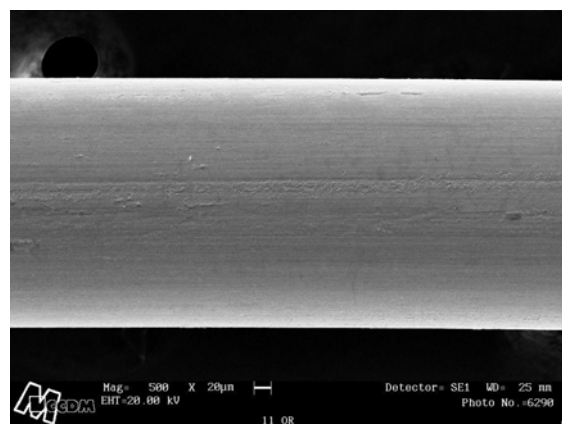


Figura 5.26 – MEV para o Experimento 11 na condição OR.

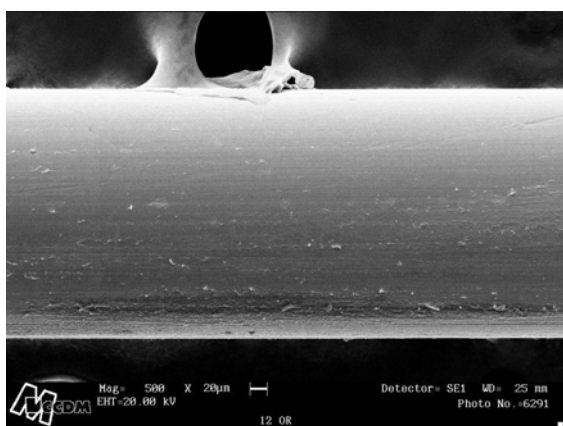


Figura 5.27 – MEV para o Experimento 12 na condição OR.

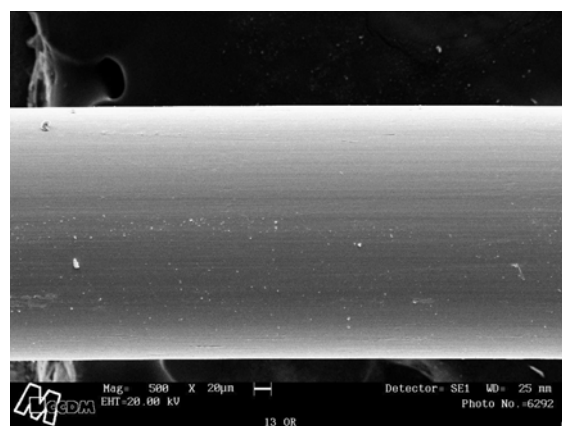


Figura 5.28 – MEV para o Experimento 13 na condição OR.

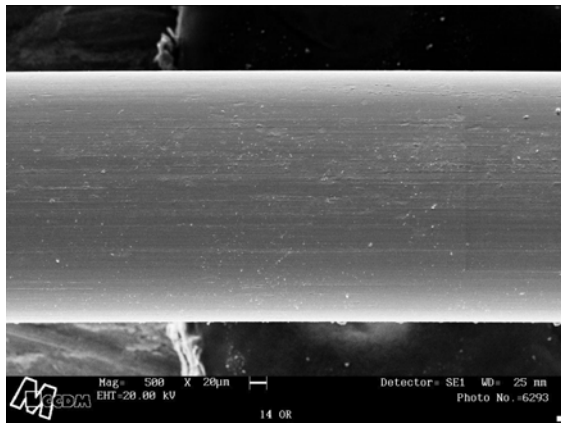


Figura 5.29 – MEV para o Experimento 14 na condição OR.

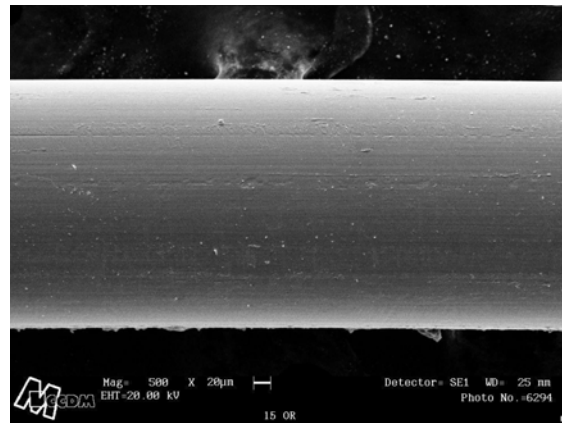


Figura 5.30 – MEV para o Experimento 15 na condição OR.

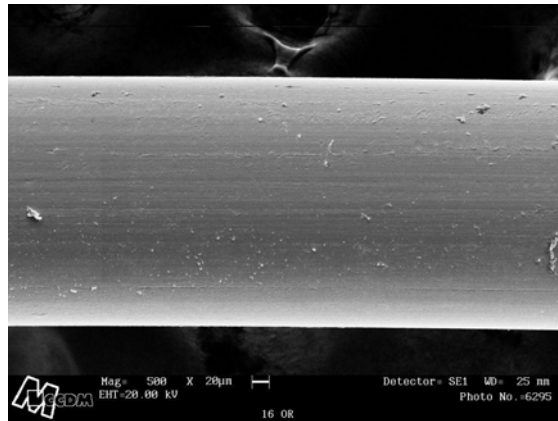


Figura 5.31 – MEV para o Experimento 16 na condição OR.

Nas micrografias obtidas no MEV, para a condição estudada, não foram evidenciadas diferenças significativas entre os experimentos.

5.4.1.4 RESULTADO DA MICRO-ANÁLISE POR EDX PARA A CONDIÇÃO ORIGINAL

Conforme os resultados da micro-análise apresentados na Figura 5.32, pode-se ver claramente, uma boa relação entre a curva do enxofre e do cobre, que indicam a formação da estrutura de Cu_xS , embora em todas as amostras analisadas por MEV para a condição Original, não foi encontrada a mesma

estrutura amorfa de Cu_xS como aquela apresentada por Kim [13], Hamed e Paul [41], e outros. Esta diferença pode estar relacionado ao fato de ter sido empregado neste trabalho um composto de borracha vulcanizado ao invés de solução de esqualeno, ou ainda, durante o processo de limpeza da superfície da corda, na extração da camada de borracha da superfície para permitir a visualização no microscópio da interface, ter ocorrido a remoção de parte das dendritas de sulfeto de cobre.

A quantidade de zinco e oxigênio se mantiveram praticamente constantes em todas as amostras. O Experimento 5, apresentou a maior quantidade de carbono e enxofre que pode estar ligada à análise de uma região em que a borracha não foi completamente removida da superfície da corda.

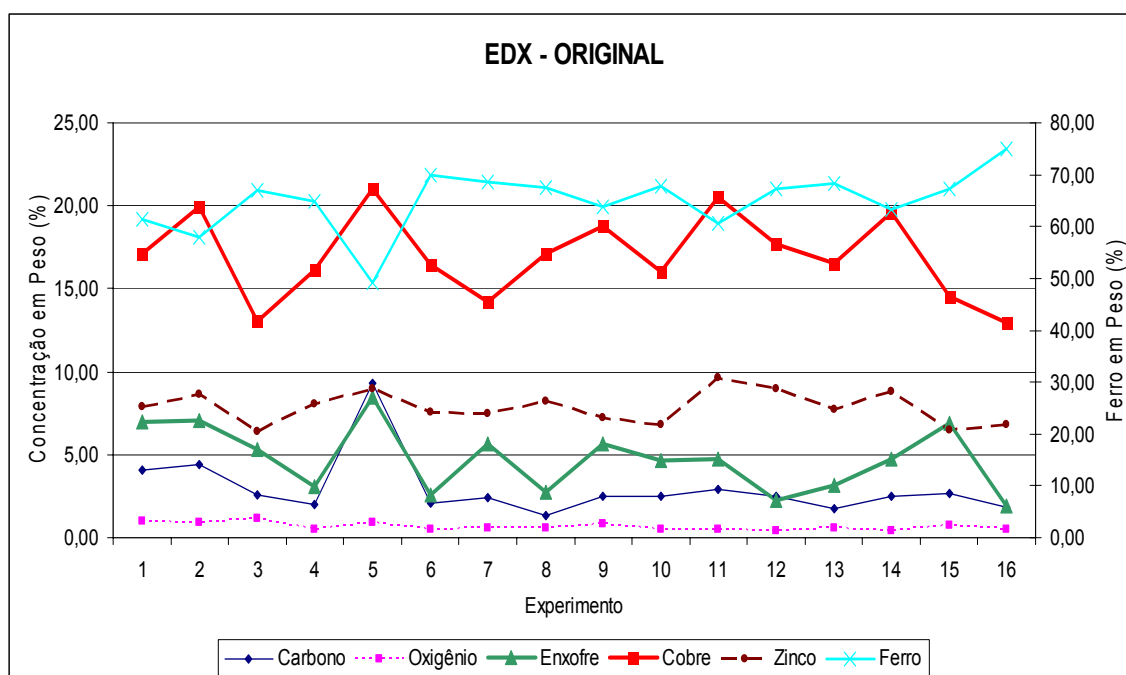


Figura 5.32 – Resultado de EDX para os experimentos na condição OR.

5.4.2 RESULTADOS DO ENSAIO DE ADESÃO PARA A CONDIÇÃO ENVELHECIDA EM ESTUFA (ES)

Tabela 5.9 – Resultados de Carga e Aparência do ensaio de adesão borracha-metal para a condição envelhecida em Estufa.

CONDIÇÃO ENVELHECIMENTO EM ESTUFA					
Experimento	Amostras (n)	Carga (N)	Desvio (N)	Aparência (%)	Desvio (%)
1	15	440,3	13,86	100,0	0,00
2	15	416,9	35,71	100,0	0,00
3	15	426,2	7,46	100,0	0,00
4	14	421,2	11,88	100,0	0,00
5	15	395,8	15,89	100,0	0,00
6	14	407,0	14,87	100,0	0,00
7	15	378,9	12,22	100,0	0,00
8	15	402,3	14,58	100,0	0,00
9	15	447,1	11,70	100,0	0,00
10	14	439,3	15,83	100,0	0,00
11	15	426,6	9,29	100,0	0,00
12	14	425,4	5,64	100,0	0,00
13	15	394,4	31,97	73,3	6,46
14	15	374,9	32,51	100,0	0,00
15	15	387,0	34,29	100,0	0,00
16	14	364,9	32,69	100,0	0,00
1 (Réplica)	13	440,5	15,97	100,0	0,00
2 (Réplica)	13	444,9	14,78	100,0	0,00
3 (Réplica)	13	430,8	4,43	100,0	0,00
4 (Réplica)	14	425,6	7,20	100,0	0,00
5 (Réplica)	14	396,1	24,27	100,0	0,00
6 (Réplica)	14	403,2	14,19	100,0	0,00
7 (Réplica)	12	388,8	6,86	100,0	0,00
8 (Réplica)	14	384,9	18,79	100,0	0,00
9 (Réplica)	12	456,1	4,91	100,0	0,00
10 (Réplica)	14	443,3	14,32	100,0	0,00
11 (Réplica)	12	430,1	6,05	100,0	0,00
12 (Réplica)	13	423,9	8,00	100,0	0,00
13 (Réplica)	14	365,1	30,47	75,0	0,00
14 (Réplica)	14	408,4	36,30	100,0	0,00
15 (Réplica)	13	411,6	15,17	100,0	0,00
16 (Réplica)	14	409,4	18,21	100,0	0,00

5.4.2.1 ANÁLISE DOS RESULTADOS PARA CARGA DE ADESÃO

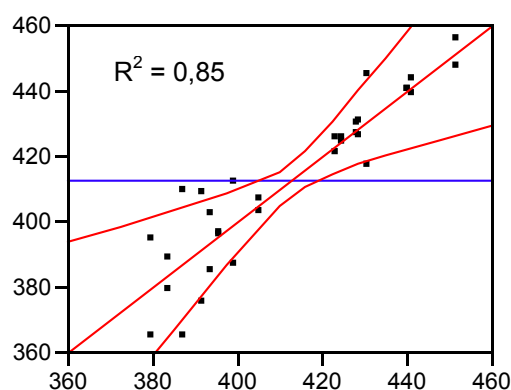


Figura 5.33 – Ajuste dos resultados de Carga para os experimentos envelhecidos em Estufa.

Tabela 5.10 – Influência das variáveis na média da carga de adesão para a condição envelhecida em Estufa.

VARIÁVEL	Pvalor
HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]	<,0001
Corda[Alto Cobre]	0,097
Cobalto[Alto (0,7)]*HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Corda[Alto Cobre]	0,1435
HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Corda[Alto Cobre]	0,207
HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Temperatura[Alto (170)]	0,2381
Cobalto[Alto (0,7)]*HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]	0,2777
HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Corda[Alto Cobre]*Temperatura[Alto (170)]	0,3827
Cobalto[Alto (0,7)]*HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Corda[Alto Cobre]*Temperatura[Alto (170)]	0,4936
Cobalto[Alto (0,7)]*Corda[Alto Cobre]*Temperatura[Alto (170)]	0,5686
Cobalto[Alto (0,7)]*HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Temperatura[Alto (170)]	0,6165
Cobalto[Alto (0,7)]*Temperatura[Alto (170)]	0,6377
Cobalto[Alto (0,7)]*Corda[Alto Cobre]	0,6429
Corda[Alto Cobre]*Temperatura[Alto (170)]	0,7494
Temperatura[Alto (170)]	0,7999
Cobalto[Alto (0,7)]	0,9588

TERMO QUE APRESENTOU COM AO MENOS 95% DE CONFIANÇA DIFERENÇA ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVAS PARA A CONDIÇÃO ENVELHECIDA EM ESTUFA

HMMM e RESORCINOL

Tabela 5.11 – Efeito do HMMM e Resorcinol na carga de Adesão para ES.

Níveis	Grupo	Média (N)
Alto (5 e 2,5)	A	433,64750
Baixo (0)	B	392,04500

Não é possível explicar este resultado analisando simplesmente as propriedades físicas dos compostos e do DLC. Aliás, não foi observada correlação entre as propriedades físicas dos compostos e os resultados da adesão, o que corrobora com outras pesquisas que demonstraram que estes resultados não estão vinculados [28,29]. A falta de ligação entre eles pode estar relacionada ao fato de que a análise não é completamente representativa da região próxima a interface borracha-metal. Além disso, pode ter ocorrido a influência da soma dos efeitos térmico e oxidativos, já que o ensaio foi aeróbico.

Os resultados para os termos que não apresentaram diferenças estatisticamente significativas para a condição envelhecida em Estufa estão alocados no APÊNDICE B.

5.4.2.2 APARÊNCIA

Somente o Experimento 13 e a respectiva réplica apresentaram falha na interface borracha-metal durante o ensaio de extração da corda metálica do bloco de borracha. Vale ressaltar que, este experimento, foi a combinação do composto A (sem agentes de adesão), a corda tipo Alto Cobre e temperatura de vulcanização de 150 °C.

5.4.2.3 ANÁLISE DE MEV PARA A CONDIÇÃO ENVELHECIDA EM ESTUFA

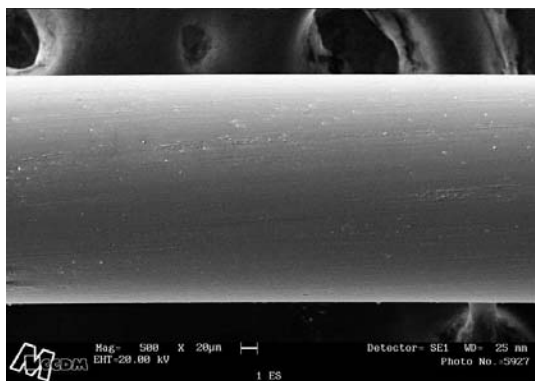
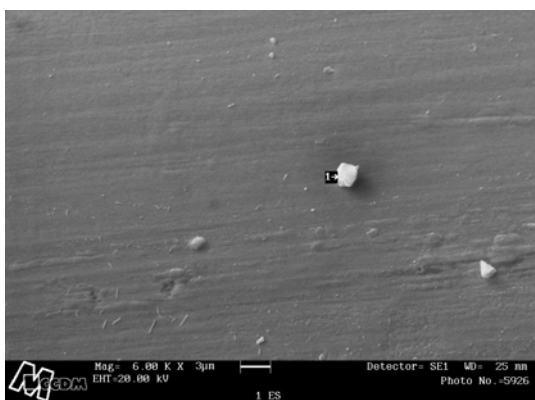


Figura 5.34 – MEV para a condição do Experimento 1 em ES.



Ponto 1
(% peso)
C = 7,73
O = 0,79
Si = 0,81
S = 33,90
Fe = 32,90
Cu = 10,26
Zn = 7,81

Figura 5.35 – MEV para o Experimento 1 em ES, com 6000x de magnificação e micro-análise para o Ponto 1.

Considerando o resultado da micro-análise para o Ponto 1 a estrutura em evidência pode ser formada de sulfeto de cobre ou ainda ser parte do composto.

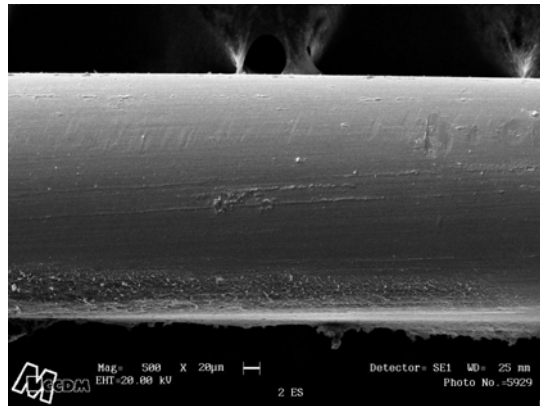
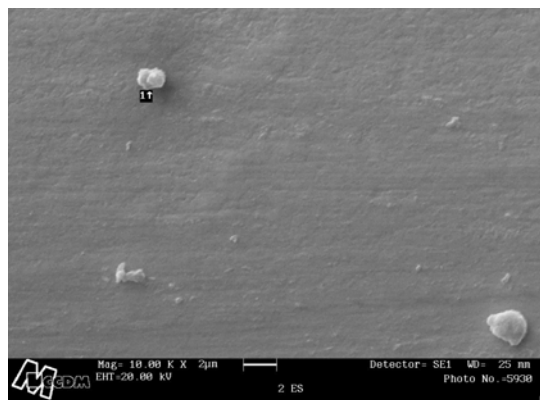


Figura 5.36 – MEV para o Experimento 2 em ES.



Ponto 1
 (% peso)
 C = 24,25
 O = 1,83
 Si = 6.39
 S = 11,39
 Fe = 21,05
 Cu = 25,44
 Zn = 8,86

Figura 5.37 – MEV para o Experimento 2 em ES, 10000x de magnificação e micro-análise para o Ponto 1.

Avaliando-se a quantidade de carbono encontrada no Ponto 1, provavelmente a estrutura em análise seja um resquício do composto de borracha na superfície da corda.

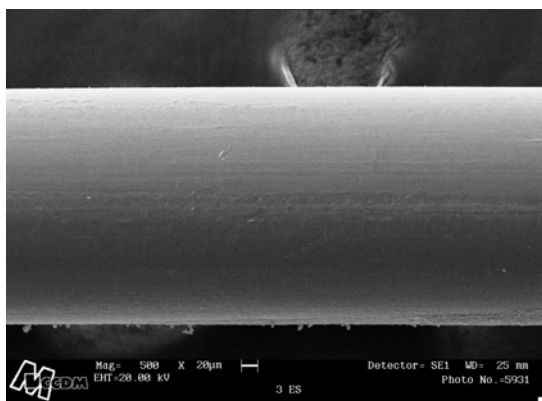


Figura 5.38 – MEV para o Experimento 3 em ES.

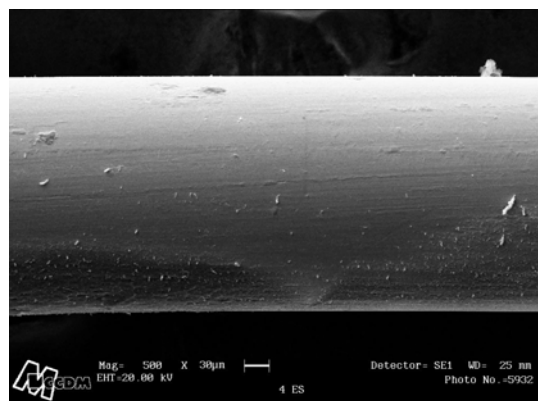


Figura 5.39 – MEV para o Experimento 4 em ES.

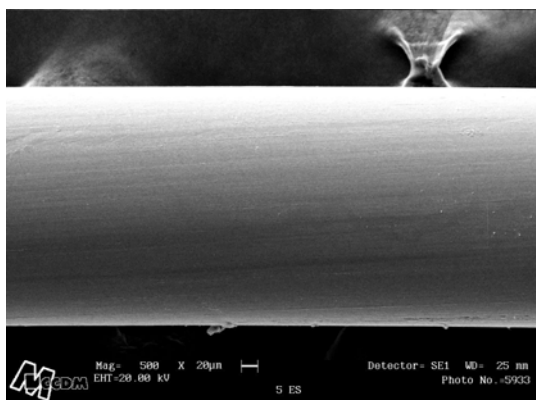
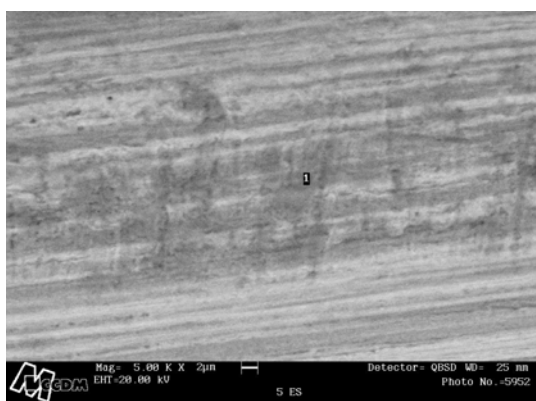


Figura 5.40 – MEV para o Experimento 5 em ES.



Ponto 1
(% peso)
C = 1,15
O = 0,68
Si = 0,50
S = 23,91
Fe = 59,31
Cu = 10,65
Zn = 3,39

Figura 5.41 – MEV para o Experimento 5 em ES com detector BQSD, micro-análise para o Ponto 1 e 5000x de magnificação.

Com base na quantidade dos elementos encontrados na micro-análise do Ponto 1, sugere-se a formação de Cu_xS .

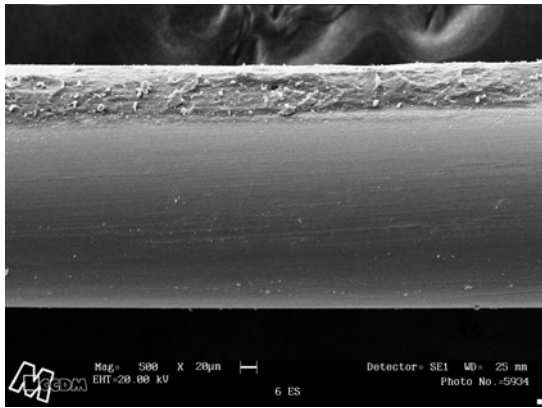


Figura 5.42 – MEV para o Experimento 6 em ES.

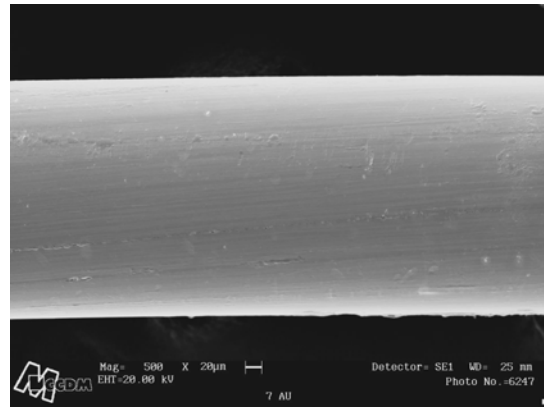


Figura 5.43 – MEV para o Experimento 7 em ES.

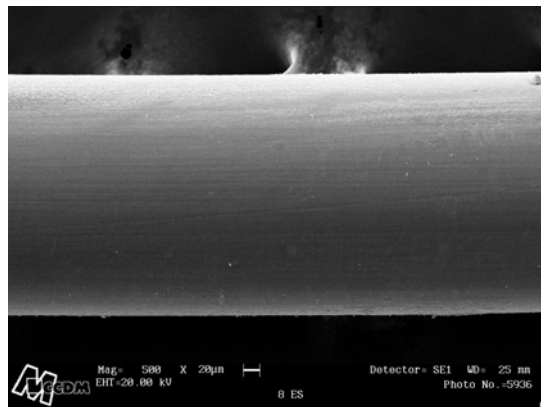
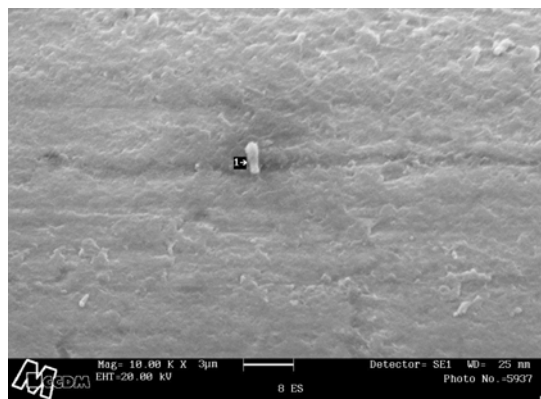


Figura 5.44 – MEV para o Experimento 8 em ES.



Ponto 1
(% peso)
C = 29,65
O = 1,88
Si = 4,42
S = 10,84
Fe = 24,29
Cu = 20,36
Zn = 8,28

Figura 5.45 – MEV para o Experimento 8 envelhecida em ES, com 10000x de magnificação e micro-análise para o Ponto 1.

A estrutura analisada, trata-se aparentemente, de um vestígio do composto de borracha que recobria a corda. A área ao redor do Ponto 1 pode ser formada por Cu_xS .

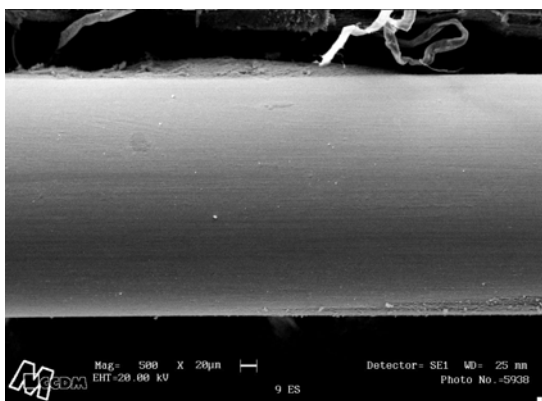


Figura 5.46 – MEV para o Experimento 9 em ES.

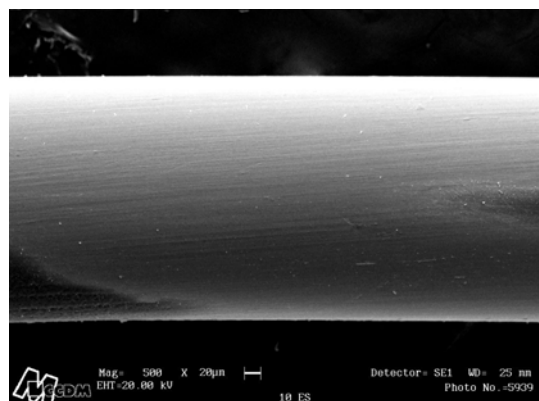


Figura 5.47 – MEV para o Experimento 10 em ES.

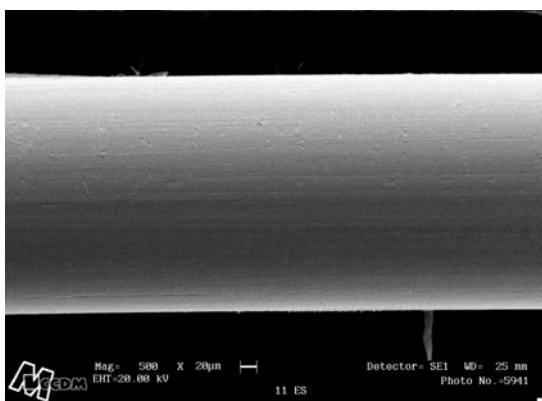


Figura 5.48 – MEV para o Experimento 11 em ES.

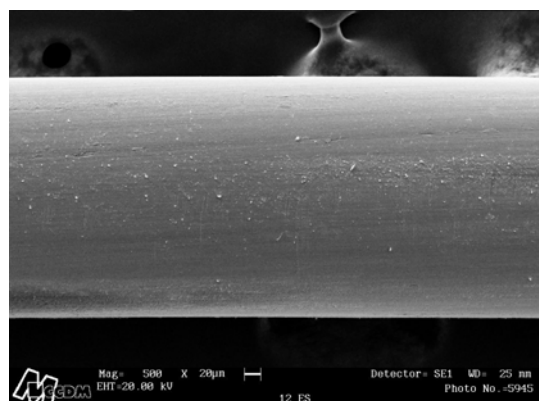


Figura 5.49 – MEV para o Experimento 12 em ES.

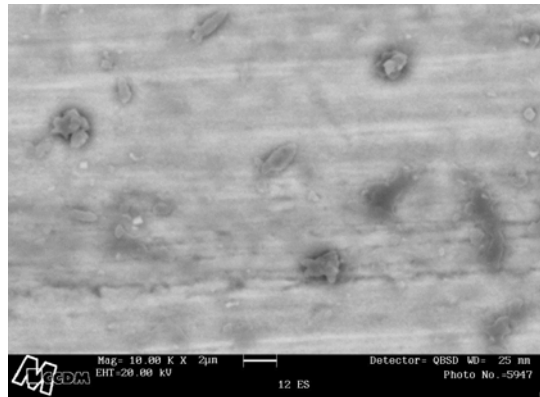


Figura 5.50 – MEV para o Experimento 12 em ES com detector BQSD e 10000x de magnificação.

As estruturas em evidência podem caracterizar a formação de Cu_xS .

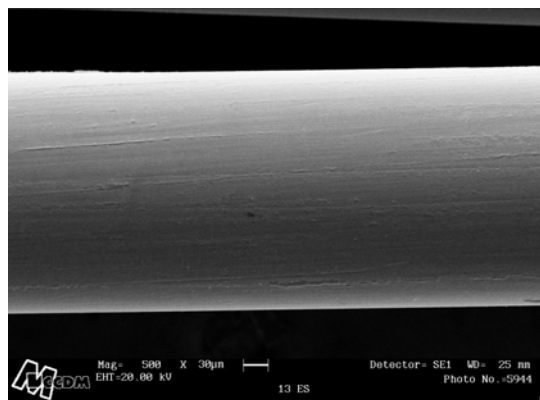
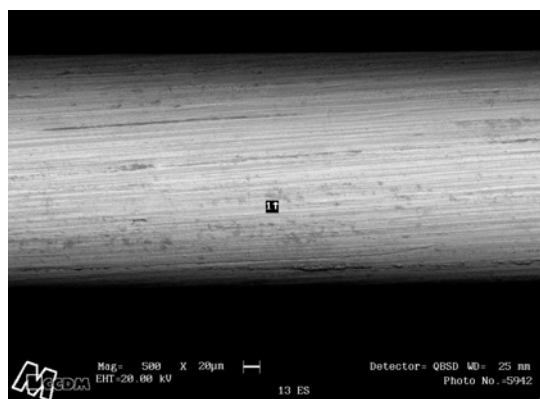


Figura 5.51 – MEV para o Experimento 13 em ES.



Ponto 1
(% peso)
C = 1,28
O = 0,74
Si = 0,31
S = 30,22
Fe = 33,13
Cu = 24,98
Zn = 9,06

Figura 5.52 – MEV para o Experimento 13 em ES com detector QBSD e micro-análise para o Ponto 1.

Considerando resultado da micro-análise para o Ponto 1, a estrutura pode ser formada por Cu_xS .

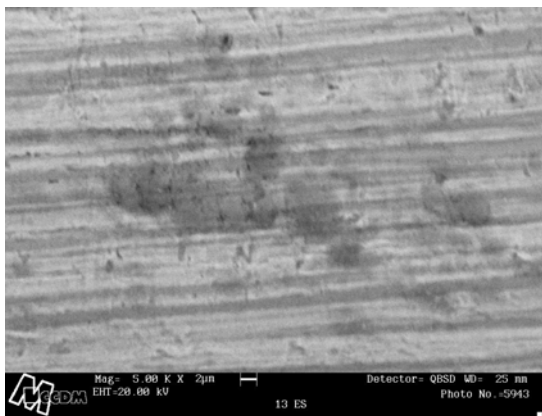


Figura 5.53 – MEV para o Experimento 13 em ES, com QBSD e 5000x de magnificação.

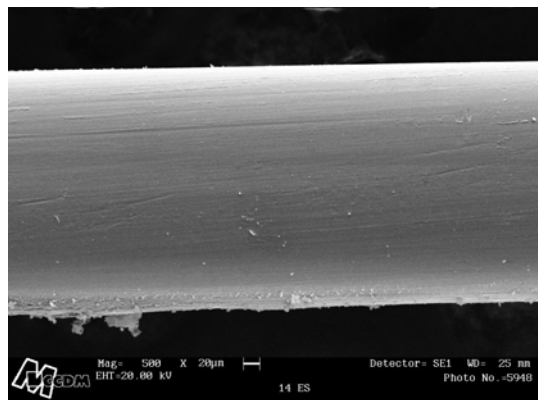


Figura 5.54 – MEV para o Experimento 14 em ES.

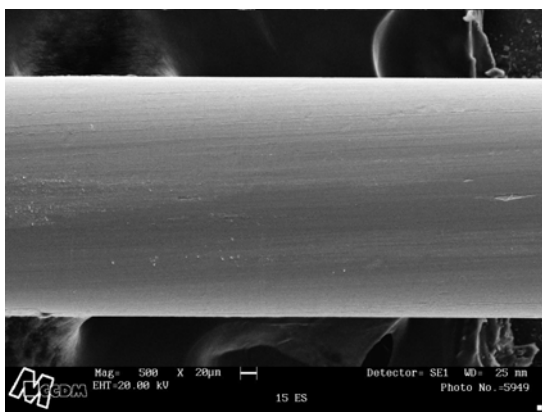


Figura 5.55 – MEV para o Experimento 15 em ES.

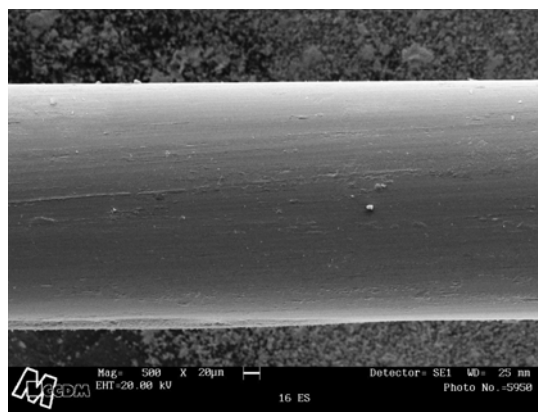


Figura 5.56 – MEV para o Experimento 16 em ES.

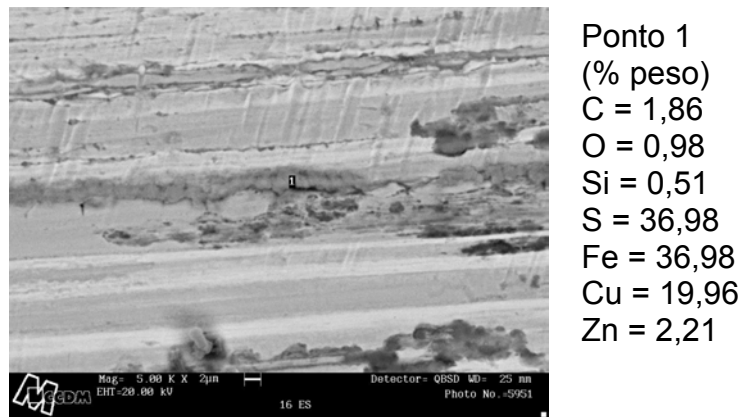


Figura 5.57 – MEV para o Experimento 16 em ES, com detector QBSD, micro-análise para o Ponto 1 e 5000x de magnificação.

De acordo com o resultado da micro-análise para o Ponto 1, a estrutura pode ser considerada como formada por Cu_xS . De forma geral, analisando as micrografias obtidas por QBSD, houve maior formação de sulfeto de cobre comparativamente à condição Original. A maior formação pode estar ligada ao fato de que ligações polissulfídricas foram quebradas durante o envelhecimento, disponibilizando enxofre ao sistema, aumentando a camada de Cu_xS [28].

5.4.2.4 RESULTADO DA MICRO-ANÁLISE POR EDX PARA A CONDIÇÃO ENVELHECIDA EM ESTUFA

Estão representados na Figura 5.58 os resultados da micro-análise para cada experimento na condição envelhecida em Estufa. Na amostra do Experimento 4, embora a quantidade de carbono não tenha sido mais elevada que nos outros experimentos, a maior concentração de enxofre pode estar ligada ao resíduo de borracha na superfície da corda. De forma geral, encontrou-se, mediamente, mais enxofre nesta condição de envelhecimento do que para a condição Original, já que o processo de formação da camada de Cu_xS é dinâmico, já que o cobre continua se difundindo para a superfície da

corda e reagindo com o enxofre, que ainda está disponível no sistema ou com aquele que participava, inicialmente, de uma ligação do tipo polissulfídrica [28].

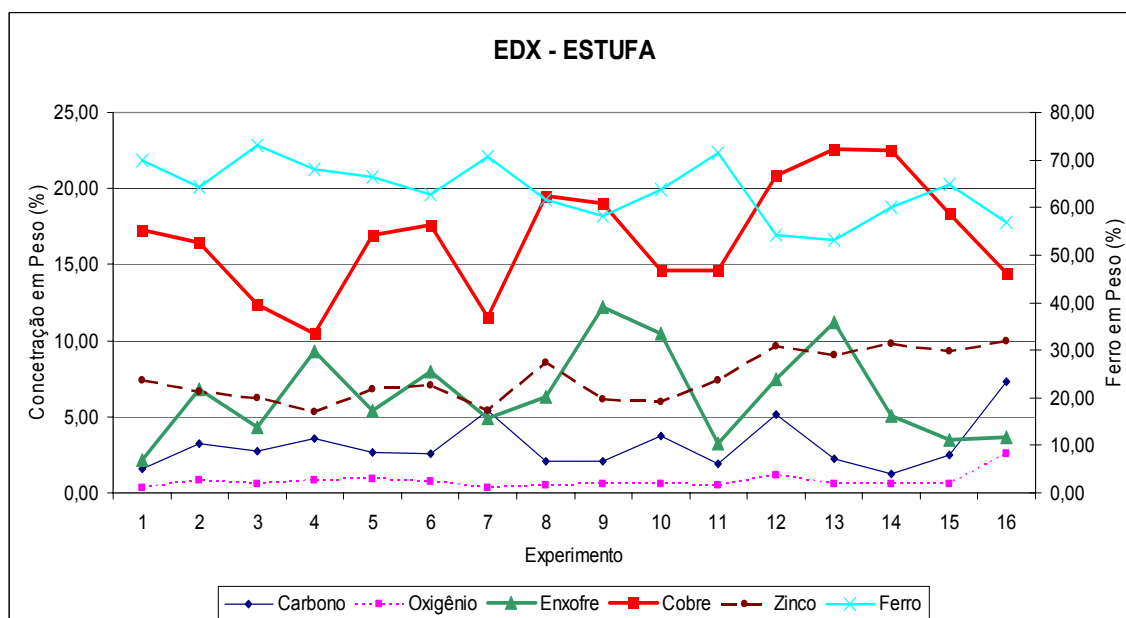


Figura 5.58 – Resultado de EDX para os experimentos envelhecidos em ES.

Nas micro-análises das Figura 5.50, Figura 5.52, Figura 5.53 e Figura 5.57, onde foi utilizado o detector QBSD, foram encontradas, pontualmente, elevadas concentrações em porcentagem de enxofre e de cobre, indicando novamente a formação da estrutura de Cu_xS . Durante o processo de limpeza da corda metálica latonada, pode ter ocorrido, a quebra de parte da estrutura do sulfeto de cobre e, desta forma, o que se observou foi a base do sulfeto. Ainda assim, verifica-se a forma irregular que é fundamental para o intertravamento mecânico com a borracha permitindo alcançar elevada adesão como relatado em outras pesquisas [8,9,13,41].

Com base nas micrografias apresentadas para o Experimento 13, não conseguiu-se relacionar a falha na Aparência, apontada no ensaio de extração das cordas do bloco de borracha, com as Figura 5.51, Figura 5.52 e Figura 5.53 que tem morfologia similar ao demais experimentos.

5.4.3 RESULTADOS DO ENSAIO DE ADESÃO PARA A CONDIÇÃO ENVELHECIDA EM AUTO CLAVE (AU)

Tabela 5.12 – Resultados de Carga e Aparência do ensaio de adesão borracha-metal para a condição envelhecida em Auto Clave.

CONDIÇÃO ENVELHECIMENTO EM AUTO CLAVE					
Experimento	Amostras (n)	Carga (N)	Desvio (N)	Aparência (%)	Desvio (%)
1	15	395,7	12,98	93,3	11,44
2	15	393,4	30,28	86,7	12,91
3	15	397,3	13,69	100,0	0,00
4	14	403,9	6,78	100,0	0,00
5	13	413,1	18,07	91,7	12,20
6	15	391,8	27,51	75,0	18,90
7	15	389,6	13,07	100,0	0,00
8	15	395,9	15,62	100,0	0,00
9	15	339,7	35,73	41,7	12,20
10	15	296,9	46,48	40,0	15,81
11	15	384,1	31,66	95,0	10,35
12	15	372,3	21,23	88,3	12,91
13	14	369,1	21,91	51,8	15,39
14	15	330,7	22,73	31,7	11,44
15	14	366,9	30,20	80,0	23,53
16	15	379,3	26,57	85,0	12,68
1 (Réplica)	14	412,9	25,29	100,0	0,00
2 (Réplica)	14	408,7	19,67	100,0	0,00
3 (Réplica)	14	379,3	18,72	100,0	0,00
4 (Réplica)	13	398,8	6,73	100,0	0,00
5 (Réplica)	14	403,4	16,11	92,9	11,72
6 (Réplica)	14	401,2	40,29	100,0	0,00
7 (Réplica)	14	398,4	8,94	100,0	0,00
8 (Réplica)	13	403,8	9,27	100,0	0,00
9 (Réplica)	14	378,2	28,67	76,8	18,25
10 (Réplica)	14	349,6	45,78	69,6	17,48
11 (Réplica)	14	384,7	21,80	100,0	0,00
12 (Réplica)	13	390,3	16,14	100,0	0,00
13 (Réplica)	13	353,7	22,14	51,8	18,25
14 (Réplica)	14	301,9	18,77	25,0	0,00
15 (Réplica)	14	378,5	22,19	91,1	15,83
16 (Réplica)	14	346,8	31,94	64,3	12,84

5.4.3.1 ANÁLISE DOS RESULTADOS PARA CARGA DE ADESÃO

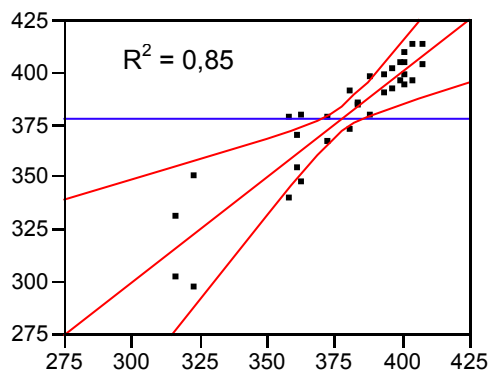


Figura 5.59 – Ajuste dos resultados de Carga para os experimentos envelhecidos em Auto Clave.

Tabela 5.13 – Influência das variáveis na média da carga de adesão para a condição envelhecida em Auto Clave.

VARIÁVEL	Pvalor
Cobalto[Alto (0,7)]	<,0001
Cobalto[Alto (0,7)]*Corda[Alto Cobre]	0,0018
Corda[Alto Cobre]	0,0208
Corda[Alto Cobre]*Temperatura[Alto (170)]	0,0372
Cobalto[Alto (0,7)]*Temperatura[Alto (170)]	0,0452
Temperatura[Alto (170)]	0,0629
Cobalto[Alto (0,7)]*HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]	0,409
Cobalto[Alto (0,7)]*Corda[Alto Cobre]*Temperatura[Alto (170)]	0,4592
HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Temperatura[Alto (170)]	0,4894
HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]	0,5001
Cobalto[Alto (0,7)]*HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Corda[Alto Cobre]	0,5105
HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Corda[Alto Cobre]	0,6521
HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Corda[Alto Cobre]*Temperatura[Alto (170)]	0,9288
Cobalto[Alto (0,7)]*HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Corda[Alto Cobre]*Temperatura[Alto (170)]	0,9718
Cobalto[Alto (0,7)]*HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Temperatura[Alto (170)]	0,9949

TERMOS QUE APRESENTARAM COM AO MENOS 95% DE CONFIANÇA DIFERENÇAS ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVAS PARA A CONDIÇÃO ENVELHECIDA EM AUTO CLAVE

COBALTO

Tabela 5.14 – Efeito do Cobalto na carga de Adesão para AU.

Níveis	Grupo	Média (N)
Alto (0,7)	A	399,21375
Baixo (0)	B	357,66625

O Cobalto é conhecido por garantir a adesão entre o composto e a corda metálica latonada, mesmo em condições severas de umidade, como é caso do envelhecimento em Auto Clave. Por esse motivo, é o agente promotor de adesão mais empregado na indústria de pneumáticos. Funciona como um redutor da difusão de íons de Zn^{+2} , através da camada de ZnO, evitando o processo de dezincificação que é perda da adesão, pela fragilização com o substrato de aço [7,8,9,12,13,36,38,40,41,42,43].

COBALTO x CORDA

Tabela 5.15 – Efeito do Cobalto na carga de Adesão para AU.

Níveis	Grupo	Média (N)
Alto (0,7),Alto Cobre	A	402,53625
Alto (0,7),Baixo Cobre	A	395,89125
Baixo (0),Baixo Cobre	B	375,35625
Baixo (0),Alto Cobre	C	339,97625

A utilização de Cobalto, em conjunto com cordas metálicas do tipo Baixo Cobre, é benéfica para a formação inicial do Cu_xS , diminuindo a dependência do número de inclusões de íons de Cu na superfície corda. Durante o envelhecimento, ele funciona como uma barreira, controlando a espessura da camada de Cu_xS e mantendo coesa a estrutura deste sulfeto. As cordas Alto

Cobre, são mais suscetíveis ao processo de dezincificação e logo perdem adesão pela fragilização com substrato de aço [8,9,41,43].

CORDA

Tabela 5.16 – Efeito da Corda na carga de Adesão para AU.

Níveis	Grupo	Média (N)
Baixo Cobre	A	385,62375
Alto Cobre	B	371,25625

As cordas metálicas latonadas com menor conteúdo de cobre em sua composição são menos suscetíveis à perda de coesão da estrutura de Cu_xS provocada pela umidade [8,9,30]. A adesão inicial pode ser menor em função da menor quantidade de inclusões de cobre na camada de ZnO , mas se um filme coerente de ZnO é formado na superfície da corda metálica latonada, este reduz a quantidade de íons de Zn^{2+} difundindo através da camada de Cu_xS , e desta forma, uma menor quantidade de $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ é formada na interface.

CORDA x TEMPERATURA

Tabela 5.17 – Efeito da interação do Corda x Temperatura na carga de Adesão para AU.

Níveis	Grupo	Média (N)
Baixo Cobre,Alto (170)	A	386,39000
Baixo Cobre,Baixo (150)	A	384,85750
Alto Cobre,Baixo (150)	A	383,22625
Alto Cobre,Alto (170)	B	359,28625

A interação da Temperatura com a Corda só foi estatisticamente significativa quando a corda foi do tipo Alto Cobre, que é mais suscetível à degradação da interface provocada por esta condição de envelhecimento e, somente, com a temperatura de vulcanização de 170 °C. Em estudo sobre o efeito da temperatura na formação da interface, Kim [13], utilizando um sistema em esqualeno com curativos e cobalto, avaliou a morfologia da estrutura de Cu_xS formada em função do tempo e temperatura de vulcanização. Em seu

estudo, para a temperatura de 170 °C, houve modificação da morfologia da estrutura de sulfeto de cobre que passou de amorfa, com grande área superficial, para uma estrutura mais cristalina e que pode levar a perda da adesão, uma vez que se torna mais difícil o inter-travamento mecânico do composto com as dendritas de Cu_xS . Embora no presente trabalho não se tenha verificado tal morfologia apresentada por Kim, que empregou um modelo em esqualeno ao invés de um composto de borracha e temperatura isoterma de vulcanização, diferente do perfil térmico utilizado nas amostras deste estudo, conforme Figura 4.5, a menor adesão para a temperatura de 170 °C, pode estar, de certa forma, relacionada a esta morfologia. Porém, em virtude dos resultados apresentados das propriedades mecânicas dos compostos é mais provável que a alta temperatura de vulcanização (170 °C) resulte num composto quimicamente empobrecido em virtude do tipo e qualidade das ligações cruzadas formadas.

COBALTO x TEMPERATURA

Tabela 5.18 – Efeito da interação do Cobalto x Temperatura na carga de Adesão para AU.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (0,7),Alto (170)	A	399,70000
Alto (0,7),Baixo (150)	A	398,72750
Baixo (0),Baixo (150)	B	369,35625
Baixo (0),Alto (170)	C	345,97625

Novamente, a temperatura de 170 °C combinada com um composto sem Cobalto resultou estatisticamente significativo. Aqui, é reforçada a teoria de que a temperatura de vulcanização pode empobrecer de alguma forma as características do composto, levando a valores de carga de adesão mais baixos.

Os resultados para os termos que não apresentaram diferenças estatisticamente significativas para a condição envelhecida em Auto Clave estão alocados no APÊNDICE C.

5.4.3.2 APARÊNCIA

Esta foi a condição que apresentou o maior número de experimentos com falha na interface borracha-metal, principalmente para os Experimento 9 e 10, formados pela combinação do composto com sistema HMMM e Resorcinol e, corda tipo Alto Cobre, e no grupo formado pelos Experimentos 13 e 14, cujo composto de borracha não tem qualquer elemento de adesão borracha-metal no qual se empregou, novamente, a corda tipo Alto Cobre. Este resultado está em linha com a análise estatística para a Carga de Adesão, porque se existe fragilidade da interface é requerida menor carga para a extração da corda metálica latonada do bloco de borracha. Este modo de falha, corrobora com diversas pesquisas [7,8,9,28], cujo resultado de aparência para as amostras piora significativamente quando envelhecidas sob vapor e umidade.

5.4.3.3 ANÁLISE DE MEV PARA A CONDIÇÃO ENVELHECIDA AUTO CLAVE

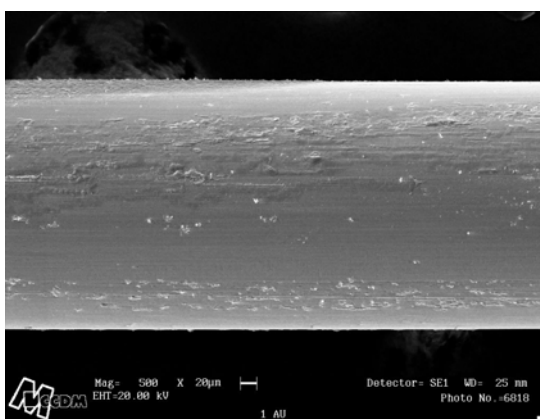


Figura 5.60 – MEV para o Experimento 1 em AU.

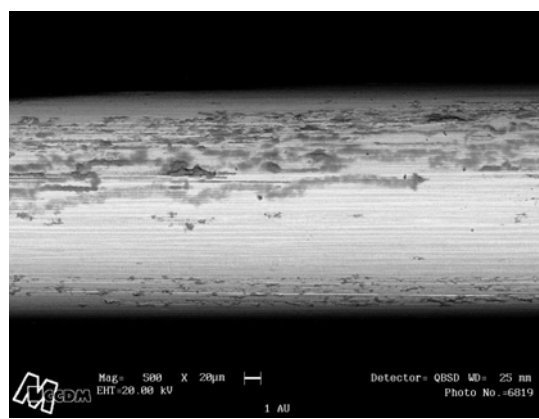
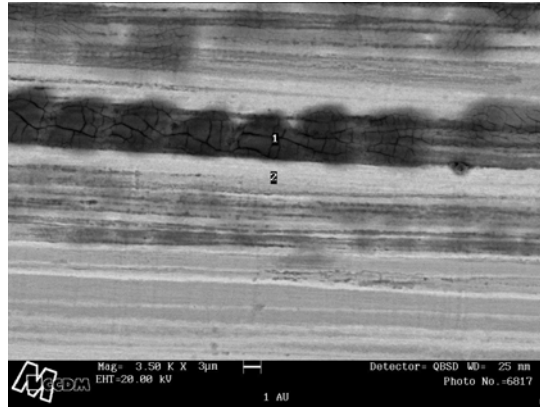


Figura 5.61 – MEV para o Experimento 1 em AU com QSD.

Ponto 1
 % em peso
 C = 2,48
 O = 12,80
 Si = 0,31
 S = 2,89
 Fe = 73,68
 Cu = 3,86
 Zn = 3,50



Ponto 2
 % em peso
 C = 1,06
 Si = 0,66
 S = 3,09
 Mn = 0,87
 Fe = 89,98
 Cu = 3,30
 Zn = 1,34

Figura 5.62 – MEV para o Experimento 1, em AU com QSBD e micro-análise para os Pontos 1 e 2.

O resultado da micro-análise para o Ponto 1 (região da trinca) sugere a formação de um óxido metálico, muito provavelmente FeO ou Fe₂O₃. A trinca, por si, indica uma falha na estrutura de Cu_xS que deveria ser coesa e tenaz. Este fato pode estar relacionado ao crescimento excessivo da estrutura de sulfeto de cobre, que ficou poroso e trincou, permitindo a dissolução de íons de ferro para a superfície que se ligou ao oxigênio presente no ambiente de vapor saturado [45].

Em todas as microscopias realizadas na condição de envelhecimento em Auto Clave foi detectada esta trinca, em maior ou menor quantidade, independente dos ingredientes utilizados nas formulações, tipo de corda ou da temperatura de vulcanização.

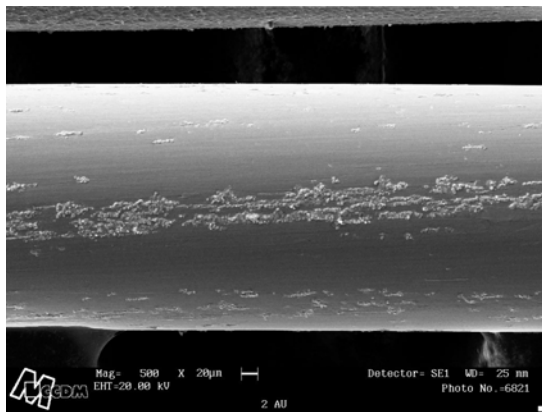


Figura 5.63 – MEV para o Experimento 2 em AU.

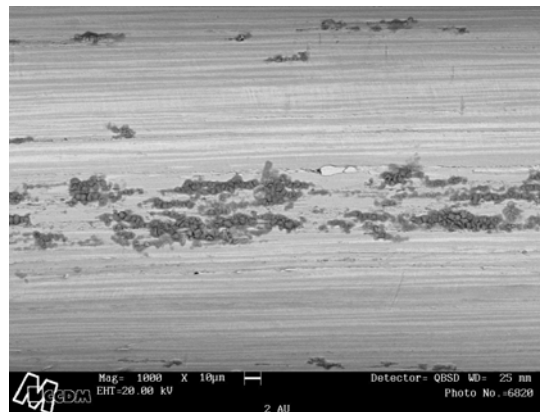


Figura 5.64 – MEV para o Experimento 2 em AU com QSBD.

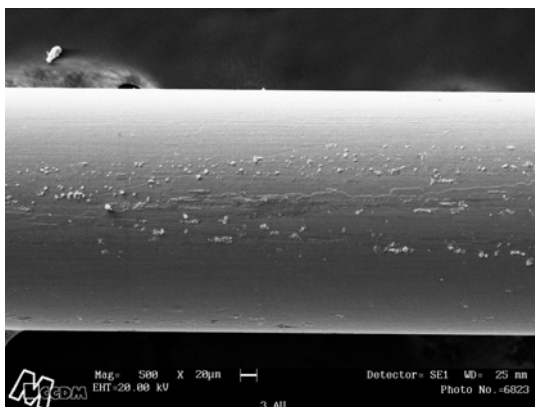
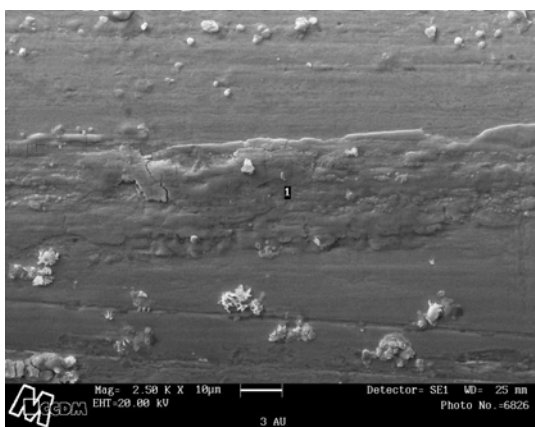
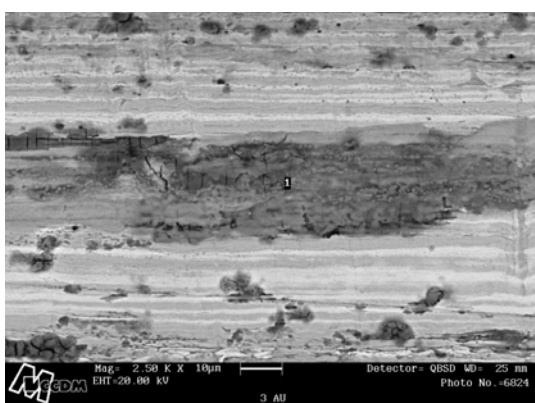


Figura 5.65 – MEV para o Experimento 3 em AU.



Ponto 1
(% peso)
C = 1,52
O = 5,98
Si = 1,08
S = 29,30
Fe = 52,76
Cu = 6,59
Zn = 2,41

Figura 5.66 – MEV para o Experimento 3 em AU com 2500x de magnificação e micro-análise para o Ponto 1.



Ponto 1
(% peso)
C = 1,52
O = 5,98
Si = 1,08
S = 29,30
Fe = 52,76
Cu = 6,59
Zn = 2,41

Figura 5.67 – MEV para o Experimento 3 em AU com QBSD, 2500x de magnificação e micro-análise para o Ponto 1.

O mesmo Ponto 1, que foi analisado nas Figura 5.66 e Figura 5.67, indica uma grande concentração de enxofre naquela região que, provavelmente, está ligada a formação da estrutura de Cu_xS . É interessante, avaliar as imagens resultantes de diferentes detectores para a mesma região da corda metálica latonada. Utilizando a informação de SE é possível analisar a topografia da área em questão e, neste caso, não se percebeu uma grande concentração de trincas na superfície da corda. Porém, como a geração de imagens por QBSD, verificou-se abaixo da estrutura de Cu_xS , a presença de trincas provavelmente formadas por um óxido metálico. Como regra geral, as trincas seguem, preferencialmente, as linhas de trefilação que podem representar regiões em que a espessura de latão era menor em função da variação encontrada na deposição de latão sobre a corda metálica e, portanto, mais suscetíveis à degradação.

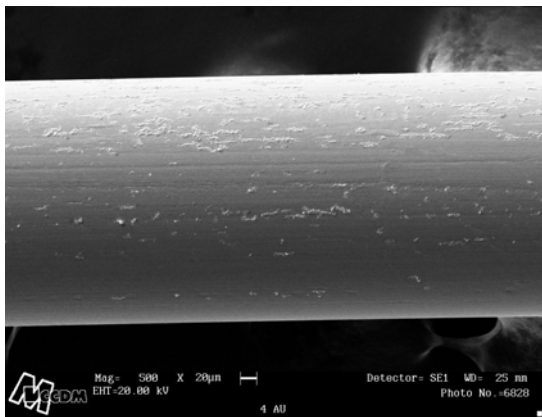


Figura 5.68 – MEV para o Experimento 4 em AU.

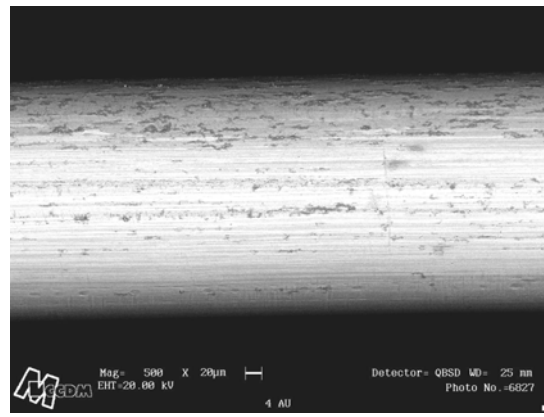


Figura 5.69 – MEV para o Experimento 4 em AU com QBSD.

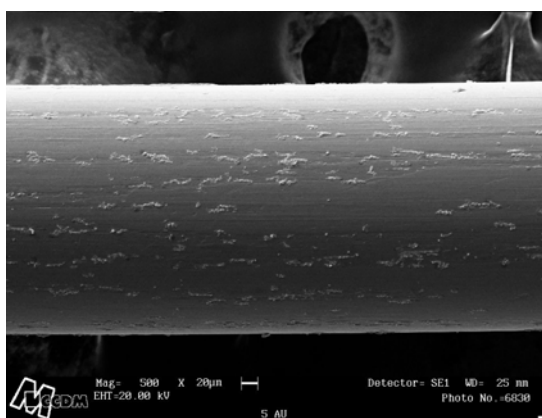


Figura 5.70 – MEV para o Experimento 5 em AU.

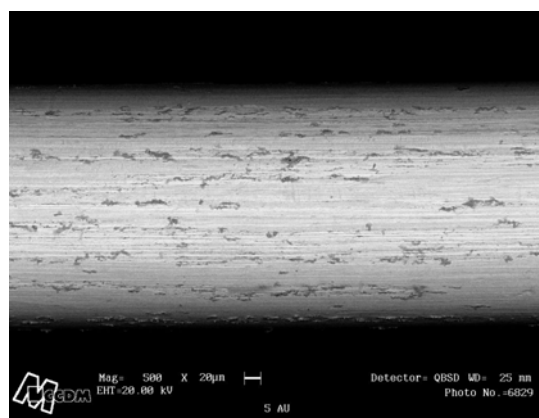


Figura 5.71 – MEV para o Experimento 5 em AU com QBSD.

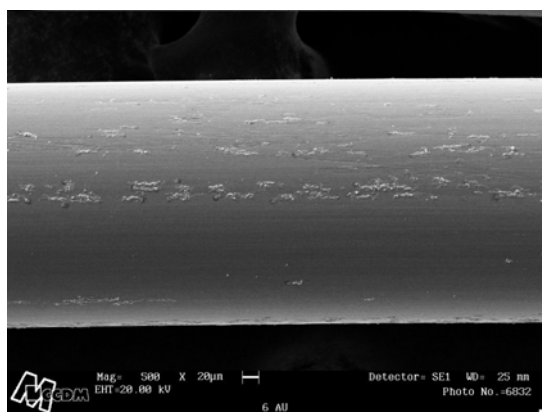


Figura 5.72 – MEV para o Experimento 6 em AU.

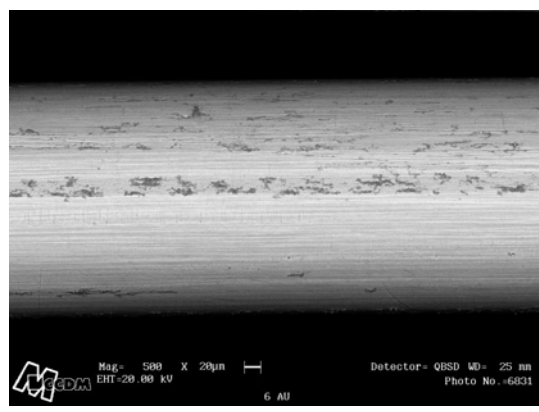


Figura 5.73 – MEV para o Experimento 6 em AU com QBSD.

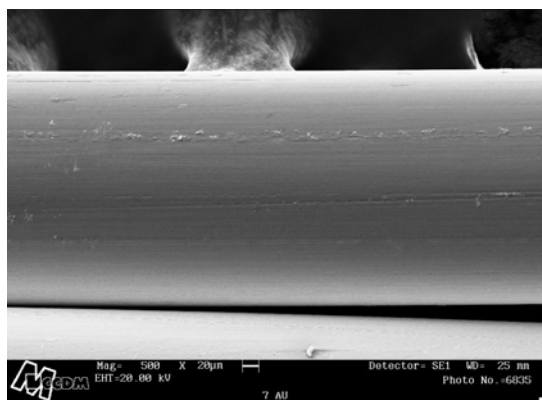


Figura 5.74 – MEV para o Experimento 7 em AU.

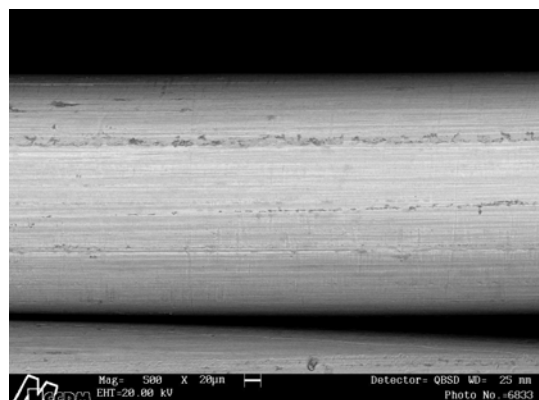


Figura 5.75 – MEV para o Experimento 7 em AU com QBSD.

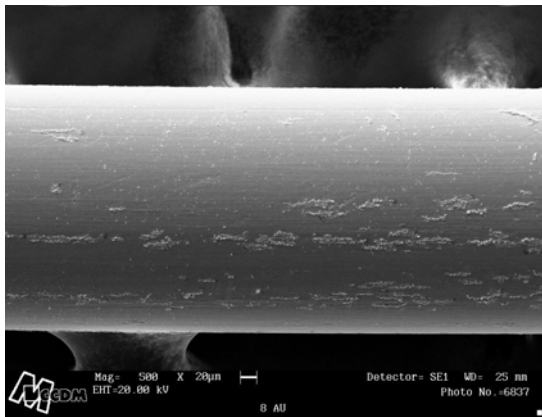


Figura 5.76 – MEV para o Experimento 8 em AU.

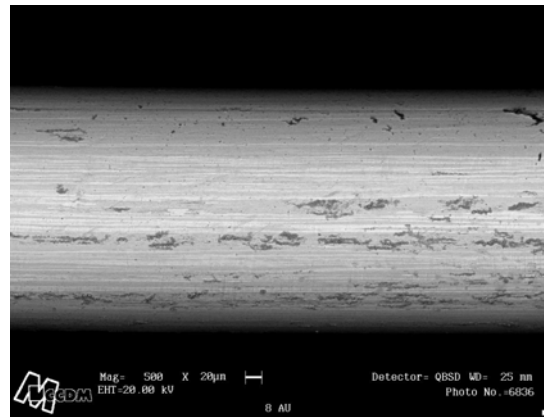


Figura 5.77 – MEV para o Experimento 8 em AU com QBSD.

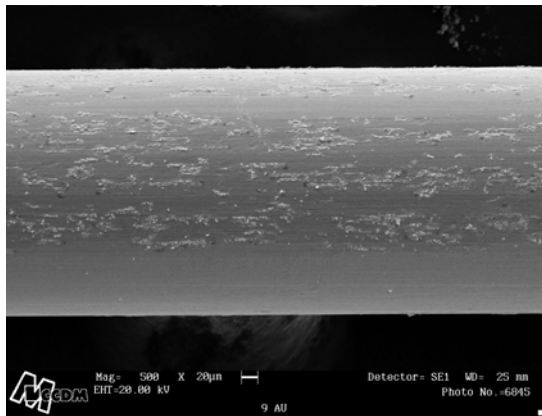


Figura 5.78 – MEV para o Experimento 9 em AU para uma região 1.

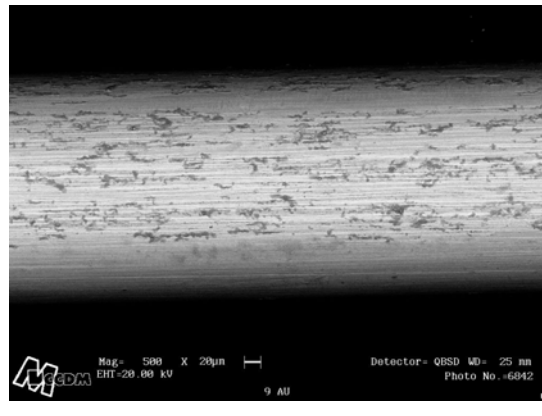


Figura 5.79 – MEV para o Experimento 9 em AU com QBSD para uma região 1.

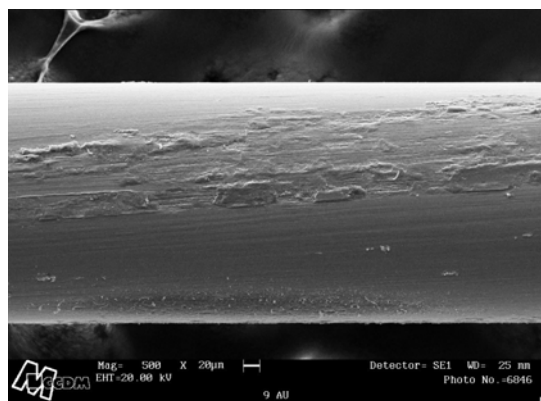


Figura 5.80 – MEV para o Experimento 9 em AU para uma região 2.

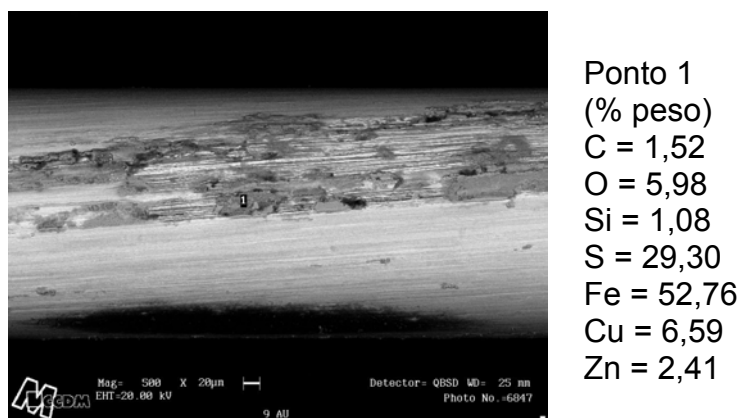


Figura 5.81 – MEV para o Experimento 9 em AU com QBSD, para uma região 2 e micro-análise para o Ponto 1.

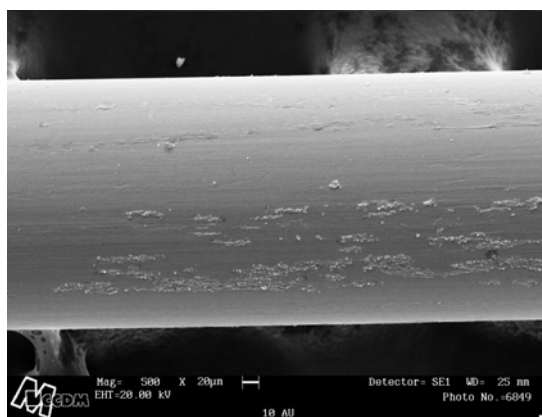


Figura 5.82 – MEV para o Experimento 10 em AU.

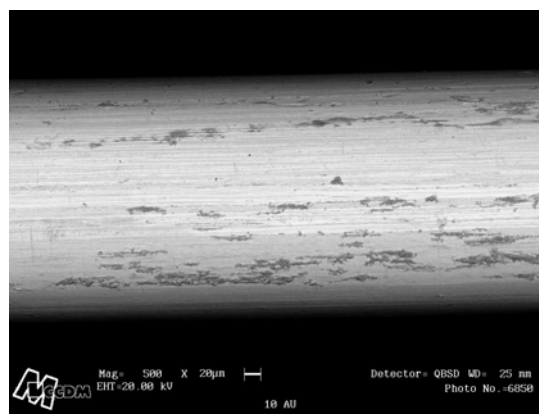


Figura 5.83 – MEV para o Experimento 10 em AU com QBSD.

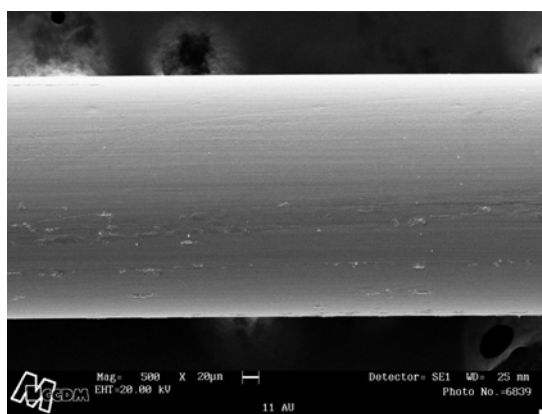


Figura 5.84 – MEV para o Experimento 11 em AU.

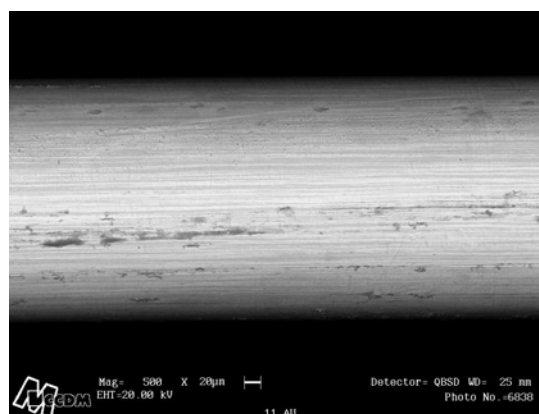


Figura 5.85 – MEV para o Experimento 11 em AU com QBSD.

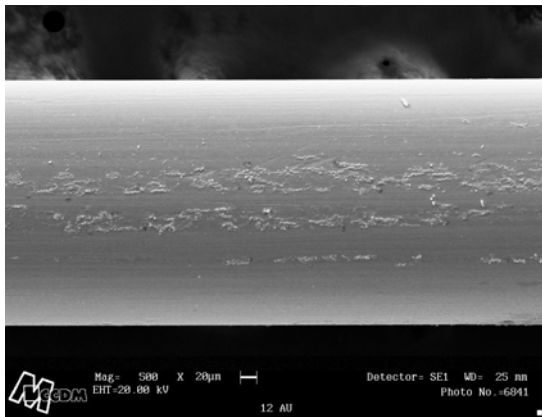


Figura 5.86 – MEV para o Experimento 12 em AU.

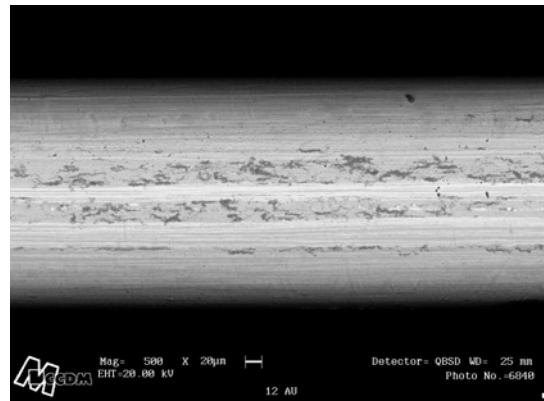


Figura 5.87 – MEV para o Experimento 12 em AU com QBSD.

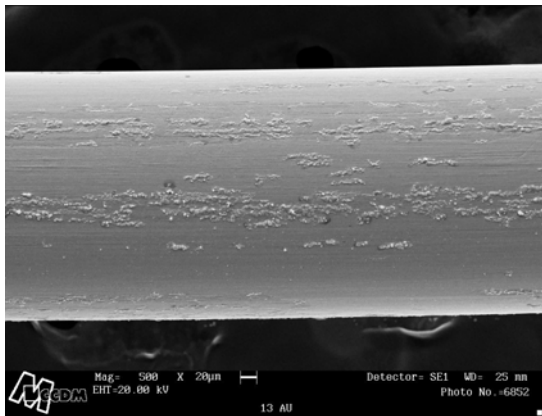


Figura 5.88 – MEV para o Experimento 13 em AU.

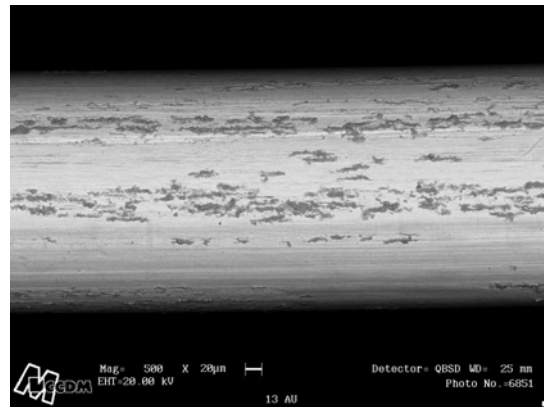
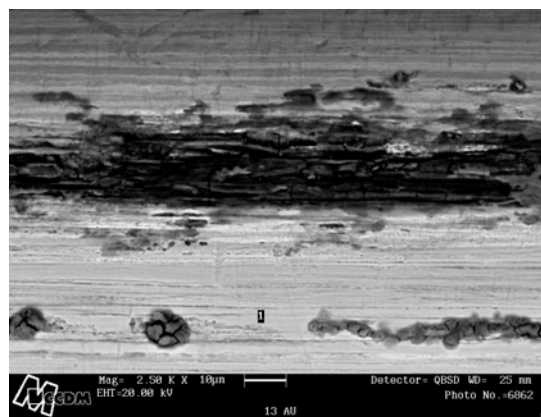


Figura 5.89 – MEV para o Experimento 13 em AU com QBSD.



Ponto 1
(% peso)
C = 1,52
O = 5,98
Si = 1,08
S = 29,30
Fe = 52,76
Cu = 6,59
Zn = 2,41

Figura 5.90 – MEV para o Experimento 13 em AU com QBSD e micro-análise para o Ponto 1.

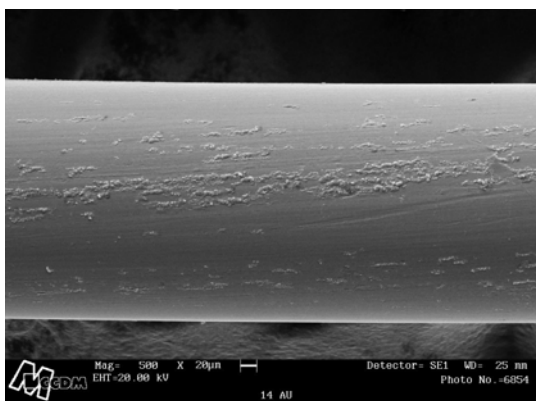


Figura 5.91 – MEV para o Experimento 14 em AU.

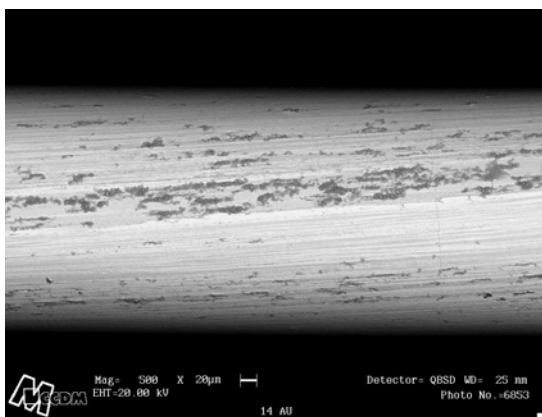


Figura 5.92 – MEV o Experimento 14 em AU com QBSD.

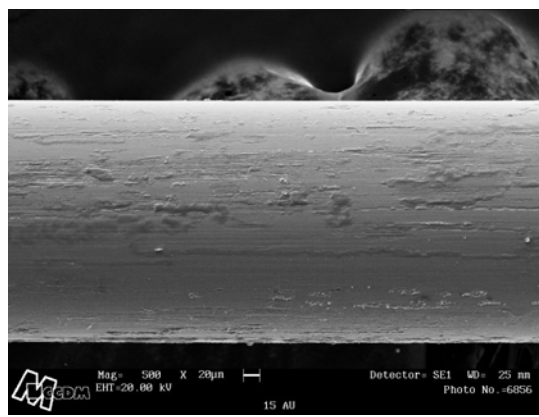


Figura 5.93 – MEV para o Experimento 15 em AU.

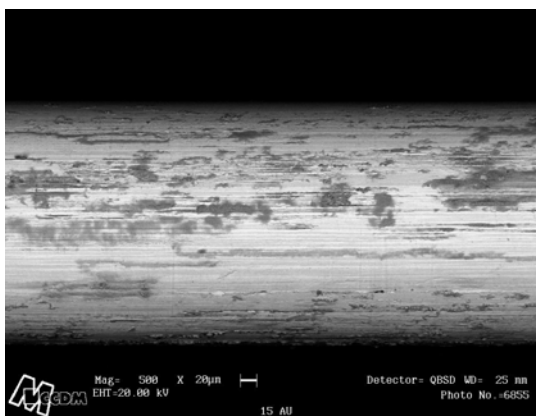
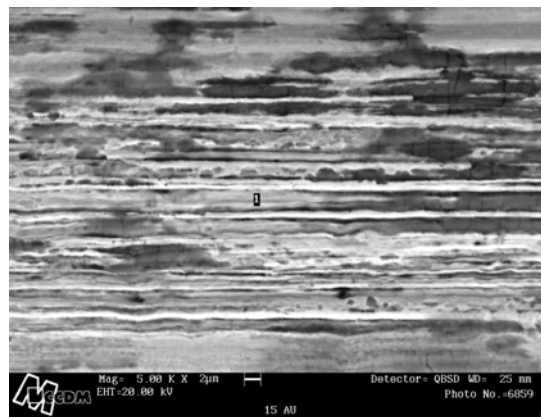


Figura 5.94 – MEV para o Experimento 15 em AU com QBSD.



Ponto 1
 (% peso)
 C = 1,33
 Si = 0,77
 S = 0,26
 Mn = 0,72
 Fe = 96,25
 Cu = 0,58
 Zn = 0,10

Figura 5.95 – MEV para o Experimento 15 em AU com QSD com 5000x de magnificação e micro-análise para o Ponto 1.

Com base aos resultados da micro-análise para a região em questão verificou-se a completa desintegração do filme de Cu_xS , uma vez que o único elemento que aparece com quantidade significativa é o ferro. As linhas transversais podem ser consideradas linhas de trefilação do filamento de aço. Este mesmo efeito, foi observado em outras pesquisas [45].

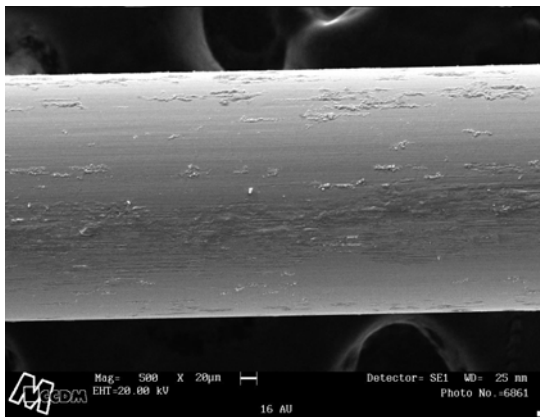


Figura 5.96 – MEV para o Experimento 16 envelhecida em AU.

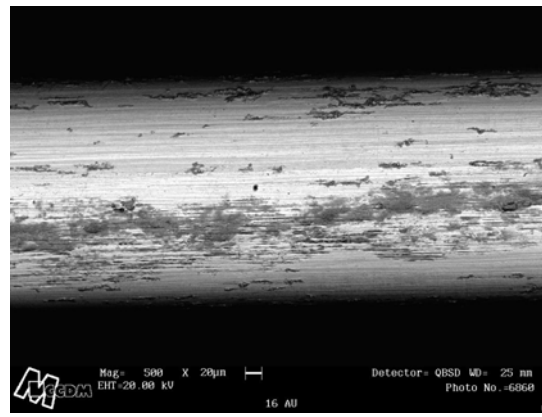


Figura 5.97 – MEV para o Experimento 16 envelhecida em AU com QSD.

De modo geral, todos os experimentos apresentaram a formação de trincas na superfície da corda metálica, sendo que em alguns casos houve a completa remoção da camada de Cu_xS deixando a mostra o substrato de aço, indicando a dissolução de íons de ferro para a superfície da corda [9,45].

5.4.3.4 RESULTADO DA MICRO-ANÁLISE POR EDX PARA A CONDIÇÃO ENVELHECIDA EM AUTO CLAVE

Segundo os resultados da micro-análise para as amostras envelhecidas em Auto Clave, apresentados na Figura 5.98, a relação entre o conteúdo de cobre e de enxofre indicam uma boa relação de proporcionalidade até o Experimento 9. A partir deste, a concentração de Cu, tendencialmente, se reduz. Também notou-se até o Experimentos 9, que os ímpares tiveram reveladas maiores concentrações de cobre e enxofre e menor concentração de ferro, tendo como ponto comum o fato de serem vulcanizados em temperatura mais baixa (150 °C) que, segundo pesquisas [6,19,29], pode favorecer a formação de sulfeto de cobre, uma vez que o composto só começa a retirar enxofre do sistema para a vulcanização após um tempo mais longo. Tal fenômeno não foi observado em outras condições.

Por ser a condição mais severa para a degradação da interface, como pôde ser observado nos valores de carga e aparência obtidos no ensaio de adesão e, quando foi submetido ao envelhecimento com vapor saturado, evidenciou-se a provável formação de óxido de ferro bem abaixo da camada de Cu_xS , que pode ter perdido a coesão pelo crescimento desta estrutura, permitindo que íons de ferro se difundissem para a superfície e se ligassem ao oxigênio. Processo semelhante já foi evidenciado em outra pesquisa [45].

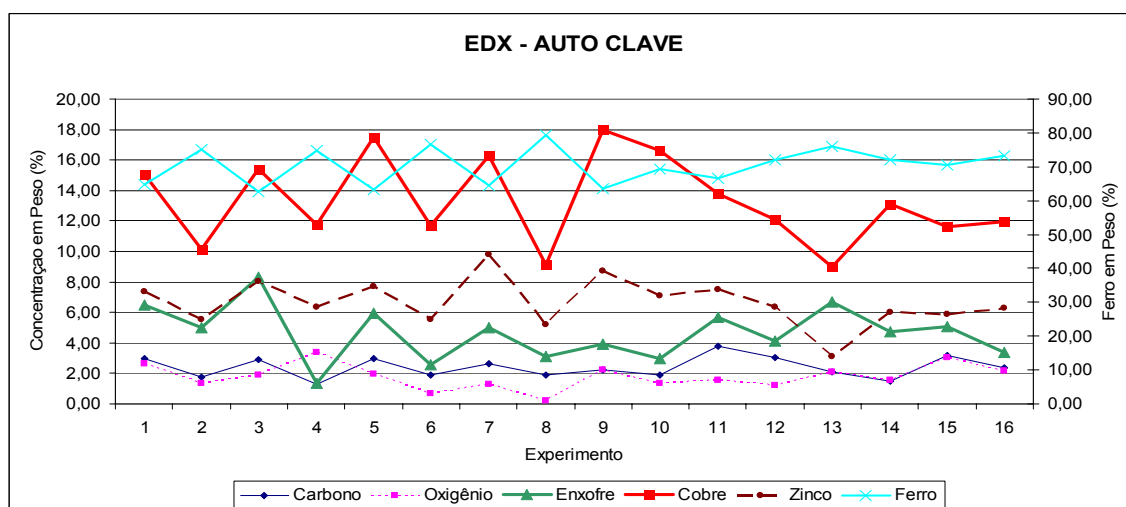


Figura 5.98 – Resultado de EDX para os experimentos envelhecidos em AU.

O emprego do sistema HMMM e Resorcinol, reconhecido por manter a adesão entre a borracha-metal em condições de exposição à umidade, não foi estatisticamente significativo. Não ficou claro o motivo pelo qual este sistema não agiu benéficamente para a manutenção da adesão nas amostras estudadas. Segundo pesquisas, por serem moléculas altamente polares e insolúveis na borracha, tendem a migrar para a superfície da corda e por seu caráter hidrofóbico podem formar uma barreira contra a umidade protegendo a camada de sulfeto de cobre [42,44]. Como o ataque neste envelhecimento é mais rigoroso (vapor a pressão de 1 atm) a umidade pode ter penetrado pelo espaço entre os filamentos que compõem a corda (2x0,30 mm) e não no sentido usual que vai da camada externa de borracha em direção à corda metálica latonada, impedindo a sua ação esperada, como descrito na Figura 5.99.

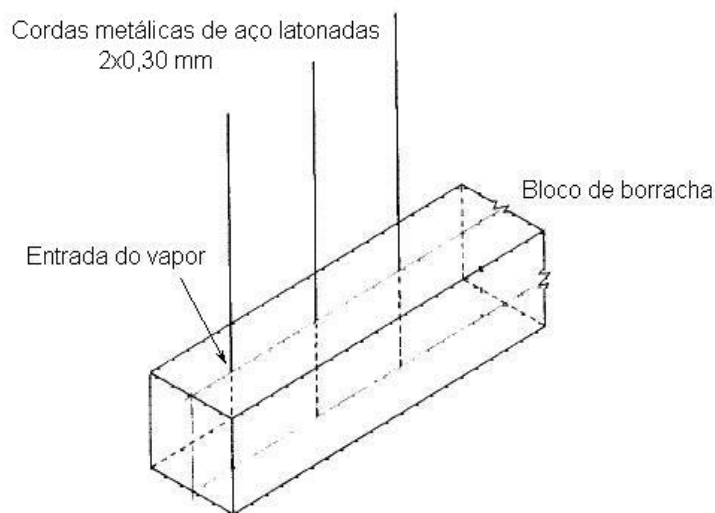


Figura 5.99 – Ponto de entrada do vapor de água nas amostras para adesão.

5.4.4 RESULTADOS DO ENSAIO DE ADESÃO PARA A CONDIÇÃO ENVELHECIDA EM CÂMARA CLIMÁTICA (CC)

Tabela 5.19 – Resultados de Carga e Aparência do ensaio de adesão borracha-metal para a condição envelhecida em Câmara Climática

CONDIÇÃO ENVELHECIMENTO EM CÂMARA CLIMÁTICA					
Experimento	Amostras (n)	Carga (N)	Desvio (N)	Aparência (%)	Desvio (%)
1	14	448,3	8,91	100,0	0,00
2	13	448,0	11,22	100,0	0,00
3	13	427,0	4,64	100,0	0,00
4	15	424,4	7,32	100,0	0,00
5	14	423,6	22,90	100,0	0,00
6	13	410,0	25,56	100,0	0,00
7	14	423,2	5,63	100,0	0,00
8	13	402,6	16,68	100,0	0,00
9	14	420,0	20,42	100,0	0,00
10	15	429,8	24,64	100,0	0,00
11	15	419,4	20,19	100,0	0,00
12	14	391,1	28,50	100,0	0,00
13	15	363,9	36,69	90,0	12,68
14	15	320,9	38,95	75,0	0,00
15	15	368,7	36,88	100,0	0,00
16	14	386,6	31,81	100,0	0,00
1 (Réplica)	13	452,9	4,01	100,0	0,00
2 (Réplica)	12	449,7	8,74	100,0	0,00
3 (Réplica)	14	430,5	3,92	100,0	0,00
4 (Réplica)	13	428,3	2,10	100,0	0,00
5 (Réplica)	14	436,9	14,88	100,0	0,00
6 (Réplica)	14	436,1	24,64	100,0	0,00
7 (Réplica)	14	423,0	7,63	100,0	0,00
8 (Réplica)	14	422,4	10,57	100,0	0,00
9 (Réplica)	14	421,5	26,11	100,0	0,00
10 (Réplica)	14	434,5	20,43	100,0	0,00
11 (Réplica)	14	421,0	13,62	98,2	6,68
12 (Réplica)	14	420,0	11,15	100,0	0,00
13 (Réplica)	14	331,9	28,57	76,8	6,68
14 (Réplica)	14	349,9	20,96	51,8	6,68
15 (Réplica)	14	372,9	39,03	100,0	0,00
16 (Réplica)	14	388,9	22,13	92,9	11,72

5.4.4.1 ANÁLISE DOS RESULTADOS PARA CARGA DE ADESÃO

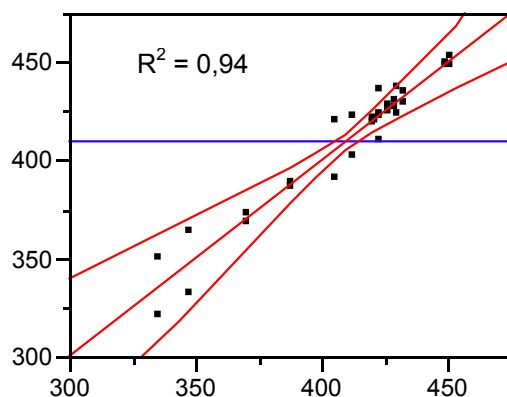


Figura 5.100 – Ajuste dos resultados de Carga para os experimentos envelhecidos em Câmara Climática.

Tabela 5.20 – Influência das variáveis na média da carga de adesão para a condição envelhecida em Câmara Climática.

VARIÁVEL	Pvalor
Cobalto[Alto (0,7)]	<,0001
HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]	<,0001
Cobalto[Alto (0,7)]*HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]	<,0001
HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Corda[Alto Cobre]	0,0009
Cobalto[Alto (0,7)]*Corda[Alto Cobre]	0,0032
Cobalto[Alto (0,7)]*HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Corda[Alto Cobre]	0,0302
Cobalto[Alto (0,7)]*HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Corda[Alto Cobre]*Temperatura[Alto (170)]	0,0851
HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Corda[Alto Cobre]*Temperatura[Alto (170)]	0,1167
Cobalto[Alto (0,7)]*Temperatura[Alto (170)]	0,4778
Cobalto[Alto (0,7)]*HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Temperatura[Alto (170)]	0,5136
Temperatura[Alto (170)]	0,5222
Corda[Alto Cobre]	0,6671
Cobalto[Alto (0,7)]*Corda[Alto Cobre]*Temperatura[Alto (170)]	0,8155
HMMM e Resorcinol[Alto (5 e 2,5)]*Temperatura[Alto (170)]	0,8523
Corda[Alto Cobre]*Temperatura[Alto (170)]	0,9858

TERMOS QUE APRESENTARAM COM AO MENOS 95% DE CONFIANÇA DIFERENÇAS ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVAS PARA A CONDIÇÃO ENVELHECIDA EM CÂMARA CLIMÁTICA

COBALTO

Tabela 5.21 – Efeito do Cobalto na carga de Adesão para CC.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (0,7)	A	430,42375
Baixo (0)	B	390,05563

O Cobalto novamente, foi o principal ingrediente estatisticamente significativo na manutenção da adesão quando a corda metálica latonada foi submetida à ação da umidade por tempo prolongado. Como já havia sido postulado em pesquisas anteriores, não existe diferença fundamental entre a ação da umidade e do vapor, a não ser pela intensidade na degradação da interface [9].

HMMM e RESORCINOL

Tabela 5.22 – Efeito do HMMM e Resorcinol na carga de Adesão para CC.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (5 e 2,5)	A	429,15188
Baixo (0)	B	391,32750

Para a condição envelhecida em Câmara Climática o emprego de HMMM e Resorcinol desempenhou um papel fundamental na retenção da adesão inicial entre a borracha-metal. Segundo pesquisas, por serem moléculas altamente polares e insolúveis na borracha tendem a migrar para a superfície da corda e, por seu caráter hidrofóbico, podem formar uma barreira contra a umidade protegendo a camada de sulfeto de cobre [42,44].

COBALTO x HMMM e RESORCINOL

Tabela 5.23 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol na carga de Adesão para CC.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5)	A	438,63625
Alto (0,7),Baixo (0)	B	422,21125
Baixo (0),Alto (5 e 2,5)	B	419,66750
Baixo (0),Baixo (0)	C	360,44375

A melhor condição para a retenção da adesão inicial foi obtida com a interação entre o Cobalto e o HMMM e Resorcinol que, juntos, trabalharam sinergicamente para a manutenção da adesão entre a borracha e a corda metálica latonada [8,9,14,16,44,45,46].

HMMM e RESORCINOL x CORDA

Tabela 5.24 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Corda na carga de Adesão para CC.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (5 e 2,5),Alto Cobre	A	438,08500
Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre	B	420,21875
Baixo (0),Baixo Cobre	C	398,51875
Baixo (0),Alto Cobre	D	384,13625

Não está claro a razão pela qual a interação entre a Corda e o sistema HMMM e Resorcinol foi estatisticamente significativo, uma vez que, em teoria, não existe correlação físico-química entre estas variáveis.

COBALTO x CORDA

Tabela 5.25 – Efeito da interação do Cobalto x Corda na carga de Adesão para CC.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (0,7),Alto Cobre	A	438,17250
Alto (0,7),Baixo Cobre	B	422,67500
Baixo (0),Baixo Cobre	C	396,06250
Baixo (0),Alto Cobre	D	384,04875

Em condições de envelhecimento em umidade espera-se que os níveis mais altos de adesão fossem atingidos com a corda Baixo Cobre, porque é menos suscetível à degradação e por conseguir manter uma estrutura de Cu_xS mais coesa [8,9,30]. Contudo, a corda tipo Alto Cobre associada ao Cobalto em uma condição não envelhecida atingiu os maiores níveis de adesão, como demonstrado na condição Original. Então, se o envelhecimento não for muito rigoroso, ainda que a corda seja do tipo Alto Cobre e, tendencialmente mais suscetível ao processo de dezincificação, não haverá perda de adesão, porque o Cobalto funciona como um elemento redutor deste processo. Porém, sem a proteção do Cobalto a interface fica suscetível à ação da umidade e temperatura fazendo com que a corda Alto Cobre seja a mais prejudicada.

COBALTO x HMMM e RESORCINOL x CORDA

Tabela 5.26 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol x Corda na carga de Adesão para CC.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Alto Cobre	A	449,72000
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre	B	427,55250
Alto (0,7),Baixo (0),Alto Cobre	B	426,62500
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Alto Cobre	B	426,45000
Alto (0,7),Baixo (0),Baixo Cobre	B	417,79750
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre	B	412,88500
Baixo (0),Baixo (0),Baixo Cobre	C	379,24000
Baixo (0),Baixo (0),Alto Cobre	D	341,64750

O efeito sinérgico da retenção da adesão promovido pelo Cobalto e pelo sistema HMMM e Resorcinol contribui para os maiores valores de adesão encontrados para esta condição de envelhecimento. A corda interage com estes ingredientes, sendo que aquela do tipo Alto Cobre novamente propicia os maiores níveis de adesão quando associada ao Cobalto e ao sistema HMMM e Resorcinol. Por outro lado, na ausência destes ingredientes, que compõe esta combinação, o nível de adesão é menor, segundo a análise estatística.

Os resultados para os termos que não apresentaram diferenças estatisticamente significativas para a condição envelhecida em Câmara Climática estão alocados no APÊNDICE D.

5.4.4.2 APARÊNCIA

Os Experimentos 13 e 14 foram aqueles que apresentaram, significativamente, falha na interface borracha-metal para a condição envelhecida em Câmara Climática. São resultados da combinação de compostos sem ingredientes para adesão e corda Alto Cobre. É importante ressaltar que a corda Alto Cobre é mais suscetível à degradação por umidade [9,30], principalmente, quando não está associada aos benefícios do Cobalto ou do sistema HMMM e Resorcinol para a proteção da estrutura de sulfeto de cobre.

5.4.4.3 ANÁLISE DE MEV PARA A CONDIÇÃO ENVELHECIDA CÂMARA CLIMÁTICA

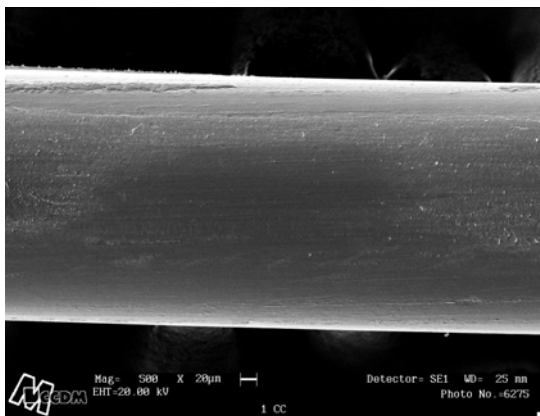


Figura 5.101 – MEV para o Experimento 1 em CC.

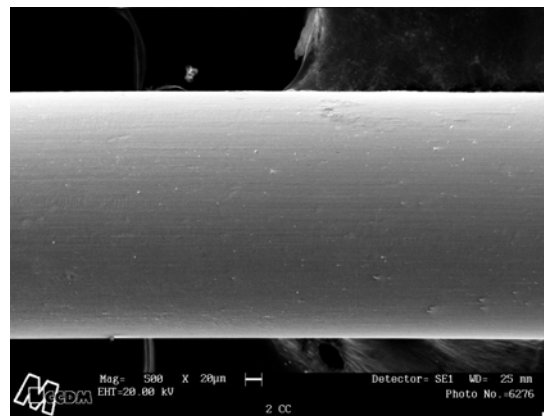


Figura 5.102 – MEV para o Experimento 2 em CC.

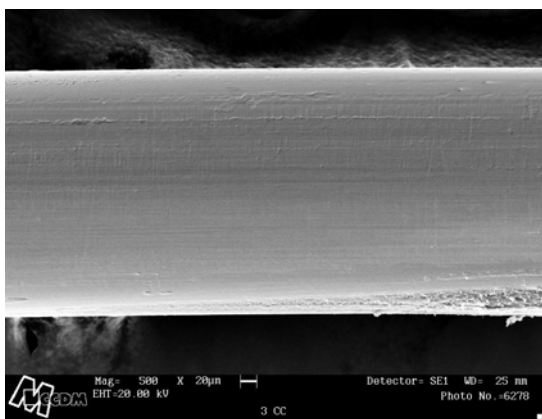


Figura 5.103 – MEV para o Experimento 3 em CC.

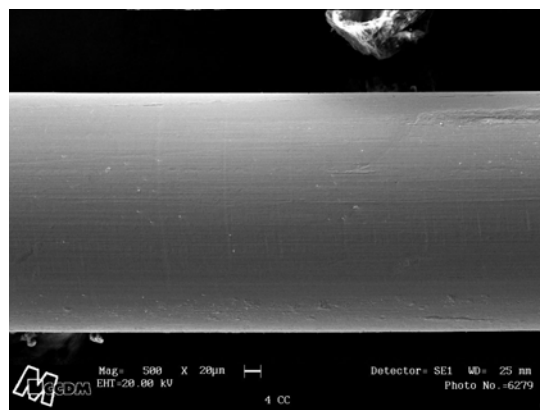


Figura 5.104 – MEV para o Experimento 4 em CC.

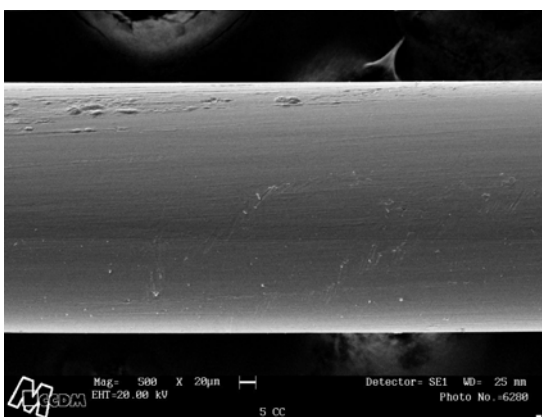


Figura 5.105 – MEV para o Experimento 5 em CC.

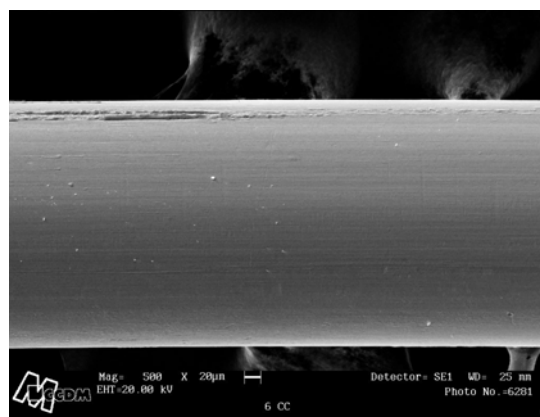


Figura 5.106 – MEV para o Experimento 6 em CC.

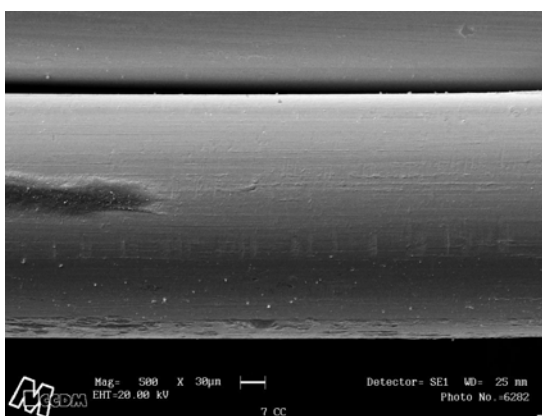


Figura 5.107 – MEV para o Experimento 7 em CC.

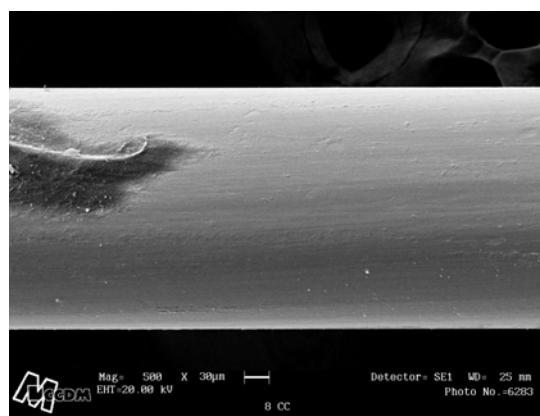


Figura 5.108 – MEV para o Experimento 8 em CC.

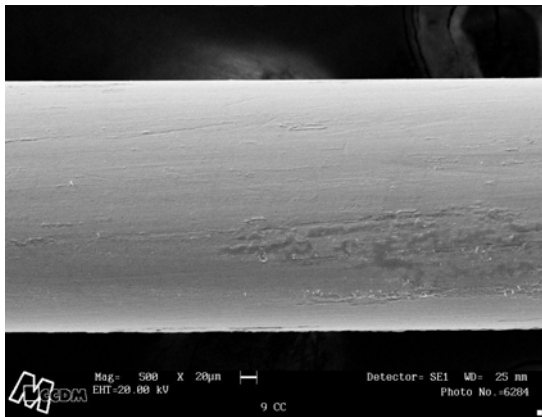


Figura 5.109 – MEV para o Experimento 9 em CC.

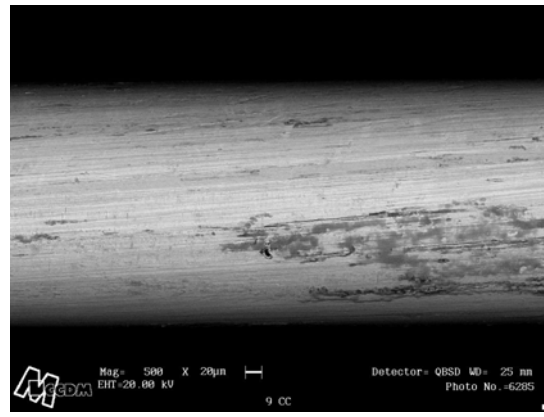


Figura 5.110 – MEV para o Experimento 9 em CC com QSBD.

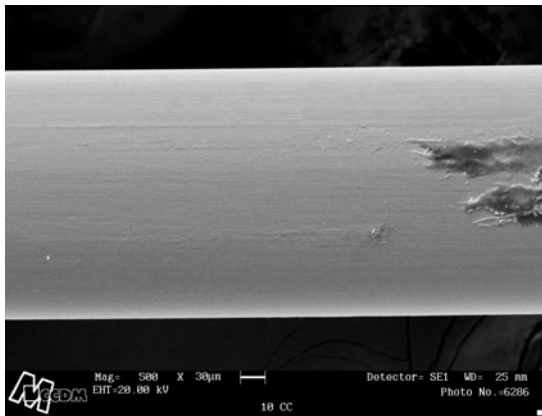


Figura 5.111 – MEV para o Experimento 10 em CC.

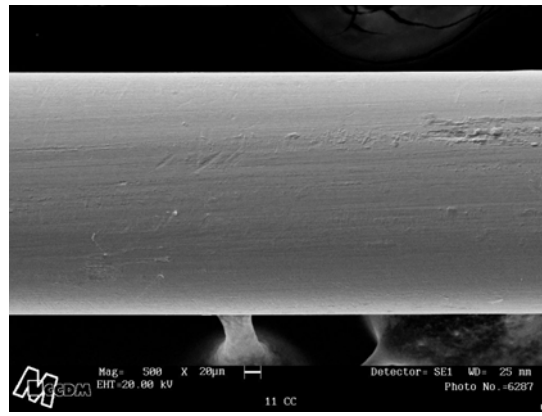


Figura 5.112 – MEV para o Experimento 11 em CC.

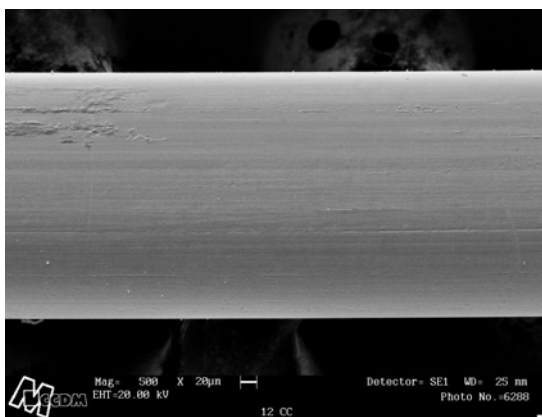


Figura 5.113 – MEV para o Experimento 12 em CC.

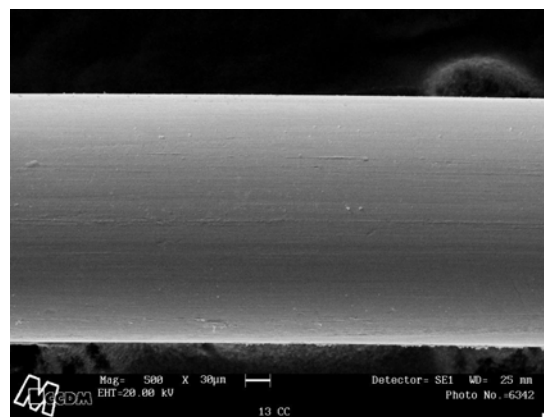


Figura 5.114 – MEV para o Experimento 13 em CC.

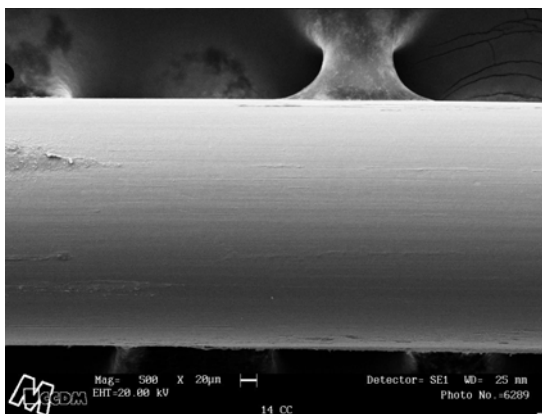


Figura 5.115 – MEV para o Experimento 14 em CC.

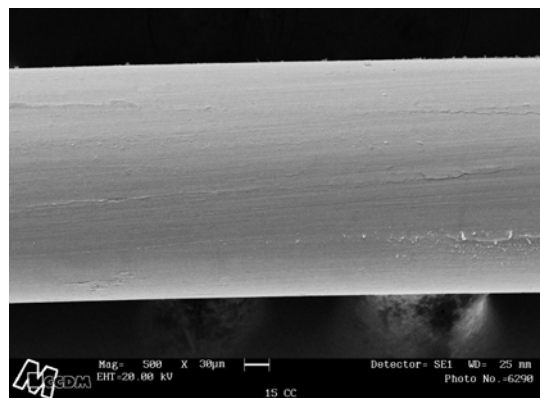


Figura 5.116 – MEV para o Experimento 15 em CC.

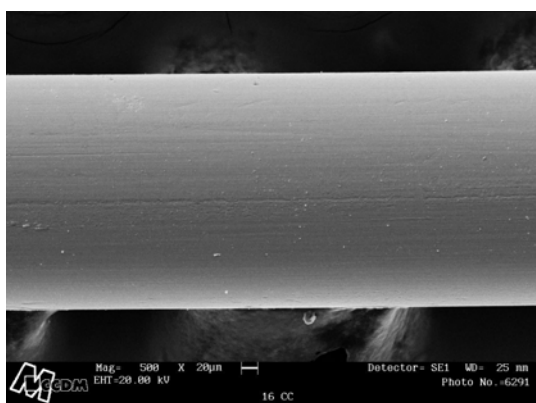


Figura 5.117 – MEV para o Experimento 16 em CC.

Novamente, não foram identificadas diferenças significativas entre nas amostras analisadas por MEV.

5.4.4.4 RESULTADO DA MICRO-ANÁLISE POR EDX PARA A CONDIÇÃO ENVELHECIDA EM CÂMARA CLIMÁTICA

Como nas condições Original e envelhecida em Estufa, existe novamente uma boa relação entre o enxofre e cobre, conforme pode ser observado na Figura 5.118, sugerindo a formação da estrutura de Cu_xS ,

entretanto sem acarretar excessiva formação do sulfeto e posterior fragilização como foi observado no envelhecimento em Auto Clave.

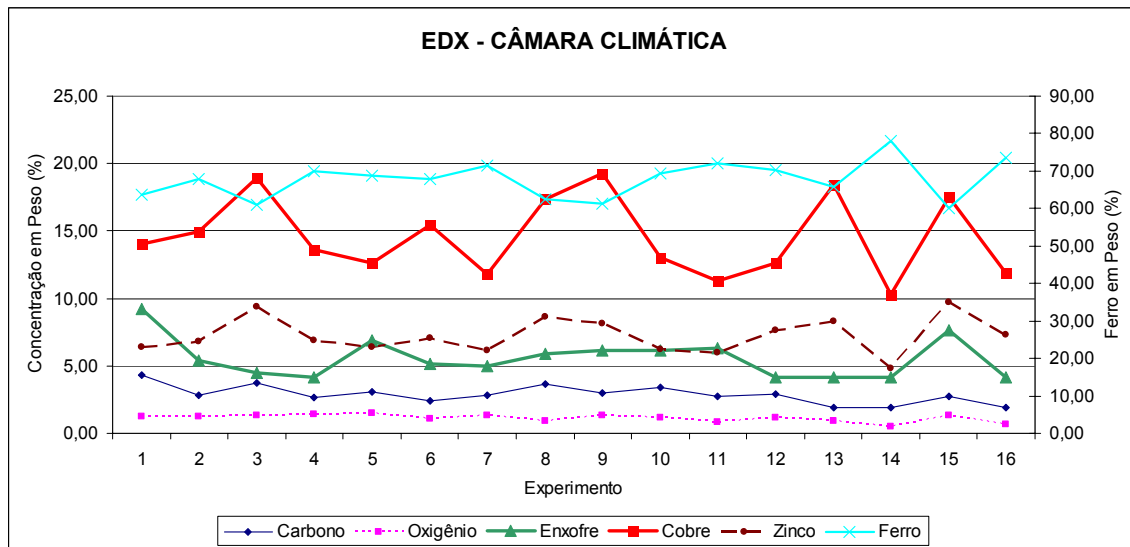


Figura 5.118 – Resultado de EDX para os experimentos envelhecidos em CC.

Embora no ensaio de extração das cordas metálicas do bloco de borracha para os Experimentos 13 e 14 tenha ocorrido a falha mais importante na interface borracha-metal, durante a análise de MEV não foi encontrado nada que as diferenciava das demais versões, como pode ser verificado nas Figura 5.114 e Figura 5.115, assim como no resultado da micro-análise. Porém, segundo pesquisas [8,9,30], este resultado se deve ao fato de cordas do tipo Alto Cobre serem mais suscetíveis à degradação da interface, em função da perda de coesão com o substrato pelo processo de dezincificação, acelerado pela presença de umidade. Estas versões, não contavam com a proteção exercida pelo cobalto e pelo sistema HMMM e resorcinol [7,8,9,12,13,36,38,40,41,42,43,44].

5.5 RESULTADOS DA MICRO-ANÁLISE POR EDX CONSIDERANDO TODAS AS CONDIÇÕES DE ENVELHECIMENTO

Utilizando os dados disponíveis da micro-análise para cada experimento e condição de envelhecimento foram agrupados os resultados conforme a Figura 5.119.

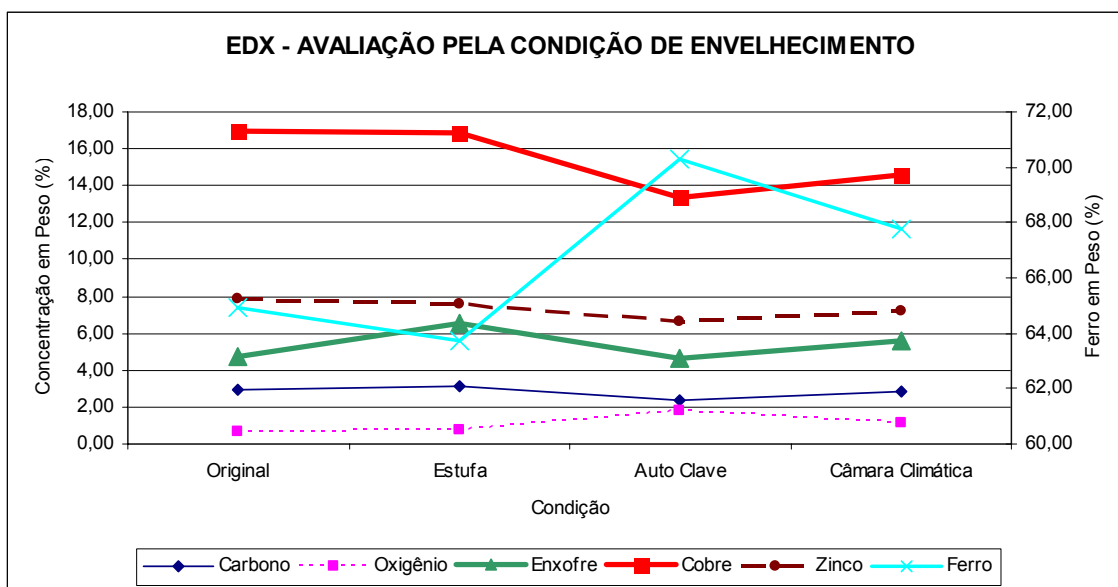


Figura 5.119 – Resultado de EDX em todas as condições de envelhecimento considerando todos os experimentos.

Em relação à condição Original, verificou-se uma redução da quantidade de cobre com aumento significativo da quantidade de ferro para as amostras que foram envelhecidas em Auto Clave e Câmara Climática sugerindo a perda de força coesiva da estrutura de Cu_xS [7,8,9]. Este fenômeno pode ter permitido a migração de íons de ferro do substrato de aço para a região próxima à superfície que pode então ter reagido com o oxigênio presente no ambiente com vapor saturado e sob umidade como verificado em outras pesquisas [45].

Levando-se em consideração também o composto nesta avaliação, conforme a Figura 5.120, fica evidente que para a condição envelhecida em Auto Clave os resultados da micro-análise principalmente para o Composto A, que não tem em sua formulação nenhum promotor de adesão borracha-metal é o maior responsável pela redução da quantidade de cobre e aumento da quantidade de ferro e oxigênio para esta condição, pois é também, entre todas

as versões, aquela que apresenta a maior susceptibilidade à degradação, como pôde ser observado no MEV para o Experimento 15, conforme Figura 5.95, na qual parte do filme de Cu_xS que recobria a corda não estava mais presente, deixando a mostra o substrato de aço.

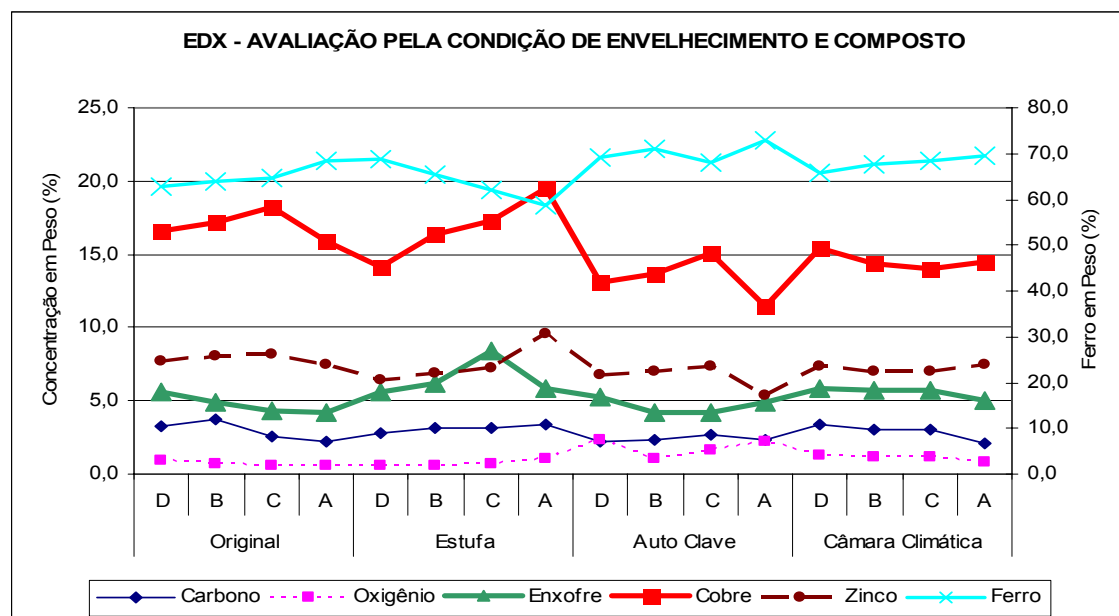


Figura 5.120 – Resultado de EDX pelo tipo de composto em todas as condições de envelhecimento.

A mesma separação pode ser feita para o tipo de corda e para a temperatura de vulcanização empregada nos experimentos, conforme as Figura 5.121 e Figura 5.122. Analisando a variável corda, percebeu-se que aquela do tipo Baixo Cobre apresentou mediamente uma maior concentração de ferro nas condições estudadas, sendo que a causa deste resultado pode, ainda que em parte, estar ligada a menor espessura depositada na corda conforme a análise apresentada na Tabela 5.1. Tendo como referência a condição Original, ocorreu uma menor variação neste elemento para as condições envelhecidas em Auto Clave e Câmara Climática com respeito à corda tipo Alto Cobre, que indica uma menor suscetibilidade ao processo de dezincificação que leva a perda de coesão da estrutura de Cu_xS e conseqüente migração de íons de ferro em direção à superfície da corda [8,9,30]. Tendencialmente, também se encontra menor concentração de enxofre para a corda Baixo Cobre motivada pela menor quantidade de inclusões de cobre na

camada de ZnO antes do início da vulcanização [8,9]. Em condições de envelhecimento, a maior espessura da camada de zinco, auxilia no controle da espessura da camada de sulfeto, reduzindo a susceptibilidade à falha na interface com o substrato de aço.

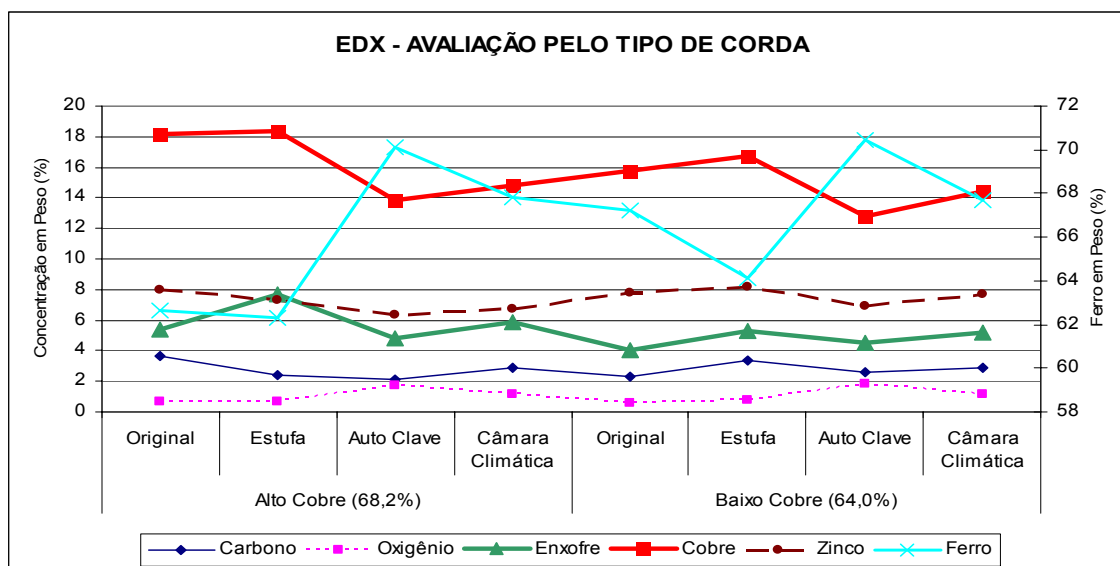


Figura 5.121 – Resultados de EDX para o tipo de corda em todas as condições de envelhecimento.

Com base nos resultados de EDX e tendo como variável a temperatura de vulcanização apresentada na Figura 5.122, percebeu-se uma maior estabilidade da quantidade de enxofre, cobre e ferro para a temperatura de 150 °C em todas as condições de envelhecimento quando comparadas à temperatura de 170 °C e principalmente para Auto Clave, condição na qual houve queda significativa da quantidade de cobre e enxofre e aumento expressivo na quantidade de ferro. A temperatura de 170 °C, quando combinada as variáveis corda e cobalto, teve efeito significativo, reduzindo a adesão, conforme apresentado na análise estatística nas Tabela 5.17 e Tabela 5.18. De alguma forma, a maior temperatura de vulcanização pode ter influenciado negativamente na qualidade do Cu_xS formado, como postulado em pesquisa recente [13], ou ainda, interferido no tipo e na formação das ligações cruzadas, empobrecendo as características do composto, podendo levar a

formação de uma estrutura de Cu_xS mais suscetível aos efeitos de um processo de degradação.

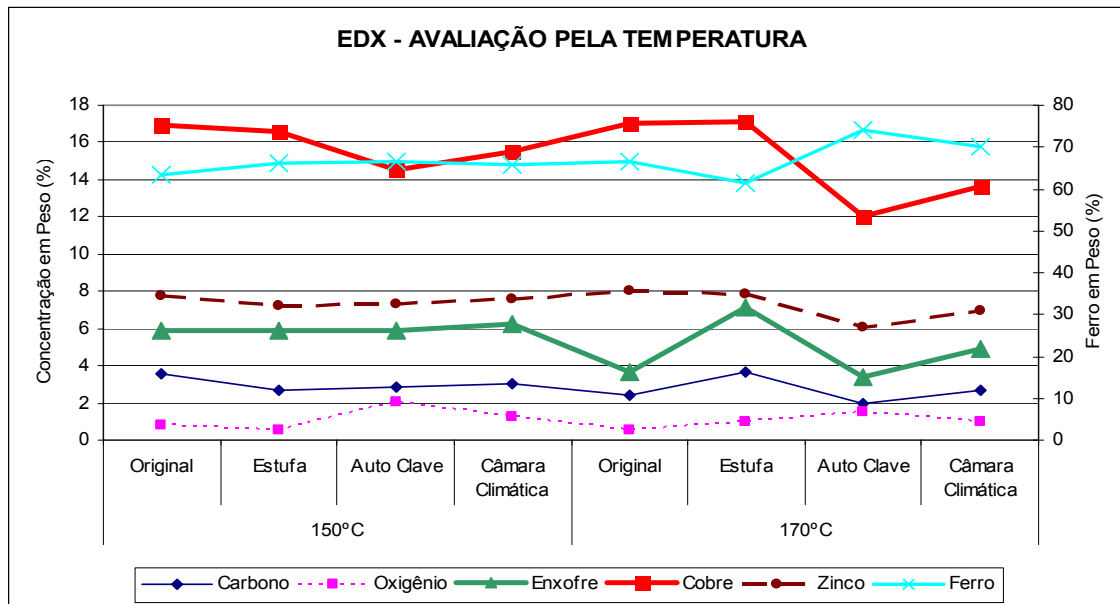


Figura 5.122 – Resultados de EDX para a temperatura de vulcanização em todas as condições de envelhecimento.

5.6 RESULTADOS DA ANÁLISE DA SUPERFÍCIE POR XPS

Foram selecionadas para esta análise, as amostras relativas aos Experimentos 1, 3, 4 e 9, envelhecidas em Auto Clave, cujas combinações de variáveis foram demonstradas na Tabela 4.3. Desta forma, foi confrontado o tipo de corda empregada, a temperatura de vulcanização e o emprego do cobalto e sistema HMMM e Resorcinol. Para a análise de XPS foi necessário montar o porta-amostras com vários filamentos, colocados um ao lado do outro, em função da resolução lateral do equipamento. Desta forma, os resultados obtidos correspondem a média destas amostras.

Foram detectados carbono, oxigênio, ferro, cobre e zinco, além de enxofre e cálcio em algumas amostras, conforme a Tabela 5.27. O cobalto não foi detectado em nenhuma das amostras analisadas, diferentemente de outras

pesquisas [34,43] que, fazendo a análise por XPS em perfil de profundidade, encontraram cobalto no interior da corda metálica oriundos do composto.

Tabela 5.27 - Energias de ligação (em eV). As percentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente para um determinado pico.

Amostra	Energia de ligação (eV)				
	C 1s	O 1s	Fe 2p _{3/2}	Cu 2p _{3/2}	Zn 2p _{3/2}
1 AU	283,0 (33 %)	528,1 (9 %)	710,7	932,5	1022,0
	284,8 (54 %)	529,9 (44 %)			
	286,5 (10 %)	531,7 (43 %)			
	288,6 (3 %)	533,4 (4 %)			
3 AU	283,0 (33 %)	528,1 (12 %)	708,6 (18 %)	932,4	1021,7
	284,8 (55 %)	529,9 (47 %)	710,6 (82 %)		
	286,9 (9 %)	531,7 (39 %)			
	289,0 (3 %)	533,8 (3 %)			
4 AU	283,2 (38 %)	528,3 (10 %)	710,7	932,5	1021,9
	284,8 (52 %)	530,0 (41 %)			
	286,7 (8 %)	531,6 (40 %)			
	288,4 (2 %)	533,0 (9 %)			
9 AU	283,0 (36 %)	528,9 (15 %)	709,2 (24 %)	932,3	1021,8
	284,8 (53 %)	530,3 (40 %)			
	286,5 (9 %)	531,9 (38 %)	711,3 (76 %)		
	288,1 (2 %)	533,6 (7 %)			

O pico C 1s foi decomposto em quatro componentes. O componente a 284,8 eV corresponde a ligação C-C ou C-H; o componente a aproximadamente 283 eV está associado a algum carbeto metálico (C-Me), o componente a 286,5-287 eV está associado a C-O; o componente a 288-289 eV corresponde a C=O.

O pico O 1s foi ajustado com quatro componentes. Os óxidos metálicos apresentam picos na faixa 528 a 531 eV. Por exemplo, 530 eV para Fe₂O₃ e

530,4 eV para ZnO. As outras contribuições estão associadas a C-O (532,3-533,3 eV) e C=O (531,1-531,8 eV).

Segundo o “*handbook*”, Fe 2p_{3/2} para Fe₂O₃ tem energia de ligação de 710,9 eV, para FeO, 709,4 eV, e para FeS, a 710,3 eV e/ou 712,2 eV, para FeS. Este resultado confirma a suposição apresentada na análise de EDX para as amostras envelhecidas em Auto Clave que sugeriam a formação de um óxido metálico, provavelmente, sendo FeO e/ou Fe₂O₃. No caso do cobre Cu 2p_{3/2} para Cu metálico aparece em 932,7 eV. Zn 2p_{3/2} para Zn metálico ocorre a 1021,8 eV e, para ZnO, a 1021,8 eV. Os espectros da análise por XPS estão disponíveis no APÊNDICE E.

Se considerados apenas os elementos ferro, cobre e zinco para a condição envelhecida em Auto Clave conforme a Figura 5.123, o Experimento 3 foi aquele que resultou na menor concentração de ferro na superfície da amostra indicando que a corda metálica Baixo Cobre, associada a menor temperatura de vulcanização e ao composto com cobalto, HMMM e Resorcinol como elementos promotores de adesão propiciaram maior preservação da superfície pela redução da migração de íons de ferro para a superfície [7,8,9,13,36,38,40,41,42,43,44].

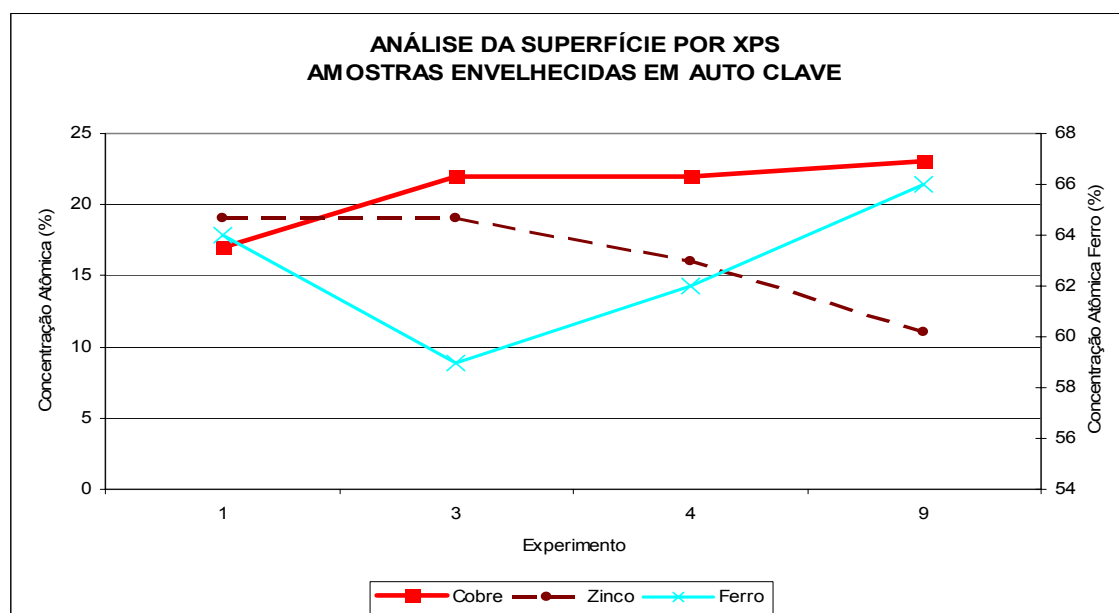


Figura 5.123 – Resultados de XPS para as amostras envelhecidas em Auto Clave.

Por outro lado, o Experimento 9, que não tem em sua composição o cobalto, apresentou a maior concentração de ferro entre as amostras analisadas, mostrando a importância já confirmada anteriormente do cobalto na formulação dos compostos. Chama a atenção o resultado da quantidade de cobre e zinco para o Experimento 1, já que se trata de uma corda do tipo Alto Cobre, cuja concentração deste elemento comparativamente ao demais experimentos deveria ter sido maior para o cobre, e menor no caso da concentração de zinco.

6 CONCLUSÕES

Durante o desenvolvimento deste trabalho, foram caracterizados individualmente os vários elementos empregados para o estudo da interface borracha-metal: as cordas metálicas de aço latonadas cujo teor de cobre variou de 64 a 68,2%, os compostos de borracha que levaram em sua formulação promotores de adesão como o cobalto e o sistema HMMM e resorcinol, além da temperatura de vulcanização que interfere nas propriedades do composto e também influencia no resultado da adesão borracha-metal.

Como verificado em trabalhos anteriores, por meio da micro-análise por EDX, verificou-se que a concentração de cobre e zinco para grandes áreas ao longo da corda metálica de aço latonada se manteve praticamente constante. Porém, analisando pontualmente regiões distintas dentro de uma mesma área foram encontrados pontos onde a presença de latão era abundante e outros em que era praticamente ausente. Este pode ser um dos muitos fatores que levam a perda de adesão borracha-metal.

Os promotores de adesão interferem na cinética de vulcanização, nas propriedades físicas e na densidade de ligações cruzadas dos compostos. O cobalto favoreceu o consumo inicial de enxofre e juntamente com sistema HMMM e Resorcinol, que formam uma rede de ligações paralelas, aumentaram o módulo, a dureza, a densidade do composto e a DLC. Apesar de ter sido adotado o mesmo grau de vulcanização para as temperaturas de 150 e 170 °C, nesta última foi verificado um empobrecimento das propriedades do composto que pode estar ligado ao tipo e qualidade das ligações cruzadas formadas. Normalmente, quando expostos às condições de envelhecimentos propostas neste trabalho, todos os compostos se degradaram, em maior ou menor grau. Como em outras pesquisas, não foi possível correlacionar as propriedades que foram obtidas neste trabalho para os compostos e os resultados da adesão.

A adesão borracha-metal foi avaliada segundo a norma ASTM D2229. Um delineamento de experimentos foi proposto levando em consideração: o tipo de corda (Alto e Baixo Cobre), o emprego de Cobalto, do sistema HMMM e

Resorcinol e o efeito da temperatura de vulcanização. Foi avaliada estatisticamente a carga de extração das cordas metálicas do bloco de borracha e a aparência (cobertura de borracha remanescente sobre a corda), nas condições: a novo (Original), envelhecida termicamente (Estufa), em vapor (Auto Clave) e sob umidade (Câmara Climática).

O mecanismo mais aceito e que permite a ligação da borracha com o metal prevê a ligação do cobre disponível na superfície da corda com o enxofre contido no composto, formando uma estrutura amorfa e dendrítica de Cu_xS com alta área superficial ainda no início da vulcanização, neste momento o composto se deforma envolvendo as dendritas e quando a vulcanização está concluída ocorre um inter-travamento mecânico do composto com as dendritas que se desenvolveram na superfície da corda. Porém, como esta interface é suscetível à degradação, a adesão foi estudada também em condições de envelhecimento.

Para as amostras não envelhecidas, a corda tipo Alto Cobre promoveu os maiores valores de adesão, motivados pela maior disponibilidade de cobre na superfície da corda, para reagir com o enxofre e formar Cu_xS . Ainda as interações CobaltoxCorda e CordaxTemperatura foram estatisticamente significativos.

Quando envelhecido em Estufa, somente o emprego do sistema HMMM e Resorcinol foi estatisticamente significativo para a adesão. Com os resultados obtidos neste trabalho, não foi possível identificar uma causa específica que justificasse este resultado. Talvez, ele esteja ligado ao fato das análises efetuadas não serem completamente representativas da região vizinha à interface borracha-metal.

A condição envelhecida em Auto Clave foi a mais agressiva para degradação da interface borracha-metal, onde foram observados os menores valores de carga de adesão e aparência. O emprego de Cobalto, como esperado, foi o maior responsável para se atingir os maiores valores de adesão. A corda Baixo Cobre neste caso agiu benéficamente na manutenção da adesão já que é menos suscetível ao processo de “dezincificação” que promove a fragilização com o substrato de aço levando a perda de adesão. A

interação entre a temperatura de 170 °C com a corda e o cobalto foram estatisticamente negativos para a adesão.

Em teoria, não existe diferença significativa entre o envelhecimento em vapor e sob umidade, somente que no primeiro caso o efeito é mais intenso. Porém, os resultados de carga de adesão para a condição envelhecida em Câmara Climática, mostraram que, além do Cobalto, o sistema HMMM e Resorcinol foi efetivo na proteção da interface e manutenção da adesão. Este sistema, segundo teoria previamente formulada, forma resinas polares que tendem a migrar para a superfície da corda funcionando como uma barreira pelo seu caráter hidrofóbico, protegendo assim dos efeitos nocivos da umidade. Se por um lado a corda tipo Alto Cobre combinada com o Cobalto e ao sistema HMMM e Resorcinol ajudou a levar aos maiores valores de adesão para esta condição, na ausência destes ingredientes resultou estatisticamente nos níveis mais baixos.

Todas as combinações tiveram a interface avaliada por MEV e micro-análise por EDX. Utilizando principalmente o sinal de elétrons retro-espalhados para a geração das imagens, fica evidente a formação das estruturas de Cu_xS , que juntamente com os resultados encontrados na micro-análise não deixam dúvidas da ligação entre o cobre e o enxofre na superfície das cordas.

Como era esperado, para a condição Original não houve falha na interface borracha-metal, resultando em 100% de cobertura de borracha nos corpos de prova analisados. O resultado das análises envelhecidas em Estufa e Câmara Climática, revelam maior formação de Cu_xS e para a última foi verificado mais falhas na interface borracha-metal dos corpos de prova extraídos do bloco de borracha. Para esta condição, foi identificada maior concentração de ferro na superfície da corda confirmando o resultado anterior que indica a ação de um processo de degradação da interface.

Em função dos resultados encontrados para a carga e aparência nas amostras envelhecidas em Auto Clave, verificou-se que esta foi a condição de envelhecimento mais agressiva para a adesão. Nas microscopias destas amostras a degradação provocada pela ação do vapor, levou a formação de trincas na camada de Cu_xS com aumento da quantidade de ferro e oxigênio,

sugerindo a formação de um óxido metálico, que foi posteriormente confirmado mediante os resultados da análise de XPS. Nesta condição, segundo os resultados da micro-análise, foi possível verificar que a maior degradação da interface ocorreu nas amostras que utilizavam o composto sem nenhum promotor de adesão, acarretando na maior concentração de ferro e oxigênio e redução da quantidade de cobre.

Quando foram empregadas a corda tipo Baixo Cobre e a temperatura de vulcanização de 150 °C houve contribuição para a redução da migração de íons de ferro para a superfície da corda, nas diversas condições de envelhecimento, favorecendo a integridade do filme de sulfeto. Em síntese, não foi encontrada uma combinação única que garantisse o máximo de adesão e retenção em todas as condições analisadas. Porém, a combinação que propiciou o melhor balanço entre retenção da adesão e preservação da interface utiliza composto de borracha com os promotores de adesão Cobalto e sistema HMMM e Resorcinol, vulcanizados em temperatura mais baixa (150 °C) e corda tipo Baixo Cobre.

Este trabalho, através da avaliação da influência do Cobalto, do sistema HMMM e Resorcinol e da temperatura na adesão para as cordas tipo Alto Cobre e Baixo Cobre, poderá contribuir no desenvolvimento de novos processos, compostos e cordas otimizados para emprego na indústria de pneumáticos, buscando garantir o máximo nível de adesão e manutenção da integridade da interface borracha-metal para os pneus produzidos pela Pirelli.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Neste trabalho não foi elucidada a razão pela qual o sistema HMMM e Resorcinol foi estatisticamente significativo para a melhoria da adesão nas amostras envelhecidas em Estufa. Assim, sugere-se repetir a avaliação para esta condição fazendo o ensaio aeróbico e anaeróbico, e verificar se o resultado obtido está relacionada a proteção térmica ou oxidativa da interface e composto.
- Caracterização da superfície por AES, ou outra técnica de espectroscopia, que possibilite avaliar em perfil de profundidade a formação da interface, determinando a espessura das camadas de Cu_xS e ZnO pela análise dos elementos: Cu, S, Zn, O e C.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CAPELLE, G. Calendering technology. In: BHOWMICK, A. N.; HALL, M. M.; BENAREY, H. A. (Ed.). **Rubber products manufacturing technology**. New York: Marcel Dekker, 1994. Cap. 4.
- 2 BARANWAL, K.; STEPHENS, H. (Ed.). **Elastomer technology: special topics**. Ohio: American Chemical Society, 2003.
- 3 COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Aspectos históricos da Vulcanização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n.2, p.125-129, 2001.
- 4 KREJSA, M. R.; KOENIG, J. L. A review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization. **Rubber Chemistry and Technology**, v.66, p.376-410, 1993.
- 5 BUCHAN, S.; SHANKS, J. R. A study of the rubber-metal bond. **Rubber Chemistry and Technology**, v.19, p.956-967, 1946.
- 6 BUCHAN, S. **Rubber to metal bonding**. London: Crosby Lockwood & Son Ltd, 1948.
- 7 VAN OOIJ, W. J. Mechanism of rubber-to-brass adhesion: effect of rubber composition on the adhesion. **Rubber Chemistry and Technology**, v.51, p.51-71, 1978.
- 8 VAN OOIJ, W. J. Fundamental aspects of rubber adhesion to brass-plated steel cord. **Rubber Chemistry and Technology**, v.52, p.605-675, 1979.

- 9 VAN OOIJ, W. J. Mechanism and theories of rubber adhesion to steel tire cords – an overview. **Rubber Chemistry and Technology**, v.57, p.421-456, 1984.
- 10 KRETZSCHMAR, T.; HUMMEL, K.; HOFER, F. The influence of different brass pretreatments on rubber-metal bonding: investigated by Analytical Electron Microscopy. **Rubber Chemistry and Technology**, v.66, p.837-848, 1993.
- 11 CHANDRA, A. K.; MUKHOPADHYAY, R.; BHOWMICK, A. K. Studies of dynamic adhesion between steel cord and rubber using a new testing method. **Polymer Testing**, v.15, p.13-34, 1996.
- 12 KIM, J. M.; VAN OOIJ, W.J. Study of rubber-brass adhesion mechanism by Secondary ion Mass Spectrometry. **Rubber Chemistry and Technology**, v.75, p.199-214, 2002.
- 13 KIM, J. M. **An investigation of the adhesion interface formed in squalene model system on brass**. 2002. 247 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – University of Cincinnati, Cincinnati, 2002.
- 14 NAH, C.; SOHN, B.Y.; PARK, S. J. Adhesion of brass/cobalt/copper-plated steel cord to a typical rubber compound. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v.16, n.6, p.653-667, 2002.
- 15 YAMAUCHI, M. T. *et al.* Examination of rubber adhesion property of brass film on steel formed by magnetron sputtering. **Rubber Chemistry and Technology**, v.78, p.105-113, 2005.

- 16 HOTAHA, T.; ISHIKAWA, Y.; MORI, K. Effect of compound ingredients on adhesion between rubber and brass-plated steel cord. **Rubber Chemistry and Technology**, v.78, p.175-187, 2005.
- 17 Su, Y. Y.; Shemenski, R. M. The role of oxide structure on cooper wire to the rubber adhesion. **Applied Surface Science**, v.161, p.355-364, 2000.
- 18 YAMAUCHI, M. T. *et al.* Examination of rubber-brass inter-reacted layer of steel cord by cross sectional TEM observation. **Rubber Chemistry and Technology**, v.76, p.1045-1054, 2003.
- 19 VAN OOIJ, W. J. Rubber-to-brass bonding. In: CROWTHER, B. (Ed.). **Handbook of Rubber Bonding**. Shopshire: Editora, 2001. Cap. 6.
- 20 FULTON, W. S.; WILSON, J. C. Review of tyre cord adhesion. In: CROWTHER, B. (Ed.). **Handbook of Rubber Bonding**. Shopshire: Editora, 2001. Cap. 7.
- 21 FULTON, W. S. Steel tire cord-rubber adhesion, including the contribution of cobalt. **Rubber Chemistry and Technology**, v.78, p.426-457, 2005.
- 22 GONÇALVES, M. C. Microscopia eletrônica de varredura. In: CANEVAROLO, S. V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p.165-175.
- 23 CORREA, C. A. Microscopia eletrônica de transmissão. In: CANEVAROLO, S. V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p.177-200.
- 24 NASCENTE, P. A. P. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X In: CANEVAROLO, S. V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p.433-438.

- 25 NASCENTE, P. A. P. Materials characterization by x-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Molecular Catalisys A: Chemical**, 228, p.145-150, 2005.
- 26 NETO, R. B. Raio-X. In: CANEVAROLO, S. V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p.41-60.
- 27 ISHIKAWA, Y.; KAWAKAMI, S. Effects of salt corrosion on the adhesion of brass-plated steel cord to rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, v.59, p.1-15, 1986.
- 28 VAN OOIJ, W. J.; WEENING, W.E.; MURRAY, P.F. Rubber adhesion of brass-plated steel tire cords: fundamental study of the effects of compound formulation variations on adhesive properties. **Rubber Chemistry and Technology**, v.54, p.227-254, 1981.
- 29 HAMED, G. R.; DONATELLI, T. Effect of accelerator type on brass-rubber adhesion. **Rubber Chemistry and Technology**, v.56, p.450-464, 1983.
- 30 MAESELE, A.; DEBRUYNE, E. Problems concerning adhesion of steel wire and steel cord in rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, v.42, p.613-624, 1969.
- 31 GIUFFRIA, R.; MARCELLI, A. Configuration of the brass on brass-plated steel wires in tire cords. **Rubber Chemistry and Technology**, v.55, p.513-524, 1982.
- 32 DRICA-MINIERIS, O. A. More on steel for tires. **Wire Journal**, v.11, p.60-67, 1978.

- 33 MC. CONNELL, J. F.; RICHARDS, J. F. How drawing lubricants affect adhesion of rubber to brass plated tire cord wire. **Wire Journal**, v.4, p.41-45, 1971.
- 34 WADDELL, W. H. *et al.* Mechanism by which precipitated silica improves brass-coated wire-to-natural rubber adhesion. **Rubber Chemistry and Technology**, v.69, p.48-58, 1996.
- 35 VAN OOIJ, V.J.; RANGARAJAN, V. Interfaces between natural rubber and metals. Part1: a study of the interaction between squalene and steel using XPS and SIMS. **Rubber Chemistry and Technology**, v.61, p.594-608, 1988.
- 36 BAKER, L. R.; BRISTOW, G. M. A curing system for rubber bonded to brass-plated tire cord. **Rubber Chemistry and Technology**, v.54, p.797-808, 1981.
- 37 CARPENTER, G.T. The effect of zinc oxide particle size and shape on adhesion of rubber to brass-coated steel radial tire cord. **Rubber Chemistry and Technology**, v.51, p.788-798, 1978.
- 38 ISHIKAWA, Y. Effects of compound formulation on the adhesion of rubber to brass-plated steel cord. **Rubber Chemistry and Technology**, v.57, p.855-878, 1984.
- 39 ALBRECHT, K. D. Influence of curing agents on rubber-to-textile adhesion and rubber-to-steel cord adhesion. **Rubber Chemistry and Technology**, v.46, p.981-998, 1973.
- 40 VAN OOIJ, W. J.; BIEMOND, M. E. F. A novel class of rubber to steel tire cord adhesion promoters. **Rubber Chemistry and Technology**, v.57, p.686-702, 1984.

- 41 HAMED, G. R.; PAUL, R. Effects of various bonding agents on the sulfidation of brass-plated steel cords immersed in squalene mixtures. **Rubber Chemistry and Technology**, v.70, p.541-548, 1997.
- 42 HAMED, G. R.; HUANG, J. Combining cobalt and resorcinolic bonding agents in brass-rubber adhesion. **Rubber Chemistry and Technology**, v.64, p.285-295, 1991.
- 43 FULTON, W. S.; SMITH, G. C.; TICHENER, K. T. Interfacial microanalysis of rubber-tyre-cord adhesion and the influence of cobalt. **Applied Surface Science**, v.221, p.69-86, 2004.
- 44 PATIL, P. Y.; VAN OOIJ, W. J. Mechanistic study of the role of one-component resins in rubber-to-brass bonding in tires. **Rubber Chemistry and Technology**, v.77, p.891-913, 2004.
- 45 PATIL, P. Y.; VAN OOIJ, W. J. Mechanism of adhesion degradation of rubber to brass-plated steel cords. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v.18, n.12, p.1367-1394, 2004.
- 46 PATIL, P. Y.; VAN OOIJ, W. J. Mechanism of improved aged rubber-to-brass adhesion using one-component resins. **Rubber Chemistry and Technology**, v.78, p.155-173, 2005.
- 47 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D5289-95**: rubber properties – vulcanization using rotorless cure meters. Philadelphia, 2001. 7 p.

APÊNDICE A

TERMOS QUE NÃO APRESENTARAM DIFERENÇA ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVAS PARA A CONDIÇÃO ORIGINAL

HMMM e RESORCINOL

Tabela A.1 – Efeito do HMMM e Resorcinol na carga de Adesão para OR.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (5 e 2,5)	A	438,25438
Baixo (0)	A	435,80250

COBALTO x CORDA x TEMPERATURA

Tabela A.2 – Efeito da interação Cobalto x Corda x Temperatura na carga de Adesão para OR.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (0,7),Alto Cobre,Baixo (150)	A	452,43000
Alto (0,7),Alto Cobre,Alto (170)	A	451,73000
Baixo (0),Alto Cobre,Baixo (150)	A	450,32500
Baixo (0),Alto Cobre,Alto (170)	B	442,77250
Baixo (0),Baixo Cobre,Alto (170)	C	426,41750
Alto (0,7),Baixo Cobre,Baixo (150)	C	424,30750
Baixo (0),Baixo Cobre,Baixo (150)	C	424,18250
Alto (0,7),Baixo Cobre,Alto (170)	C	424,06250

COBALTO

Tabela A.3 – Efeito do Cobalto na carga de Adesão para OR.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (0,7)	A	438,13250
Baixo (0)	A	435,92438

TEMPERATURA

Tabela A.4 – Efeito da Temperatura na carga de Adesão para Original

Níveis	Grupos	Média (N)
Baixo (150)	A	437,81125
Alto (170)	A	436,24563

HMMM e RESORCIONAL x CORDA

Tabela A.5 – Efeito da interação HMMM e Resorcinol x Corda na carga de Adesão para OR.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (5 e 2,5),Alto Cobre	A	451,19875
Baixo (0),Alto Cobre	B	447,43000
Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre	C	425,31000
Baixo (0),Baixo Cobre	C	424,17500

COBALTO x TEMPERATURA

Tabela A.6 – Efeito da interação Cobalto x Temperatura na carga de Adesão para OR.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (0,7),Baixo (150)	A	438,36875
Alto (0,7),Alto (170)	A B	437,89625
Baixo (0),Baixo (150)	A B	437,25375
Baixo (0),Alto (170)	B	434,59500

COBALTO x HMMM e RESORCINOL x CORDA x TEMPERATURA

Tabela A.7 – Efeito da interação Cobalto x HMMM e Resorcinol x Corda x Temperatura na carga de Adesão para OR.

Níveis	Grupos	Médias (N)
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Alto Cobre,Baixo (150)	A	454,21500
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Alto Cobre,Alto (170)	A	453,46000
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Alto Cobre,Baixo (150)	A B	451,36500
Alto (0,7),Baixo (0),Alto Cobre,Baixo (150)	A B	450,64500
Alto (0,7),Baixo (0),Alto Cobre,Alto (170)	A B	450,00000
Baixo (0),Baixo (0),Alto Cobre,Baixo (150)	A B	449,28500
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Alto Cobre,Alto (170)	B C	445,75500
Baixo (0),Baixo (0),Alto Cobre,Alto (170)	C	439,79000
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre,Alto (170)	D	426,66500

Níveis	Grupos		Médias (N)
Baixo (0),Baixo (0),Baixo Cobre,Alto (170)		D	426,17000
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre,Baixo (150)		D	425,01000
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre,Alto (170)		D	424,85000
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre,Baixo (150)		D	424,71500
Baixo (0),Baixo (0),Baixo Cobre,Baixo (150)		D	423,65000
Alto (0,7),Baixo (0),Baixo Cobre,Baixo (150)		D	423,60500
Alto (0,7),Baixo (0),Baixo Cobre,Alto (170)		D	423,27500

HMMM e RESORCINOL x CORDA x TEMPERATURA

Tabela A.8 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Corda x Temperatura na carga de Adesão para OR.

Níveis	Grupos		Média (N)
Alto (5 e 2,5),Alto Cobre,Baixo (150)	A		452,79000
Baixo (0),Alto Cobre,Baixo (150)	A		449,96500
Alto (5 e 2,5),Alto Cobre,Alto (170)	A	B	449,60750
Baixo (0),Alto Cobre,Alto (170)		B	444,89500
Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre,Alto (170)		C	425,75750
Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre,Baixo (150)		C	424,86250
Baixo (0),Baixo Cobre,Alto (170)		C	424,72250
Baixo (0),Baixo Cobre,Baixo (150)		C	423,62750

HMMM e RESORCINOL x TEMPERATURA

Tabela A.9 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Temperatura na carga de Adesão para OR.

Níveis	Grupos		Média (N)
Alto (5 e 2,5),Baixo (150)	A		438,82625
Alto (5 e 2,5),Alto (170)	A	B	437,68250
Baixo (0),Baixo (150)	A	B	436,79625
Baixo (0),Alto (170)		B	434,80875

COBALTO x HMMM e RESORCINOL x TEMPERATURA

Tabela A.10 – Efeito da interação Cobalto x HMMM e Resorcinol x Temperatura na carga de Adesão para OR.

Níveis	Grupos		Média (N)
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Baixo (150)	A		439,61250
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Alto (170)	A		439,15500

Níveis	Grupos		Média (N)
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Baixo (150)	A		438,04000
Alto (0,7),Baixo (0),Baixo (150)	A	B	437,12500
Alto (0,7),Baixo (0),Alto (170)	A	B	436,63750
Baixo (0),Baixo (0),Baixo (150)	A	B	436,46750
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Alto (170)	A	B	436,21000
Baixo (0),Baixo (0),Alto (170)		B	432,98000

COBALTO x HMMM e RESORCINOL x CORDA

Tabela A.11 – Efeito da interação Cobalto x HMMM e Resorcinol x Corda na carga de Adesão para OR.

Níveis	Grupos			Média (N)
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Alto Cobre	A			453,83750
Alto (0,7),Baixo (0),Alto Cobre	A	B		450,32250
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Alto Cobre		B	C	448,56000
Baixo (0),Baixo (0),Alto Cobre			C	444,53750
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre			D	425,69000
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre			D	424,93000
Baixo (0),Baixo (0),Baixo Cobre			D	424,91000
Alto (0,7),Baixo (0),Baixo Cobre			D	423,44000

COBALTO x HMMM e RESORCINOL

Tabela A.12 – Efeito da interação Cobalto x HMMM e Resorcinol na carga de Adesão para OR.

Níveis	Grupos		Média (N)
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5)	A		439,38375
Baixo (0),Alto (5 e 2,5)	A	B	437,12500
Alto (0,7),Baixo (0)	A	B	436,88125
Baixo (0),Baixo (0)		B	434,72375

APÊNDICE B

TERMOS QUE NÃO APRESENTARAM DIFERENÇA ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVAS PARA A CONDIÇÃO ENVELHECIDA EM ESTUFA

CORDA

Tabela B.1 – Efeito da Corda na carga de Adesão para ES.

Níveis	Grupo	Média (N)
Alto Cobre	A	417,08813
Baixo Cobre	A	408,60438

COBALTO x HMMM e RESORCINOL x CORDA

Tabela B.2 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol x Corda na carga de Adesão para ES.

Níveis	Grupo	Média (N)
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Alto Cobre	A	446,44750
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Alto Cobre	A B	435,66000
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre	A B	426,50750
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre	B	425,97500
Alto (0,7),Baixo (0),Alto Cobre	C	400,53750
Baixo (0),Baixo (0),Baixo Cobre	C	393,22750
Alto (0,7),Baixo (0),Baixo Cobre	C	388,70750
Baixo (0),Baixo (0),Alto Cobre	C	385,70750

HMMM e RESORCINOL x CORDA

Tabela B.3 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Corda na carga de Adesão para ES.

Níveis	Grupo	Média (N)
Alto (5 e 2,5),Alto Cobre	A	441,05375
Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre	B	426,24125
Baixo (0),Alto Cobre	C	393,12250
Baixo (0),Baixo Cobre	C	390,96750

HMMM e RESORCINOL x TEMPERATURA

Tabela B.4 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Temperatura na carga de Adesão para ES.

Níveis	Grupo	Média (N)
Alto (5 e 2,5),Baixo (150)	A	437,21625
Alto (5 e 2,5),Alto (170)	A	430,07875
Baixo (0),Alto (170)	B	394,37375
Baixo (0),Baixo (150)	B	389,71625

COBALTO x HMMM e RESORCINOL

Tabela B.5 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol na carga de Adesão para ES.

Níveis	Grupos	Média (N)
Baixo (0),Alto (5 e 2,5)	A	436,47750
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5)	A	430,81750
Alto (0,7),Baixo (0)	B	394,62250
Baixo (0),Baixo (0)	B	389,46750

HMMM e RESORCINOL x CORDA x TEMPERATURA

Tabela B.6 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Corda x Temperatura na carga de Adesão para ES.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (5 e 2,5),Alto Cobre,Baixo (150)	A	446,00000
Alto (5 e 2,5),Alto Cobre,Alto (170)	A B	436,10750
Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre,Baixo (150)	A B	428,43250
Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre,Alto (170)	B	424,05000
Baixo (0),Alto Cobre,Alto (170)	C	398,39250
Baixo (0),Baixo Cobre,Baixo (150)	C	391,58000
Baixo (0),Baixo Cobre,Alto (170)	C	390,35500

COBALTO x HMMM e RESORCINOL x TEMPERATURA

Tabela B.7 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol x Temperatura na carga de Adesão para ES.

Níveis	Grupos	Média (N)
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Baixo (150)	A	439,97250

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Baixo (150)	A	434,46000
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Alto (170)	A	432,98250
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Alto (170)	A	427,17500
Alto (0,7),Baixo (0),Alto (170)	B	399,33500
Alto (0,7),Baixo (0),Baixo (150)	B	389,91000
Baixo (0),Baixo (0),Baixo (150)	B	389,52250
Baixo (0),Baixo (0),Alto (170)	B	389,41250

COBALTO x TEMPERATURA

Tabela B.8 – Efeito da interação do Cobalto x Temperatura na carga de Adesão para ES.

Níveis	Grupos	Média (N)
Baixo (0),Baixo (150)	A	414,74750
Alto (0,7),Alto (170)	A	413,25500
Alto (0,7),Baixo (150)	A	412,18500
Baixo (0),Alto (170)	A	411,19750

COBALTO x CORDA

Tabela B.9 – Efeito da interação do Cobalto x Corda na carga de Adesão para ES.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (0,7),Alto Cobre	A	418,09875
Baixo (0),Alto Cobre	A	416,07750
Baixo (0),Baixo Cobre	A	409,86750
Alto (0,7),Baixo Cobre	A	407,34125

CORDA x TEMPERATURA

Tabela B.10 – Efeito da interação do Corda x Temperatura na carga de Adesão para ES.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto Cobre,Alto (170)	A	417,25000
Alto Cobre,Baixo (150)	A	416,92625
Baixo Cobre,Baixo (150)	A	410,00625
Baixo Cobre,Alto (170)	A	407,20250

TEMPERATURA

Tabela B.11 – Efeito da Temperatura na carga de Adesão para ES.

Níveis	Grupo	Média (N)
Baixo (150)	A	413,46625
Alto (170)	A	412,22625

COBALTO

Tabela B.12 – Efeito do Cobalto na carga de Adesão para ES.

Níveis	Grupo	Média (N)
Baixo (0)	A	412,97250
Alto (0,7)	A	412,72000

APÊNDICE C

TERMOS QUE NÃO APRESENTARAM DIFERENÇA ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVAS PARA A CONDIÇÃO ENVELHECIDA EM AUTO CLAVE

TEMPERATURA

Tabela C.1 – Efeito da Temperatura na carga de Adesão para AU.

Níveis	Grupos	Média (N)
Baixo (150)	A	384,04188
Alto (170)	A	372,83812

COBALTO x HMMM e RESORCINOL

Tabela C.2 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol na carga de Adesão para AU.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (0,7),Baixo (0)	A	399,65625
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5)	A	398,77125
Baixo (0),Alto (5 e 2,5)	B	361,97625
Baixo (0),Baixo (0)	B	353,35625

COBALTO x CORDA x TEMPERATURA

Tabela C.3 – Efeito da interação do Cobalto x Corda x Temperatura na carga de Adesão para AU.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (0,7),Alto Cobre,Baixo (150)	A	406,29250
Alto (0,7),Baixo Cobre,Alto (170)	A B	400,62000
Alto (0,7),Alto Cobre,Alto (170)	A B	398,78000
Alto (0,7),Baixo Cobre,Baixo (150)	A B C	391,16250
Baixo (0),Baixo Cobre,Baixo (150)	B C D	378,55250
Baixo (0),Baixo Cobre,Alto (170)	C D	372,16000
Baixo (0),Alto Cobre,Baixo (150)	D	360,16000
Baixo (0),Alto Cobre,Alto (170)	E	319,79250

HMMM e RESORCINOL x TEMPERATURA

Tabela C.4 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Temperatura na carga de Adesão para AU.

Níveis	Grupos	Média (N)
Baixo (0),Baixo (150)	A	384,09125
Alto (5 e 2,5),Baixo (150)	A	383,99250
Alto (5 e 2,5),Alto (170)	A	376,75500
Baixo (0),Alto (170)	A	368,92125

HMMM e RESORCINOL

Tabela C.5 – Efeito do HMMM e Resorcinol na carga de Adesão para AU.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (5 e 2,5)	A	380,37375
Baixo (0)	A	376,50625

COBALTO x HMMM e RESORCINOL x CORDA

Tabela C.6 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol x Corda na carga de Adesão para AU.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Alto Cobre	A	402,69250
Alto (0,7),Baixo (0),Alto Cobre	A	402,38000
Alto (0,7),Baixo (0),Baixo Cobre	A	396,93250
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre	A	394,85000
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre	A B	382,84000
Baixo (0),Baixo (0),Baixo Cobre	B	367,87250
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Alto Cobre	C	341,11250
Baixo (0),Baixo (0),Alto Cobre	C	338,84000

HMMM e RESORCINOL x CORDA

Tabela C.7 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Corda na carga de Adesão para AU.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre	A	388,84500
Baixo (0),Baixo Cobre	A B	382,40250
Alto (5 e 2,5),Alto Cobre	B	371,90250
Baixo (0),Alto Cobre	B	370,61000

HMMM e RESORCINOL x CORDA x TEMPERATURA

Tabela C.8 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Corda x Temperatura na carga de Adesão para AU.

Níveis	Grupos			Média (N)
Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre,Alto (170)	A			391,34000
Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre,Baixo (150)	A			386,35000
Baixo (0),Alto Cobre,Baixo (150)	A	B		384,81750
Baixo (0),Baixo Cobre,Baixo (150)	A	B		383,36500
Alto (5 e 2,5),Alto Cobre,Baixo (150)	A	B		381,63500
Baixo (0),Baixo Cobre,Alto (170)	A	B		381,44000
Alto (5 e 2,5),Alto Cobre,Alto (170)		B	C	362,17000
Baixo (0),Alto Cobre,Alto (170)			C	356,40250

COBALTO x HMMM e RESORCINOL x CORDA x TEMPERATURA

Tabela C.9 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol x Corda x Temperatura na carga de Adesão para AU.

Níveis	Grupos					Média (N)
Alto (0,7),Baixo (0),Alto Cobre,Baixo (150)	A					408,25500
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Alto Cobre,Baixo (150)	A	B				404,33000
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre,Alto (170)	A	B				401,39000
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Alto Cobre,Alto (170)	A	B				401,05500
Alto (0,7),Baixo (0),Baixo Cobre,Alto (170)	A	B				399,85000
Alto (0,7),Baixo (0),Alto Cobre,Alto (170)	A	B	C			396,50500
Alto (0,7),Baixo (0),Baixo Cobre,Baixo (150)	A	B	C	D		394,01500
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre,Baixo (150)	A	B	C	D	E	388,31000
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre,Baixo (150)	A	B	C	D	E	384,39000
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre,Alto (170)	A	B	C	D	E	381,29000
Baixo (0),Baixo (0),Baixo Cobre,Baixo (150)		B	C	D	E	372,71500
Baixo (0),Baixo (0),Baixo Cobre,Alto (170)			C	D	E	363,03000
Baixo (0),Baixo (0),Alto Cobre,Baixo (150)				D	E	361,38000
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Alto Cobre,Baixo (150)					E	358,94000
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Alto Cobre,Alto (170)					F	323,28500
Baixo (0),Baixo (0),Alto Cobre,Alto (170)					F	316,30000

COBALTO x HMMM e RESORCINOL x TEMPERATURA

Tabela C.10 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol x Temperatura na carga de Adesão para AU.

Níveis	Grupos		Média (N)
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Alto (170)	A		401,22250
Alto (0,7),Baixo (0),Baixo (150)	A		401,13500
Alto (0,7),Baixo (0),Alto (170)	A		398,17750
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Baixo (150)	A		396,32000
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Baixo (150)		B	371,66500
Baixo (0),Baixo (0),Baixo (150)		B	367,04750
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Alto (170)		B C	352,28750
Baixo (0),Baixo (0),Alto (170)		C	339,66500

APÊNDICE D

TERMOS QUE NÃO APRESENTARAM DIFERENÇA ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVAS PARA A CONDIÇÃO ENVELHECIDA EM CÂMARA CLIMÁTICA

COBALTO x HMMM e RESORCINOL x CORDA x TEMPERATURA

Tabela D.1 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol x Corda x Temperatura na carga de Adesão para CC.

Níveis	Grupos								Média (N)
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Alto Cobre,Baixo (150)	A								450,60500
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Alto Cobre,Alto (170)	A	B							448,83500
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Alto Cobre,Alto (170)	A	B	C						432,15000
Alto (0,7),Baixo (0),Alto Cobre,Baixo (150)	A	B	C						430,21500
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre,Baixo (150)	A	B	C	D					428,75000
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre,Alto (170)		B	C	D					426,35500
Alto (0,7),Baixo (0),Baixo Cobre,Baixo (150)			C	D					423,10500
Alto (0,7),Baixo (0),Alto Cobre,Alto (170)			C	D					423,03500
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Alto Cobre,Baixo (150)			C	D					420,75000
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre,Baixo (150)			C	D					420,20000
Alto (0,7),Baixo (0),Baixo Cobre,Alto (170)			C	D					412,49000
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre,Alto (170)				D	E				405,57000
Baixo (0),Baixo (0),Baixo Cobre,Alto (170)					E	F			387,71500
Baixo (0),Baixo (0),Baixo Cobre,Baixo (150)						F	G		370,76500
Baixo (0),Baixo (0),Alto Cobre,Baixo (150)							G	H	347,93000
Baixo (0),Baixo (0),Alto Cobre,Alto (170)								H	335,36500

HMMM e RESORCINOL x CORDA x TEMPERATURA

Tabela D.2 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Corda x Temperatura na carga de Adesão para CC.

Níveis	Grupos				Média (N)
Alto (5 e 2,5),Alto Cobre,Alto (170)	A				440,49250
Alto (5 e 2,5),Alto Cobre,Baixo (150)	A				435,67750
Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre,Baixo (150)	A	B			424,47500
Alto (5 e 2,5),Baixo Cobre,Alto (170)		B	C		415,96250
Baixo (0),Baixo Cobre,Alto (170)			C	D	400,10250
Baixo (0),Baixo Cobre,Baixo (150)				D	396,93500

Níveis	Grupos	Média (N)
Baixo (0),Alto Cobre,Baixo (150)	D E	389,07250
Baixo (0),Alto Cobre,Alto (170)	E	379,20000

COBALTO x TEMPERATURA

Tabela D.3 – Efeito da interação do Cobalto x Temperatura na carga de Adesão para CC.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (0,7),Baixo (150)	A	433,16875
Alto (0,7),Alto (170)	A	427,67875
Baixo (0),Alto (170)	B	390,20000
Baixo (0),Baixo (150)	B	389,91125

COBALTO x HMMM e RESORCINOL x TEMPERATURA

Tabela D.4 – Efeito da interação do Cobalto x HMMM e Resorcinol x Temperatura na carga de Adesão para CC.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Baixo (150)	A	439,67750
Alto (0,7),Alto (5 e 2,5),Alto (170)	A	437,59500
Alto (0,7),Baixo (0),Baixo (150)	A B	426,66000
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Baixo (150)	B	420,47500
Baixo (0),Alto (5 e 2,5),Alto (170)	B	418,86000
Alto (0,7),Baixo (0),Alto (170)	B	417,76250
Baixo (0),Baixo (0),Alto (170)	C	361,54000
Baixo (0),Baixo (0),Baixo (150)	C	359,34750

TEMPERATURA

Tabela D.5 – Efeito da Temperatura na carga de Adesão para CC.

Níveis	Grupos	Média (N)
Baixo (150)	A	411,54000
Alto (170)	A	408,93938

CORDA

Tabela D.6 – Efeito da Corda na carga de Adesão para CC.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto Cobre	A	411,11063
Baixo Cobre	A	409,36875

COBALTO x CORDA x TEMPERATURA

Tabela D.7 – Efeito da interação do Cobalto x Corda x Temperatura na carga de Adesão para CC.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (0,7),Alto Cobre,Baixo (150)	A	440,41000
Alto (0,7),Alto Cobre,Alto (170)	A B	435,93500
Alto (0,7),Baixo Cobre,Baixo (150)	A B	425,92750
Alto (0,7),Baixo Cobre,Alto (170)	B	419,42250
Baixo (0),Baixo Cobre,Alto (170)	C	396,64250
Baixo (0),Baixo Cobre,Baixo (150)	C	395,48250
Baixo (0),Alto Cobre,Baixo (150)	C	384,34000
Baixo (0),Alto Cobre,Alto (170)	C	383,75750

HMMM e RESORCINOL x TEMPERATURA

Tabela D.8 – Efeito da interação do HMMM e Resorcinol x Temperatura na carga de Adesão para CC.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto (5 e 2,5),Baixo (150)	A	430,07625
Alto (5 e 2,5),Alto (170)	A	428,22750
Baixo (0),Baixo (150)	B	393,00375
Baixo (0),Alto (170)	B	389,65125

CORDA X TEMPERATURA

Tabela D.9 – Efeito da interação do Corda x Temperatura na carga de Adesão para CC.

Níveis	Grupos	Média (N)
Alto Cobre,Baixo (150)	A	412,37500
Baixo Cobre,Baixo (150)	A	410,70500
Alto Cobre,Alto (170)	A	409,84625
Baixo Cobre,Alto (170)	A	408,03250

APÊNDICE E

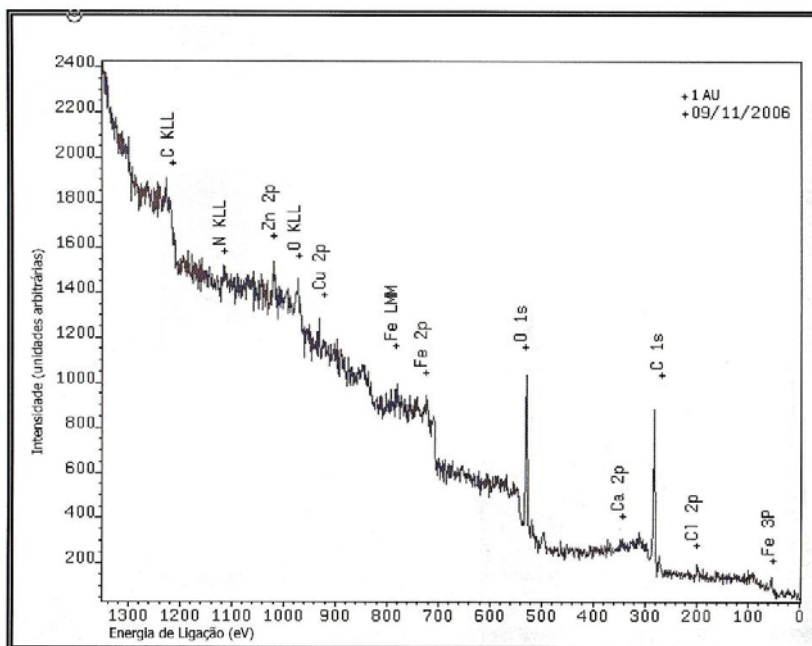


Figura E.1 – Espectro de XPS para a amostra referente ao Experimento 1 envelhecida em AU.

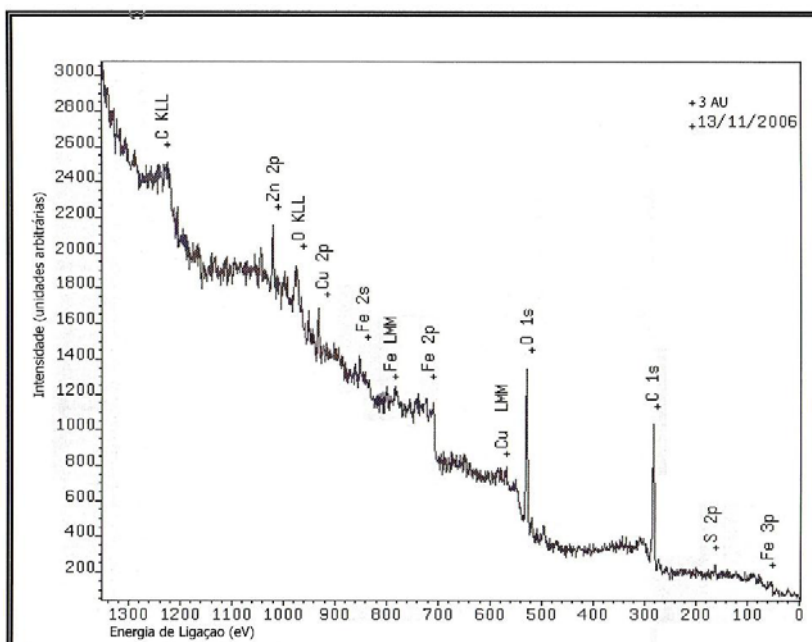


Figura E.2 – Espectro de XPS para a amostra referente ao Experimento 3 envelhecida em AU.

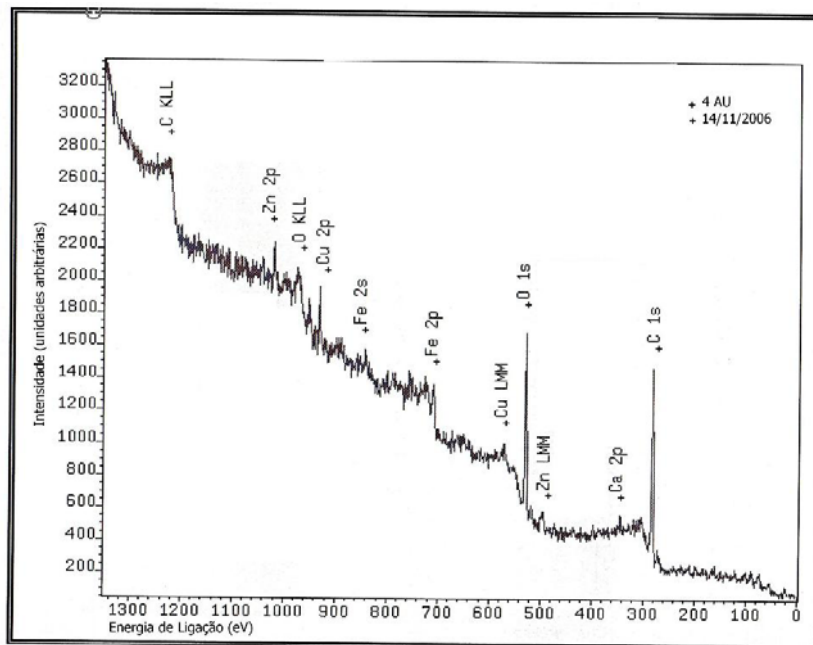


Figura E.3 – Espectro de XPS para a amostra referente ao Experimento 4 envelhecida em AU.

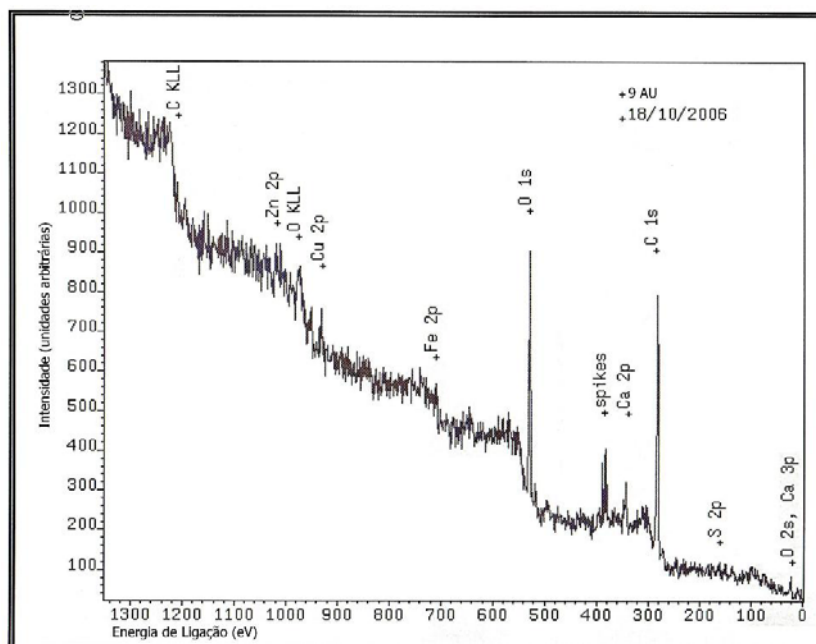


Figura E.4 – Espectro de XPS para a amostra referente ao Experimento 4 envelhecida em AU.

ANEXO A

MÉTODO EMPREGADO PARA DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS

1- OBJETIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Sistemas vulcanizantes com enxofre formam ligações mono, di e polissulfídricas. A quantidade dessas ligações é chamada de densidade das ligações cruzadas e é o que determina as propriedades físicas do vulcanizado. As condições de serviço e estocagem do produto dependerá do grau e do tipo das ligações cruzadas formadas.

2- PRINCÍPIO

A partir de um material vulcanizado promove-se a imersão do material em reagentes específicos. Esses reagentes promovem um inchamento desse material. Através de cálculos matemáticos determinam-se as porcentagens de ligações mono, di e polissulfídricas.

Outros parâmetros como E e E', parâmetros de eficiência de utilização de enxofre, são determinados através da extração de material vulcanizado em reagentes próprios. Através da dessulfuração das ligações cruzadas determina-se a quantidade de enxofre ligado na rede polimérica.

3 - MATERIAIS E EQUIPAMENTOS NECESSÁRIOS

- Todos aqueles comuns de laboratório.

3.1- Reagentes para determinação das ligações mono

3.1.1-Piperidina

3.1.2-Hexano-tiol

3.1.3-PBN/Bayer

3.1.4-N-Heptano

3.1.5-Éter de petróleo

3.1.6-Tolueno

3.1.7-Purga de nitrogênio

3.2-Reagentes para determinação das ligações total.

3.2.1-N-heptano

3.2.2-Éter de petróleo

3.2.3-Tolueno

3.2.4-Purga de nitrogênio

3.3-Reagentes para determinação das ligações MONO+DI

3.3.1-N-heptano

3.3.2-Propano 2 tiol

3.3.3-Piperidina

3.3.4-Éter de petróleo

3.3.5-Tolueno

3.3.6-Purga de nitrogênio.

3.4-Reagentes para determinação do E'

3.4.1-Benzeno

3.4.2-Acetona

3.4.3-Solução de trifenilfosfina

3.4.4-Sulfato de sódio anidro

3.4.5-Purga de nitrogênio

3.5-Reagentes para determinação do E

3.5.1-Benzeno

3.5.2-Acetona

3.5.3-Purga de nitrogênio

4- MODO DE OPERAR

4.1- Para determinação de ligações Mono

4.1.1-Pesar 2 amostras, identificar , cortar com peso entre 0,3 a 0,4 g e registrar em folha apropriada

4.1.2-Colocar em um reator, identificar com o número de estudo e tipo de análise .

4.1.3-Adicionar 100 mL de piperidina, 14 mL de hexano-tiol e 1,1 g de antioxidante PBN e purgar nitrogênio por uns 15 minutos.

4.1.4-Deixar por 48 horas, depois eliminar o solvente e adicionar 100 mL de n-heptano, deixando por 24 horas.

4.1.5-Remover o n-heptano, lavar com éter de petróleo e deixar por 1 hora.

4.1.6-Colocar as amostras em vidro de relógio e deixar no vácuo por cerca de 5 horas.

4.1.7-Colocá-las em seguida em 100 mL de tolueno em um recipiente fechado e manter por 24 horas.

4.1.8-Enxugar levemente uma por uma e pesar.

4.1.9-Secar em estufa a 80°C, aproximadamente e pesar a amostra depois de seca.

4.2- Para determinação de ligações totais.

4.2.1- Pesar 2 amostras, identificar, cortar com peso entre 0,3 a 0,4 g e registrar em folha apropriada

4.2.2- Colocar em um reator e identificar com número de estudo e tipo de análise.

4.2.3- Adicionar 150 mL de n-heptano e purgar nitrogênio por uns 15 minutos.

4.2.4- Deixar por 12 horas, depois eliminar o n-heptano, adicionar 150 mL de éter de petróleo deixar por 1 hora e lavar as amostras.

4.2.5- Colocar as amostras em vidros de relógio e deixar no vácuo por cerca de 5 horas.

4.2.6- Colocá-las em seguida em 150 mL de tolueno em um recipiente fechado e deixar 24 horas.

4.2.7- Enxugar levemente uma por uma e pesar.

4.2.8- Secar em estufa a 80°C e pesar a amostra depois de seca.

4.3-Para determinação de ligações MONO+DISSULFÍDRICAS

4.3.1- Pesar 2 amostras, identificar, cortar com peso entre 0,3 e 0,4 g e registrar em folha apropriada

4.3.2- Colocar em um reator, identificar com o número de estudo e tipo de análise.

4.3.3- Adicionar 150 mL de n-heptano e purgar nitrogênio por 15 minutos aproximadamente.

4.3.4- Deixar por 12 horas, depois adicionar 5,7 mL de propano 2 tiol e 6 mL de piperidina.

4.3.5- Purgar nitrogênio por 15 minutos e deixar 2 horas. Remover a solução adicionar 150 mL de n-heptano e deixar por 24 horas.

4.3.6- Eliminar o n-heptano, adicionar 150 mL de éter de petróleo deixando-o por 1 hora lavando bem as amostras.

4.3.7-Colocar as amostras em vidro de relógio e deixar no vácuo por cerca de 5 horas.

4.3.8-Colocar depois em 150 mL de tolueno em um recipiente fechado e deixar por 24 horas.

4.3.9-Enxugar levemente uma por uma e pesar.

4.3.10-Secar em estufa a 80^o C, aproximadamente, por 8 a 10 horas e pesar a amostra depois de seca.

4.4-Determinação do E'.

4.4.1-Preparação da solução de trifenilfosfina.

4.4.1.1-Benzeno seco: Secar o benzeno com 250 gramas de sulfato de sódio anidro em 1 litro de benzeno. Agitar bem e deixar repousar por 2 horas.

Filtrar com algodão.

4.4.1.2-Solução: 6,25 g de trifenilfosfina em 125 mL de benzeno seco.

4.4.1.3-Guardar a solução no freezer pois é altamente tóxica.

4.4.2-Tratamento químico.

4.4.2.1-Pesar 0,3 a 0,4 g de vulcanizado cortar, identificar e registrar em folha apropriada

4.4.2.2-Imergir as amostras por 72 horas em 130 mL de solução de trifenilfosfina (purgar nitrogênio por uns 15 minutos em recipiente âmbar).

4.4.2.3-Em seguida, lavar bem as amostras com benzeno seco e secar em estufa a 80^oC por 24 horas.

4.4.2.4-Extrair com benzeno (Aparelho Soxhlet âmbar sob fluxo de nitrogênio) por 12 horas.

4.4.2.5- Extrair com acetona (Aparelho Soxhlet âmbar sob fluxo nitrogênio) por 24 horas.

4.4.2.6- Secar a 80°C, aproximadamente e pesar.

4.4.2.7- Passar as amostras no analisador Leco para determinar a percentagem de enxofre conforme MAV-005.

4.5-Determinação do E.

4.5.1-Tratamento químico.

4.5.1.1- Pesar 0,3 a 0,4 g de vulcanizado, cortar, identificar e registrar em folha apropriada

4.5.1.2- Extrair com benzeno (Aparelho Soxhlet sob fluxo de nitrogênio) por 12 horas.

4.5.1.3- Extrair com acetona (Aparelho Soxhlet âmbar sob fluxo de nitrogênio) por 24 horas.

4.5.1.4- Secar por cerca de 12 horas a 80°C, aproximadamente e depois pesar.

4.5.1.5- Passar as amostras no analisador Leco para determinar a percentagem de enxofre.

5 - EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

5.1-Para determinação das ligações cruzadas.

5.1.1- Inserir o peso das amostras: inicial, entumecida e após secagem em programa pré-estabelecido no software Excel.

5.1.2- O resultado obtido é calculado através do programa do computador.

5.1.3- O resultado expresso é obtido pela média das 2 amostras e registrado em folha apropriada

5.2-Para a determinação dos parâmetros E e E' .

5.2.1-Inserir o peso das amostras inicial e final como também a percentagem de enxofre em programa pré-estabelecido no software Excel.

5.2.2-O resultado é calculado através do programa do computador.

5.2.3-O resultado expresso é obtido pela média das 2 amostras e registrado em folha apropriada.