

EDUARDO GONÇALVES PINHEIRO

**MODELOS NUMÉRICOS APLICADOS À
VULCANIZAÇÃO DE PNEUS**

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

Área de Concentração: Engenharia
Mecânica

Orientador:
Prof. Dr. Linilson Rodrigues Padovese

São Paulo

2001

Pinheiro, Eduardo Gonçalves

Modelos Numéricos Aplicados à Vulcanização de Pneus.
São Paulo, 2001.

125p.

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

1. Elementos Finitos

Feliz o homem que acha sabedoria, e o
homem que adquire conhecimento –
Provérbios 3:13

À minha esposa Cleide e aos meus filhos
Ana Carolina e Carlos Eduardo.

A G R A D E C I M E N T O S

Ao meu orientador prof. Dr. Linilson Rodrigues Padovese, que como um amigo soube incentivar-me.

À Pirelli Pneus S.A. que me permitiu investir tempo e cedeu-me vários de seus recursos laboratoriais, bibliográficos e computacionais, possibilitando assim a concretização deste importante passo de minha carreira.

Aos colegas da Engenharia de Produto da Pirelli Pneus S.A. que muito cooperaram com sugestões, literatura e com o seu tempo.

ERRATA

LISTA DE SÍMBOLOS

<u>Símbolo</u>		<u>unidades</u>	
	comprimento	metros	m
	massa	quilograma	kg
	tempo	segundo	s
	força	Newton	$N = \text{kg.m/s}^2$
	energia	Joule	$J = \text{N.m}$
	potência	Watts	$W = \text{J/s}$
	temperatura	grau Celsius	$^{\circ}\text{C}$
T_g	- temperatura de transição vítrea		$^{\circ}\text{C}$
S'	- resposta elástica do composto de borracha, medida em torque pelo reômetro durante a vulcanização		N.m
S''	- resposta viscosa do composto de borracha, medida em torque pelo reômetro durante a vulcanização		N.m
S^*	- torque complexo, sendo a soma vetorial das respostas elástica S' e a viscosa S''		N.m
$\text{tg } d$	- tangente do ângulo de defasagem entre a resposta elástica S' e a viscosa S''		
G'	- módulo dinâmico elástico		N/m^2
G''	- módulo dinâmico viscoso ou de perda		N/m^2
t	- tempo		s
t_{ind}	- tempo inicial de indução		s
T	- temperatura		$^{\circ}\text{C}$
a	- estado de cura, ou nível da reação de vulcanização		
a_{eq}	- estado de cura equivalente a uma vulcanização em outra temperatura		
a_r	- estado de cura em fase de reversão		
n	- ordem da reação química		
k	- constante da taxa de reação		s^{-1}
a	- concentração inicial do reagente da reação química		
E_a	- energia de ativação		J
R	- constante cinética universal dos gases		

T_r	- temperatura de referência	$^{\circ}\text{C}$
t_{eq}	- tempo equivalente a uma vulcanização em outra temperatura	s
t_r	- tempo de reação na fase de reversão	s
Q	- incremento de temperatura necessário para reduzir o tempo de vulcanização pela metade (constante de Van't Hoff)	$^{\circ}\text{C}$
S'_{min}	- torque mínimo apresentado pelo composto durante a vulcanização	N.m
S'_{max}	- torque máximo apresentado pelo composto durante a vulcanização	N.m
t_{30}	- tempo necessário para atingir o estado de cura de 30%	s
t_{60}	- tempo necessário para atingir o estado de cura de 60%	s
t_{100}	- tempo necessário para atingir o estado de cura de 100%	s
t_{r20}	- tempo necessário para atingir 20% de reversão	s
t_{r60}	- tempo necessário para atingir 60% de reversão	s
t_{r100}	- tempo necessário para atingir 100% de reversão	s
$\Delta S'$	- decréscimo total de torque na fase de reversão	N.m
$\Delta S'_1$	- gradiente do torque máximo com a variação de temperatura	$\text{N.m}/^{\circ}\text{C}$
$\Delta S'_2$	- gradiente do torque mínimo com a variação de temperatura	$\text{N.m}/^{\circ}\text{C}$
q'	- taxa de calor transmitido por unidade de tempo	W
K	- coeficiente de condutibilidade térmica	$\text{W}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$
a	- difusividade térmica	m^2/s
c_p	- calor específico	$\text{J}/\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C}$
h_c	- coeficiente de convecção térmica	$\text{W}/\text{m}^2\cdot^{\circ}\text{C}$
x, y, z	- direções principais de um sistema tridimensional de coordenadas ortogonais	
Δt	- incremento de tempo	s
$\Delta x, \Delta y, \Delta z$	- incremento de comprimento nas direções principais x, y, z	m
ρ	- massa específica	kg/m^3
U'	- taxa de geração interna de energia por unidade de tempo	J/s
S	- área	m^2
N^N	- função de forma de um elemento finito	
v_b	- fração volumétrica de borracha	
v_f	- fração volumétrica de fio	

Na página 66, equações (5.1.1) a (5.1.3) e Figura 5.1.1:

Seja um corpo tridimensional como o da figura 5.1.1 submetido à transmissão de calor por condução, este obedecerá a lei de Fourier abaixo, em cada uma das direções de taxa de condução de calor:

$$q'_x = \left(-K \frac{\partial T}{\partial x} \right) dy dz \quad (5.1.1)$$

$$q'_y = \left(-K \frac{\partial T}{\partial y} \right) dx dz \quad (5.1.2)$$

$$q'_z = \left(-K \frac{\partial T}{\partial z} \right) dx dy \quad (5.1.3)$$

onde,

q'_x , q'_y , q'_z = taxa de calor por condução que entra no volume de controle por unidade de tempo segundo as direções dos eixos x, y, z.

K = condutibilidade térmica do material

T = temperatura

(x,y,z) = coordenadas do sistema cartesiano

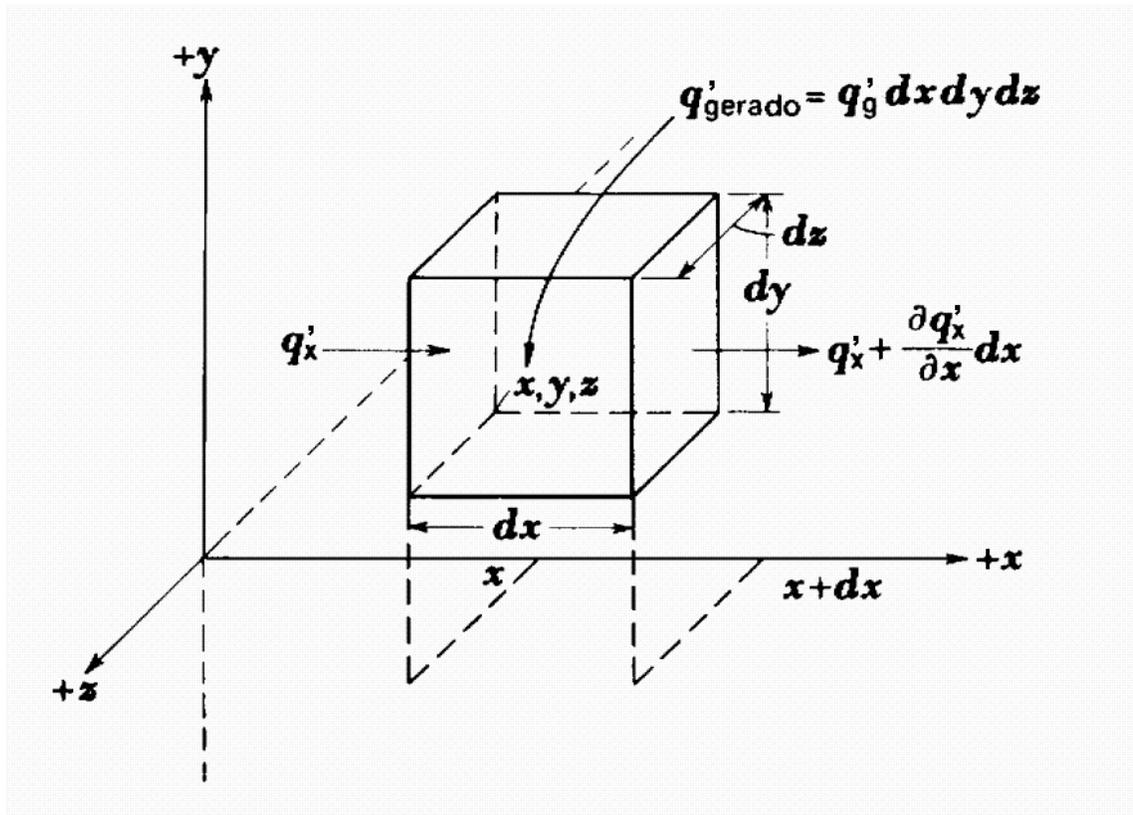


Figura 5.1.1 – corpo tridimensional submetido à transmissão de calor por condução⁽¹⁵⁾

Na página 67, equação (5.1.4):

Aplicando-se ao sistema acima o equacionamento do balanço de energia, ou o balanço dos fluxos de calor que entram e saem do corpo, assume a seguinte forma^{(15),(27)}:

$$q'_e + q'_g = q'_s + U' \quad (5.1.4)$$

onde:

q'_e = fluxo de calor que entra no sistema

q'_g = calor gerado no interno do sistema por unidade de tempo

q'_s = fluxo de calor que sai do sistema

U' = taxa de variação da energia interna do sistema por unidade de tempo

Na página 74, equações (5.3.8) e (5.3.11):

$$\int_V \mathbf{r} U' dT dV + \int_V \frac{\partial dT}{\partial x} K \frac{\partial T}{\partial x} dV = \int_V dT q' dV + \int_S dT q'_s dS \quad (5.3.8)$$

$$\int_V N^N \mathbf{r} U' dV + \int_V \frac{\partial N^N}{\partial x} K \frac{\partial T}{\partial x} dV = \int_V N^N q' dV + \int_S N^N q'_s dS \quad (5.3.11)$$

onde V indica volume e S área, U' é a variação interna de energia por unidade de volume, dT é o campo variacional arbitrário (temperaturas) que satisfaz as condições de contorno essenciais, K é a matriz de condutividade térmica, q' é a taxa de calor por condução que entra no volume de controle por unidade de tempo, e q'_s a taxa de calor por unidade de área.

Na página 123, referência (5):

(5) Doyle, L. E., Manufacturing Processes and Materials for Engineers. Prentice-Hall, Inc., Nova Jersey, 1985.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
Resumo	x
Abstract	xi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo Principal	1
1.2 Revisão da Literatura	1
1.3 O Pneu	2
1.4 Breve Histórico do Pneu	3
1.5 A Borracha	5
1.6 Breve Histórico da Borracha	6
2. A VULCANIZAÇÃO	10
2.1 Ligações Cruzadas	10
2.2 Compostos de Borracha	14
2.3 Principais Borrachas	16
3. O PROBLEMA DA VULCANIZAÇÃO DE PNEUS	18
3.1 O Problema da Transmissão de Calor	18
3.2 O Problema da Reação Termo-química	21
4. MODELOS NUMÉRICOS PARA A REAÇÃO TERMO-QUÍMICA	24
4.1 Determinação do Estado de Cura	24
4.2 A Curva Reométrica	28
4.3 Definição do Estado de Cura Baseado em S'	32
4.4 Modelos Numéricos para o Comportamento Reológico	33
4.5 Apresentação do Modelo Proposto	39
4.5.1 A influência da temperatura	41
4.5.2 A vulcanização em regime não isotérmico	43
4.5.3 O tempo de indução	51
4.5.4 A fase de reversão	51
4.5.5 Os ensaios reométricos	53

4.6	Validação Experimental	54
4.6.1	Validação em regime isotérmico	56
4.6.2	Validação em regime variável	59
4.7	Resumo das características do modelo proposto	62
5	MODELOS NUMÉRICOS PARA A TRANSMISSÃO DE CALOR	63
5.1	Equações Fundamentais da Transmissão de Calor	66
5.2	O Método das Diferenças Finitas	68
5.3	O Método dos Elementos Finitos	71
5.4	A Influência da Malha nas Análises de Vulcanização	74
5.5	Particularidades do Caso	81
5.6	Resultados de uma análise completa	94
5.7	Validação Experimental	99
6	CONCLUSÕES	102
	ANEXO A	105
	ANEXO B	109
	ANEXO C	113
	ANEXO D	116
	ANEXO E	118
	ANEXO F	120
	ANEXO G	121
	ANEXO H	122
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.3.1 – Elementos constitutivos de um pneu para veículos caminhões e ônibus..3	3
Figura 1.4.1 – O primeiro pneu experimental de John Boyd Dunlop.....4	4
Figura 1.5.1- Composição química da borracha natural, <i>cis-polisopreno</i>6	6
Figura 2.1.1- Formação de rede polimérica pela vulcanização.....11	11
Figura 3.1.1 – conjunto molde-pneu-câmara de vulcanização19	19
Figura 3.1.2 – curvas ilustrativas de temperatura T em função do tempo t, em diversas regiões do pneu.....20	20
Figura 3.3 – típica seção transversal de um pneu onde cada cor é um material diverso.....22	22
Figura 4.1.1 – carga para alongamento de 50%, em diversos tempos de vulcanização.....25	25
Figura 4.1.2 - Esquemas de atuação dos reômetros ODR e MDR.....26	26
Figura 4.1.3 – Foto do reômetro MDR-200027	27
Figura 4.1.4 – Gráfico típico resultante de ensaio no reômetro MDR-2000.....28	28
Figura 4.2.1 – Separação do torque complexo S^* em seus componentes S' e S'' ⁽³⁵⁾ ...30	30
Figura 4.2.2 – identificação de fases através da curva reométrica de torque S'30	30
Figura 4.4.1 – Confronto entre dados experimentais e modelos de 1ª ordem, de Piloyan e empírico ⁽¹²⁾36	36
Figura 4.4.2 – Confrontos do modelo empírico de Isayev e Deng e valores experimentais em condições não isotérmicas ⁽¹²⁾37	37
Figura 4.5.1- Variação do S' e S'' em função do tempo obtida em reômetro tipo MDR39	39
Figura 4.5.2 – Curva do Torque S' em vulcanização isotérmica40	40
Figura 4.5.2.1 – curvas de $a(t)$, sendo que os tempos dos pontos 1a e em 1b são tempos equivalentes pois em ambos se atinge o mesmo valor de a.....44	44
Figura 4.5.2.2 – Grafico ilustrando o andamento de a e a_{cor}47	47
Figura 4.5.2.3 - Variação dos torques mínimo e máximo para dois compostos de borracha C1 e C2.....49	49
Figura 4.5.2.4 – Esquema do modelo proposto para fase de cura50	50
Figura 4.5.4.1 – Parâmetros reométricos obtidos a partir da curva de torque S'52	52

Figura 4.6.1.1 – Comparação das curvas de torque calculado e experimental, do composto C1 em isoterma de 130°C	57
Figura 4.6.1.2 – Comparação das curvas de torque calculado e experimental, do composto C1 em isoterma de 151°C	57
Figura 4.6.1.3 – Comparação das curvas de torque calculado e experimental, do composto C2 em isoterma de 160°C	58
Figura 4.6.1.4 – Comparação das curvas de torque calculado e experimental, do composto C2 em isoterma de 170°C	58
Figura 4.6.2.1 – Comparação das curvas de torque calculado e experimental, do composto C1 sob o regime variável da CURVA_LN	60
Figura 4.6.2.2 – Comparação das curvas de torque calculado e experimental, do composto C1 sob o regime variável da CURVA_BR	60
Figura 4.6.2.3 – Comparação das curvas de torque calculado e experimental, do composto C2 sob o regime variável da CURVA_LN	61
Figura 4.6.2.4 – Comparação das curvas de torque calculado e experimental, do composto C2 sob o regime variável da CURVA_BR	61
Figura 5.a - conjunto molde+pneu+câmara de vulcanização.	64
Figura 5.b – curvas <i>temperatura x tempo</i> de diversas regiões do pneu.....	65
Figura 5.1.1 – corpo tridimensional submetido à transmissão de calor por condução ⁽¹⁵⁾	66
Figura 5.2.1 – indexação utilizada para o caso bidimensional	69
Figura 5.3.1 – Contínuo bidimensional discretizado com elementos de 3 nós	71
Figura 5.4.1 – Discretizações do conjunto Molde+Pneu+CV; (a) de 40 elementos, (b) de 80 elementos, (c) de 156 elementos e (d) de 493 elementos.....	76
Figura 5.4.2 – Visualização dos nós A, B, C para confronto dos resultados	78
Figura 5.4.3 – curvas de temperaturas do nó A em cada malha estudada.....	79
Figura 5.4.4 - curvas de temperaturas do nó B em cada malha estudada.....	80
Figura 5.4.5 - curvas de temperaturas do nó C em cada malha estudada.....	80
Figura 5.5.1 – construção das carcaças ortotrópicas e cinturas anisotrópicas	82
Figura 5.5.2 – detalhe do compósito e das direções 1, 2 e 3. Extraído da ref. ⁽²¹⁾	83
Figura 5.5.3 - Condutibilidade térmica do aço e do alumínio em função da temperatura.....	84
Figura 5.5.4 – Variação da condutibilidade térmica <i>K</i> da borracha natural, em função	

da temperatura, conforme Perepechko ⁽⁴⁴⁾	85
Figura 5.5.5 – Variação da condutibilidade térmica K em função da temperatura para os compostos C1 e C2.....	87
Figura 5.5.6 – Resultado no nó B das análises, alterando-se as temperaturas nas fronteiras de +/- 3°C	89
Figura 5.5.7 – Resultado no nó C das análises, alterando-se as temperaturas nas fronteiras de +/- 3°C	90
Figura 5.5.8 – variação do estado de cura no nó B, alterando-se as temperaturas nas fronteiras de +/- 3oC	91
Figura 5.5.9 – variação do estado de cura no nó C, alterando-se as temperaturas nas fronteiras de +/- 3oC	92
Figura 5.5.10 – Análise por MEF da variação de geometria e espessuras da CV	93
Figura 5.6.1 – distribuição de temperaturas aos (a) 3min:45s e aos (b) 12min:45s	96
Figura 5.6.2 – distribuição do estado de cura aos (a) 3min:45s e aos (b) 12min:45s ...	97
Figura 5.6.3 – distribuição do torque aos (a) 3min:45s e aos (b) 12min:45s	98
Figura 5.7.1 –comparação de temperaturas medidas por termopares e calculadas para região do talão. (BEAD = talões por MEF; TERMCP1 = termopar do talão do lado esquerdo; TERMCP2 = termopar do talão do lado direito)	99
Figura 5.7.2 – comparação de temperaturas medidas por termopares e calculadas para região das cinturas. (BELT=cinturas por MEF; TERMCP1 = termopar da cintura, lado esquerdo; TERMCP2 = termopar da cintura, lado direito).....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.1 – Energia de formação de cada tipo de ligação cruzada	12
Tabela 2.1.2 – Influência do grau de ligações cruzadas sobre as propriedades do vulcanizado.....	13
Tabela 2.3.1 – Principais borrachas utilizadas na indústria de pneus	16
Tabela 3.1.1 – duração de ciclos de vulcanização para algumas famílias de pneus.....	20
Tabela 4.5.2.1 – Variação dos Torques mínimo e máximo para dois compostos de borracha	48
Tabela 4.6.1 – Composto de borracha C1 e C2 utilizados para a validação do modelo.....	55
Tabela 4.6.2 – Valores reométricos relativos aos compostos C1 e C2	56
Tabela 5 – Propriedades térmicas de vários materiais (incluindo borracha). Extraído da ref. ⁽¹⁵⁾	63
Tabela 5.4.1 – Propriedades dos materiais envolvidos nas simulações pelo M.E.F.	77
Tabela 5.4.2 – Ciclo de vulcanização utilizado	77
Tabela 5.4.3 – Distribuição de elementos em cada discretização estudada	78
Tabela 5.5.1 – Condutibilidade térmica do aço e do alumínio em função da temperatura	84
Tabela 5.5.2 – Valores de a , c_p e K para os compostos C1 e C2	86

LISTA DE SÍMBOLOS

T_g	- temperatura de transição vítrea
S'	- resposta elástica do composto de borracha, medida em torque pelo reômetro durante a vulcanização
S''	- resposta viscosa do composto de borracha, medida em torque pelo reômetro durante a vulcanização
S^*	- torque complexo, sendo a soma vetorial das respostas elástica S' e a viscosa S'' .
$\text{tg } d$	- tangente do ângulo de defasagem entre a resposta elástica S' e a viscosa S''
G'	- módulo dinâmico elástico
G''	- módulo dinâmico viscoso ou de perda.
t	- tempo
t_{ind}	- tempo inicial de indução
T	- temperatura
a	- estado de cura, ou nível da reação de vulcanização
a_{eq}	- estado de cura equivalente a uma vulcanização em outra temperatura
a_r	- estado de cura em fase de reversão
n	- ordem da reação química
k	- constante da taxa de reação
a	- concentração inicial do reagente da reação química
E_a	- energia de ativação
R	- constante cinética universal dos gases
T_r	- temperatura de referência
t_{eq}	- tempo equivalente a uma vulcanização em outra temperatura
t_r	- tempo de reação na fase de reversão
Q	- incremento de temperatura necessário para reduzir o tempo de Vulcanização pela metade (constante de Van't Hoff).
S'_{min}	- torque mínimo apresentado pelo composto durante a vulcanização
S'_{max}	- torque máximo apresentado pelo composto durante a vulcanização

t_{30}	- tempo necessário para atingir o estado de cura de 30%
t_{60}	- tempo necessário para atingir o estado de cura de 60%
t_{100}	- tempo necessário para atingir o estado de cura de 100%
t_{r20}	- tempo necessário para atingir 20% de reversão
t_{r60}	- tempo necessário para atingir 60% de reversão
t_{r100}	- tempo necessário para atingir 100% de reversão
$\Delta\theta S'$	- decréscimo total de torque na fase de reversão
$\Delta\theta_1$	- gradiente do torque máximo com a variação de temperatura
$\Delta\theta_2$	- gradiente do torque mínimo com a variação de temperatura
q'	- quantidade de calor transmitida por unidade de tempo
K	- coeficiente de condutibilidade térmica
a	- difusividade térmica
c_p	- calor específico
h_c	- coeficiente de convecção térmica
x, y, z	- direções principais de um sistema tridimensional de coordenadas ortogonais
Δt	- incremento de tempo
$\Delta x, \Delta y, \Delta z$	- incremento de comprimento nas direções principais x, y, z
ρ	- massa específica
U'	- taxa de geração interna de energia por unidade de tempo
S	- área
N^N	- função de forma de um elemento finito
v_b	- fração volumétrica de borracha
v_f	- fração volumétrica de fio

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

6-PPD	- N-1,3, Dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina
Abaqus	- programa de elementos finitos da empresa norte-americana H.K.&S.
BR	- borracha sintética Polibutadieno, cis-4
CA _{0,5}	- Carga necessária para um alongamento de 50%
CBS	- N ciclohexil benzotiazol-2-sulfenamida
CR	- borracha sintética Neopreno, cloropreno
CV	- câmara de vulcanização
DLC	- Densidade de Ligações Cruzadas entre enxofre e unidades de isopreno
DSC	- Calorímetro de Varredura Diferencial (“Differential Scanning Calorimeter”)
EPM	- borracha sintética Etileno propileno
FORTTRAN	- linguagem de programação para computadores (“FORMula TRANslation”)
IIR	- borracha sintética butyl
IR	- borracha sintética poli-isopreno (“Isoprene Rubber”)
MDF	- Método das Diferenças Finitas
MDR	- Reômetro de cavidade móvel (“Moving Die Rheometer”)
MEF	- Método dos Elementos Finitos
MVF	- Método dos Volumes Finitos
NBR	- borracha sintética nitrílica, acrilonitrilo-butadieno
NR	- borracha natural (“Natural Rubber”)
ODR	- Reômetro de disco oscilante (“Oscilating Disk Rheometer”)
phr	- partes de ingrediente por cem partes de borracha (“per hundred of rubber”)
SBR	- borracha sintética estireno-butadieneo (“Styrene-butadiene Rubber”)

RESUMO

A vulcanização é um processo termo-químico aplicado aos polímeros elastoméricos, também chamados de borrachas. Devido à vulcanização, as borrachas adquirem propriedades físicas que as tornam adequadas a várias aplicações mecânicas, entre estas, se destaca aquela desempenhada pelo componente automotivo pneu.

Durante a vulcanização as moléculas do elastômero são unidas em vários pontos através de ligações cruzadas. Isso ocorre através do aquecimento da borracha adicionada de enxofre. O correto dimensionamento do tempo que o calor deve ser transferido ao composto de borracha a ser vulcanizado é crucial para definir as características finais deste composto. Em condições extremas, se o tempo de exposição ao calor for insuficiente, o composto continuará com comportamento de baixa resistência às deformações. Por outro lado se o tempo de exposição ao calor for excessivo, além do desperdício energético e econômico, o composto de borracha entra numa fase de reversão, que significa diminuição das propriedades já alcançadas.

O dimensionamento da vulcanização de um pneu necessita basicamente de dois suportes fundamentais de engenharia: a) *um modelo numérico para a reação termo-química* que leve em conta a cinética de cura de cada composto de borracha do pneu; b) *um modelo numérico de transmissão de calor*, capaz de calcular para qualquer ponto do pneu a sua evolução térmica durante a vulcanização.

Esta dissertação apresenta uma revisão da literatura sobre vulcanização de pneus, os modelos utilizados, e um modelo proposto pelo autor. Nesse, questões como reologia da borracha em regime de temperatura variável e reversão do composto recebem um tratamento numérico específico. Através da validação experimental verifica-se que o modelo proposto é altamente eficaz para aplicações industriais.

ABSTRACT

Vulcanization is a thermochemical process applied to the elastomeric polymers also called rubbers. Due to the vulcanization, rubbers acquire physical properties that make them capable to support mechanical applications, such as pneumatic tire.

During the vulcanization, the elastomer molecules are tied together in many points due to the crosslinking process. This process is made possible due to the heating of the mixing of rubber and sulfur. It is very important to define the right time under the heat a rubber requires to be vulcanized. This vulcanizing period will define the future rubber characteristics. If an insufficient curing time is used for vulcanization, the rubber compound will maintain the poor characteristics of a raw rubber. In the other extreme, if a very extensive cure time is used, besides the energetic and economic losses, it will provoke reversion on the rubber, that means the reduction of the desired cured rubber properties.

In order to produce a precise dimensioning of the cure cycle two fundamental engineering supports are necessary: a) *a numerical model for the thermochemical reaction*, dealing with the curing kinetics of each rubber compound involved in a tire; b) *a numerical model for the heat transfer process*, capable to determine during the vulcanization period, the temperature evolution in any point of a single tire.

This work presents a discussion of previous literature on the tire vulcanization area, their cure models, and a new model proposed by the author. This model treats questions like the rubber rheology in non isothermal condition, and the compound reversion, applying to them specific numerical treatments. The use of experimental validation showed the model to be very efficient for industrial applications.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Objetivo Principal

Este trabalho tem por objetivo apresentar os modelos numéricos que o engenheiro de produto da indústria de pneus, poderá utilizar para dimensionar os ciclos de vulcanização dos pneumáticos.

É um tema extremamente interessante em função das áreas de engenharia envolvidas, e extremamente útil pois o dimensionamento do tempo necessário para a vulcanização da borracha é de capital importância para a indústria de pneus. Um ciclo de cura demasiadamente curto não permite à borracha atingir as suas propriedades físicas e químicas ideais para o uso normal no pneu, prejudicando qualitativamente o produto. Por outro lado, um ciclo de cura demasiadamente longo significa desperdício de energia, redução da capacidade produtiva, aumento de custo de produção e queda das propriedades da borracha e por conseguinte do pneu.

1.2 Revisão da Literatura

O estudo da vulcanização de pneus é um campo bastante amplo que envolve diversas áreas da engenharia. Como será visto neste trabalho as três principais áreas envolvidas são a **Reologia** aplicada ao processamento do polímero, a **Transmissão de Calor** (*Fenômenos de Transporte*) que neste caso se processa quase que totalmente em regime variável de temperatura, e o cálculo numérico através do **Método dos Elementos Finitos**.

Na área da *reologia* Sperling⁽¹⁾ e Barnes et Al.⁽⁶⁾ são dois bons livros introdutórios, possuindo o primeiro um capítulo dedicado às borrachas. À medida que se direciona o estudo para o campo do processamento reológico em laboratório, Dealy⁽³³⁾ nos apresenta uma ampla análise dos diversos equipamentos reométricos aplicados a plásticos e borrachas. Doyle⁽⁵⁾ nos apresenta a classificação usual dos materiais poliméricos e os principais tipos de processamento. Sezna⁽³⁴⁾ e DiMauro⁽³⁵⁾ nos apresentam os princípios, aplicabilidade, comparações e correlações relativos ao reômetro tipo MDR para a cura de borracha.

Na área da *transmissão de calor* a literatura de Kreith⁽¹⁵⁾ e Patankar⁽¹⁷⁾ abordam muito bem os conceitos e equações constitutivas que aqui serão utilizados.

Na área do cálculo numérico a literatura de Maliska⁽¹⁶⁾ aborda a transferência de calor através de diversos métodos numéricos, como o método das diferenças finitas MDF, e método dos volumes finitos MVF. Um grande número de literatura dedicada ao *Método dos Elementos Finitos* em geral, dedica também um capítulo para a área de transferência de calor. Dentre estes, Zienkiewicz⁽³⁰⁾, Cook⁽³¹⁾ e Rao⁽²⁷⁾, sendo que este último chega a apresentar as derivações das equações MEF para a transmissão de calor através dos métodos Variacional e de Galerkin.

No estudo da vulcanização, devido ao intrínseco relacionamento entre as áreas da transmissão de calor e da reologia, é comum encontrar literaturas que tratem dos dois temas. Dentre estas, importantíssimas são as obras de Hills⁽³⁾ que nos apresenta as bases da cinética da cura e Bhowmick et Al.⁽⁹⁾ cujo capítulo dedicado à Vulcanização e Técnicas de Cura em muito contribuiu para o trabalho aqui apresentado. Por sua vez, o trabalho de Toth et Al.⁽¹¹⁾ promove a união das três áreas acima mencionadas, sendo uma referência na literatura de simulações por elementos finitos aplicadas à vulcanização de pneus.

Um grande destaque deve-se dar ao trabalho de Isayev⁽¹²⁾ cujas comparações de modelos de cinética de cura abriu as portas para a utilização do equacionamento proposto por Kamal, apud em Isayev⁽¹²⁾, que aqui foi utilizado.

Finalmente o Manual de utilização do programa de elementos finitos Abaqus⁽²⁰⁾ é imprescindível para a realização das simulações MEF aqui apresentadas.

1.3 O pneu

O pneu é o componente de interface entre o veículo e o solo, transmitindo e recebendo esforços provenientes de acelerações e desacelerações longitudinais, laterais e impactos. Por força de sua função o pneu possui uma geometria próxima da toroidal (dupla curvatura) que se deforma ciclicamente em contato com o contra-corpo rígido que é o solo.

A fim de facilitar o entendimento, colocamos na Figura 1.3.1 a imagem de um pneu para veículos de transporte de carga e passageiros, utilizado por caminhões e

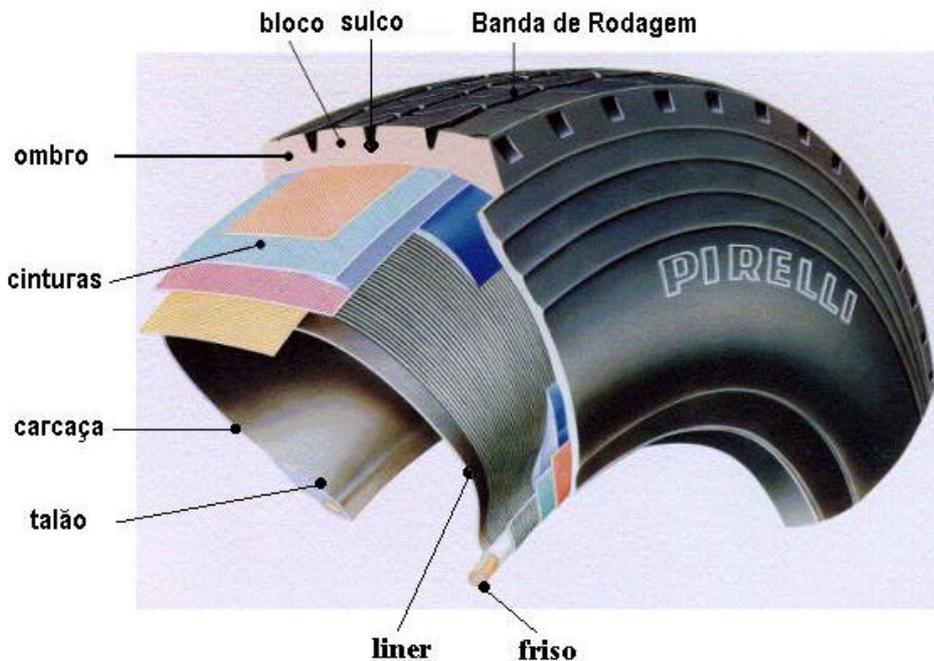


Figura 1.3.1 – Elementos constitutivos de um pneu para veículos caminhões e ônibus.

ônibus. Destaca-se nesta figura os termos que serão utilizados para identificar as diversas partes que compõem o pneu, tais como *banda de rodagem*, *sulcos*, *blocos* e outros.

É importante salientar que os pneus podem ter mais de uma dezena de componentes, cada um desempenhando uma função específica. Assim podemos encontrar em um único pneu mais de uma dezena de compostos de borracha, cada um deles com uma formulação própria.

1.4 Breve Histórico do Pneu

O engenheiro escocês Robert William Thomson é tido como o inventor do pneu devido à sua patente datada de 1845. Nela se descreve um pneumático composto de um invólucro de lona com uma banda de couro protegendo uma câmara de ar no seu interior ^{(39),(40),(41)}. Quando testados em uma carruagem, verificou-se que os pneus de Thomson ofereciam menor resistência às irregularidades da superfície das estradas que as rodas com aro externo de ferro ou de borracha maciça usadas até então, reduzindo portanto o

esforço de tração e proporcionando um deslocamento relativamente mais confortável. Contudo, devido à fabricação dispendiosa e às dificuldades de desmontagem, este invento caiu no esquecimento por mais de quarenta anos.

Thomson faleceu em 1873 e foi somente em 1888 que o pneu voltou a ser testado. Nesse ano, o cirurgião veterinário de Belfast John Boyd Dunlop aplicou nas rodas de madeira do triciclo de seu filho tubos de borracha dentro de um invólucro de lona com uma banda de borracha. Ao tubo de borracha, Dunlop costurou uma válvula de retenção pela qual encheu o tubo com ar. Esse pneu primitivo era fixado à roda de madeira através de pregos e de uma cola à base de borracha; ver figura 1.4.1.

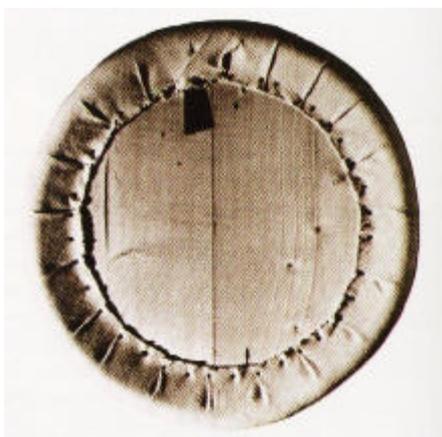


Figura 1.4.1 – O primeiro pneu experimental de John Boyd Dunlop.

Aparentemente Dunlop não conhecia o feito de Thomson e patenteou o seu invento com o nome de *roda pneumática* (“*pneumatic tyre*”). A patente de Dunlop foi revogada dois anos após a sua publicação, devido a anterioridade da patente de Thomson que já havia expirado, caindo assim o invento em domínio público. Paralelamente com o crescimento do uso das bicicletas o pneu encontrou aí o mercado inicial que lhe daria o impulso necessário para a sua difusão. Por volta de 1890 o pneu já havia evoluído para o método moderno de montagem em aro com bordo de retenção saliente e curvo e quando se enchia a câmara de ar o pneu se ajustava firmemente à roda.

Os irmãos André e Édouard Michelin na França, foram os primeiros a produzir pneus para charretes em 1894 e para os primeiros automóveis em 1895.

É nesse final de século XIX que as empresas européias Dunlop (1889), Pirelli (1890), Michelin (1891) e Continental (1891) bem como as norte-americanas B. F. Goodrich (1895), Goodyear (1898) (e Firestone em 1903) começam a produzir os seus pneus. Desde então este produto não para de evoluir através da pesquisa e desenvolvimento de seus componentes e de sua estrutura. Podemos citar o desenvolvimento de borracha sintética (1927-1931), os pneus de estrutura radial (1914), os pneus com banda de rodagem não simétrica (1965), os pneus de seção rebaixada (1976), e mais recentemente pneus capazes de rodar após a perda de ar por uma perfuração, e a intensa busca do pneu inteligente, que adiciona à sua estrutura componentes eletrônicos capazes de registrar e informar pressão, temperatura e quilometragem dos pneus.

1.5 A Borracha

Uma substância composta de moléculas básicas é chamada de *monômero*. As seguintes substâncias são exemplos de monômeros: metano (CH_4), etano (C_2H_6), etileno ($\text{CH}_2\text{:CH}_2$). A formação de grandes moléculas a partir de estruturas menores (os monômeros) é chamada de polimerização, sendo a substância assim formada um *polímero* ⁽⁵⁾. Assim, como exemplo, a partir do etileno é possível obter o polímero polietileno, que será uma cadeia de CH_2 unida pelos átomos de carbono.

Os polímeros são divididos em três grandes famílias:

- a) **termo-plásticos**, que são compostos de longas moléculas separadas quimicamente. Estas, são unidas através de ligações secundárias. A esta família pertencem o poliestireno e o policarbonato;
- b) **termo-fixos**, que são compostos de longas moléculas unidas entre si em forma tridimensional através de ligações primárias. Um exemplo de termo-fixo é a resina fenólica $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Os materiais das duas famílias acima são também chamados de *plásticos*.
- c) **elastômeros**, que no seu estado primário são pegajosos e apresentam fluência nas temperaturas ambiente. Para torna-los úteis suas moléculas devem ser submetidas ao processo de ligações cruzadas em diversos pontos da cadeia polimérica ⁽⁵⁾. O grande exemplo de elastômero é a borracha.

Borrachas são portanto, polímeros da família dos elastômeros, que no seu estado primário consistem de cadeias lineares de isopreno, com alto peso molecular. O peso

molecular de uma cadeia típica de borracha natural está na faixa de 100.000 a 250.000, o que fornece um comprimento médio de cadeia de 6.000 a 15.000 átomos de Carbono. Uma vez que neste estado primário não existem ligações moleculares entre as cadeias, o polímero pode apresentar fluência se submetido a uma tensão, quando em temperaturas superiores à de transição vítrea T_g^* que é de cerca de -72°C ⁽¹⁾.

Por volta de 1826 o químico e físico inglês Faraday analisou pela primeira vez a borracha natural e verificou que ela se compõe de carbono C e hidrogênio H na proporção de 5 para 8 ⁽²⁾. O monômero básico da borracha é mostrado na figura 1.5.1

As borrachas são classificadas em duas grandes famílias: Borrachas Naturais abreviadas como NR (do termo inglês “Natural Rubber”) de nome químico cis-polisopreno, obtidas a partir do látex da árvore *Hévea Brasiliensis*, e Borrachas Sintéticas obtidas a partir do refinamento do petróleo e que podem ter diversas formulações que serão vistas no parágrafo dedicado às principais borrachas (2.3).

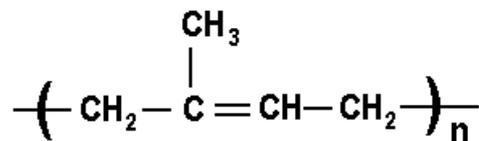


Figura 1.5.1- Composição química da borracha natural, *cis-polisopreno*

1.6 Breve Histórico da Borracha

Até o descobrimento das Américas, a borracha era uma substância totalmente desconhecida do Velho Mundo. Não existe registro algum de seu conhecimento antes da descoberta de Cristóvão Colombo. Paralelamente os aborígenes das Américas naquela

* *Temperatura de transição vítrea*, é aquela na qual um polímero muda a sua natureza de viscoso ou elástico, para uma natureza de rigidez tipo vítrea. Essa transição é caracterizada pela temperatura na qual bruscas mudanças ou descontinuidades ocorrem em suas propriedades termodinâmicas primárias (calor específico, coeficiente de expansão térmica)⁽⁴⁶⁾. Segundo Murayama⁽⁴⁷⁾, muitos polímeros amorfos apresentam comportamento duro e vítreo quando abaixo da temperatura de transição vítrea. Nessa região seu módulo de elasticidade pode superar 10^{10} dyn/cm². Acima da T_g esses polímeros passam a ter comportamento macio e flexível, passando o seu módulo para valores 10^7 ou 10^6 dyn/cm². Muitas propriedades mecânicas se alteram em temperaturas próximas a T_g , como por exemplo os módulos dinâmicos, onde o módulo elástico decresce rapidamente, e o módulo viscoso bem como a tg δ passam por um valor máximo. Sperling⁽¹⁾ apresenta no capítulo 8 do seu livro em referência, vários métodos

época já faziam uso, embora primitivo, da borracha. Colombo, na sua Segunda viagem à América (1493-1496), juntamente com a sua tripulação, foram os primeiros europeus a ver um artefato de borracha na forma de bola, que era utilizada para brincar pelos então nativos do Haiti ⁽³⁾.

Na América tropical havia e ainda há em grande quantidade espécies de árvores cujos troncos, quando intencionalmente ou acidentalmente cortados, expeliam um látex branco-leitoso que excitou a curiosidade dos nativos. O nome “caoutchouc” é derivado das palavras de índios sul-americanos e tem significado de lágrimas ou gotejar para “caa” e madeira para “ochu”, significando assim madeira que chora. Algumas tribos usavam também a palavra “hheve” da qual se deriva o nome “Hevea”, e por final o nome “Hevea brasilienses” que passou a designar esta árvore bastante difundida na Amazônia brasileira. A título de etimologia, a palavra *caucho* é utilizada em espanhol para designar borracha, e em português temos a palavra *recauchutagem* que tem a mesma origem. Já o termo *borracha* em português e em espanhol designava os antigos odres de vinho que eram feitos de couro. Com o advento do latex da Hevea passaram a utilizá-lo na confecção de tais odres, e desta forma o nome borracha passou em português a designar o latex ⁽¹¹⁾. Mais adiante se explica a origem das palavras “rubber” em inglês e seringueira em português.

Após o descobrimento das Américas, os europeus gradativamente foram descobrindo uma série de utilizações que os aborígenes davam a este extraordinário material. Entre outras, eles espalhavam o látex sobre suas roupas para torná-las impermeáveis, usavam moldes de argila sobre os quais moldavam espécies primitivas de botinas, moldavam também vasilhames flexíveis e seringas para armazenamento de líquidos ⁽⁴⁾. O costume indígena de construir seringas na forma de pêra com um canudo no gargalo, pelo qual saia o líquido que nela era inserido, fez com que os portugueses dessem o nome àquela árvore de “pau de seringa”, passando depois a “seringueira”, sendo seringueiro o extrator do látex nas florestas da região ⁽²⁾.

Um grande impulso no conhecimento e utilização mundial da borracha foi obtido graças aos franceses Charles Marie de La Condamine e François Fresneau. La Condamine foi um naturalista que em 1736 foi ao Peru em uma expedição para medição do meridiano terrestre. Em relatório dirigido à Academia de Ciências de Paris, o

para a determinação do T_g das borrachas, tais como os métodos térmico, mecânico, dielétrico e magnético.

pesquisador referiu-se a uma árvore denominada *heve* pelos indígenas da província de Esmeraldas e *cahuchu* pelos mainas que habitavam as margens do Amazonas. Seus relatos informam os vários usos dessa resina que faziam os índios da região: figuras de animais, bolas, sapatos impermeáveis, seringas para depósito de líquidos e outros. François Fresnau engenheiro francês (1703-1770) foi enviado à Guiana Francesa para reconstruir as fortificações de Caiena, e lá descobriu a árvore da borracha, fazendo o sangramento desta árvore. Em 1751 apresentou à Academia Real de Ciências um trabalho sobre a descoberta da hévea.

Sérias dificuldades na utilização da borracha no interior do continente europeu acontecia, pois o látex não se conservava líquido, ele coagulava logo após a sangria e conseqüentemente não podia ser utilizado distante do local de extração. Entretanto, ainda no século XVIII Fresnau em separado e os químicos franceses Macquer e Harissant em conjunto, começaram a pesquisar solventes que tornavam a goma coagulada em líquida novamente, o que favorecia a sua utilização remota. Eles descobriram que terebentina e éter eram eficazes para este fim, e então prosseguiram uma série de experiências bem sucedidas na impermeabilização de tecidos impregnando-os com uma solução de borracha. A partir desta técnica, uma série de trabalhos se desenvolveu na França, com o objetivo de conseguir materiais elásticos e impermeáveis, tais como seda impermeável para balões de hidrogênio e tubos de borracha. Em 1803 a primeira fábrica de artigos de borracha foi construída em Paris, para produzir ligaduras elásticas utilizadas em ligas e suspensórios.

Assim como na França, também outros países da Europa logo perceberam as possibilidades de utilização da borracha e várias ações neste sentido também ocorreram nesses países no século XVIII. Em 1780 Juliaans Apud em Hills ⁽³⁾ publicou o primeiro livro exclusivamente dedicado à borracha em Utrecht, Países Baixos, que recebeu o nome de “*Dissertatio Chemica Inauguralis de Resina Elastica Cajennensis*”. A primeira patente de um artigo de borracha é a inglesa BP 1751/1790 e tem como autores W. Roberts e W. Dight ⁽³⁾. O inglês Joseph Priestley em 1770 introduziu o termo inglês “rubber” para designar borracha, ao recomendar a utilização desta para apagar marcas de lápis, numa operação de esfregar que em inglês chama-se “rub out” (anteriormente se utilizava miolo de pão umedecido).

Todos esses produtos do início da indústria da borracha apresentavam dois problemas comportamentais que em muito prejudicavam a utilização da borracha. O

primeiro era o fato da borracha ser pegajosa em temperatura ambiente, algo desagradável, porém tolerável. O segundo, mais problemático, era o comportamento plástico que aumentava sensivelmente com o aumento da temperatura ambiente, ou seja em tempos de verão o material feito de borracha, ao receber um esforço mecânico, se deformava permanentemente.

2. A VULCANIZAÇÃO

A borracha utilizada no início do século XVIII padecia de resposta elástica, pois quando submetida a um esforço mecânico se deformava permanentemente. Este comportamento, juntamente com a pegajosidade de sua superfície constituíam-se então nos principais obstáculos para uma maior utilização deste material. A descoberta do processo que levou a superar essas deficiências se deve principalmente ao trabalho de três pesquisadores: Nathaniel Hayward, Thomas Hancock e Charles Goodyear.

Em 1838 Hayward descobriu que misturando enxofre à borracha, e expondo o composto à luz do sol (processo de solarização) a superfície do composto deixava de ser pegajosa. Esta descoberta foi um grande passo na direção da vulcanização, e este processo foi patenteado pelo seu descobridor. A partir da descoberta de Hayward, Goodyear trabalhando sobre o mesmo problema, descobriu que aquecendo-se o composto de borracha e enxofre obtinha-se produtos com propriedades notavelmente superiores às da borracha original. Goodyear patenteou este processo em 1841. Pouco tempo após o britânico Hancock independentemente, patenteou um processo similar. Goodyear e Hancock publicaram então suas descobertas em forma detalhada em 1856 e 1857 respectivamente.

A palavra *vulcanização* foi inventada e sugerida a Hancock por William Brockedon, que a derivou de Vulcano, o deus do fogo, significando assim que na vulcanização tanto o calor como o enxofre (que é de origem vulcânica) estão envolvidos na reação. Por outro lado, ao que tudo indica Goodyear utilizava-se mais da palavra *cura* para descrever o mesmo processo. De qualquer forma, vulcanização e cura são utilizados como sinônimos quando aplicados à borracha¹.

2.1 Ligações Cruzadas

Basicamente, a vulcanização é a conversão da borracha através de um processo químico de ligações cruzadas (“crosslink”), levando-a de um estado essencialmente

¹ Apesar dos créditos da descoberta da vulcanização serem direcionados ao norte-americano Charles Goodyear (1800-1860), este teve sérias privações em sua vida, não se valendo economicamente de sua descoberta. Após a sua morte, em 1898 Frank A. Seiberling em homenagem à contribuição de Goodyear deu o seu nome à então nascente indústria de pneus e artigos de borracha “*Goodyear Tire & Rubber Co.*”.

plástico para um estado essencialmente elástico. Três das capacidades conferidas com a vulcanização foram: eliminação da plasticidade, da termoplasticidade e a introdução da insolubilidade ⁽³⁾. Coran em seu artigo sobre “A Arte da Vulcanização com Enxofre” ⁽⁸⁾ explica que elastômeros são redes lineares de polímeros unidos através de ligações cruzadas, e que a força resistente às deformações é proporcional ao número de redes de polímeros por unidade de volume e que a vulcanização é o processo químico capaz de produzir tal união entre redes inserindo ligações cruzadas na cadeia polimérica. Quando o enxofre é o agente vulcanizante, uma ligação cruzada consiste de um ou mais átomos de enxofre, figura 2.1.1.

Bohmick e Mangaraj ⁽⁹⁾ definem a vulcanização como um processo pelo qual materiais elastoméricos são convertidos em uma cadeia tridimensional através da união de cadeias independentes. Esse processo requer a adição de calor e enxofre. Com isso a borracha adquire resistência mecânica através do aumento do seu módulo de elasticidade, de sua dureza, de sua resistência à fadiga e abrasão.

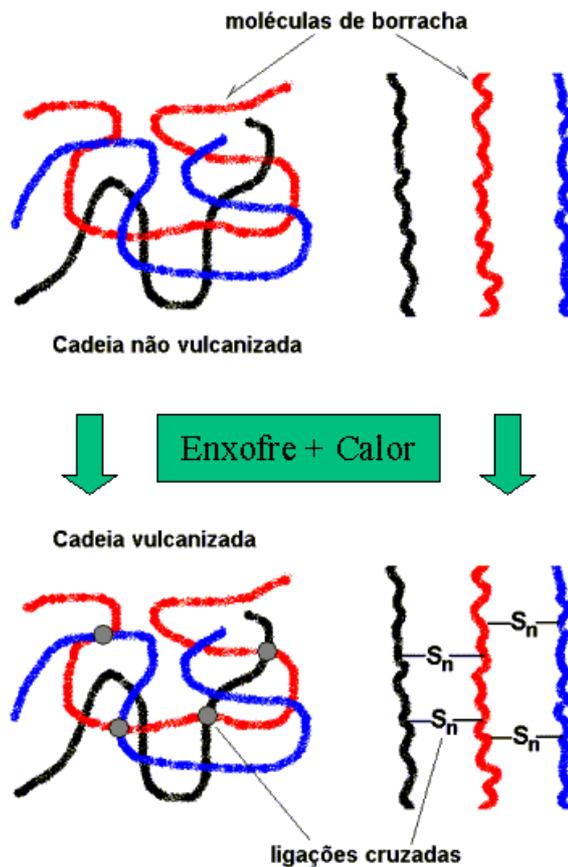


Figura 2.1.1- Formação de rede polimérica pela vulcanização.

As ligações cruzadas são classificadas em:

Monossulfídricas (-C - S - C -) Quando apenas um átomo de enxofre liga duas cadeias de carbono, através de duas unidades de isopreno.

Dissulfídricas (-C - S₂ - C -) Quando dois átomos de enxofre ligam duas cadeias de carbono, através de duas unidades de isopreno.

Polissulfídricas (-C - S_x - C -) Quando mais de dois átomos de enxofre ligam duas cadeias de carbono, através de duas unidades de isopreno.

A energia necessária para a formação das ligações varia com o tipo de ligações formadas, que podem ser *mono*, *di* ou *polissulfídricas*; como mostra a Tabela 2.1.1 (a título de informação, a ligação C-C requer 344 kJ/mol). Igualmente, o comportamento do elastômero variará em função da natureza das ligações cruzadas formadas.

Tabela 2.1.1 – Energia de formação de cada tipo de ligação cruzada

Tipo de ligação	Energia de ligação (kJ/mol)
Monossulfídrica	280
Dissulfídrica	262
Polissulfídrica	< 262

O tipo, densidade e distribuição das ligações cruzadas são muito importantes na determinação das propriedades que o composto de borracha irá assumir. Com o aumento das ligações cruzadas as forças de tensão alcançam um valor máximo e então diminuem, enquanto que a resiliência e a resistência à fluência (“creep”) continuam a aumentar com o aumento das ligações cruzadas. Um composto de borracha natural bem vulcanizado, no seu ótimo de cura (esse conceito será explicado nos próximos capítulos), contém $5 \cdot 10^{-5}$ moles de ligações cruzadas por grama de borracha. Para uma borracha com peso molecular de 250.000 unidades de massa atômica, isto significa aproximadamente 25 ligações cruzadas ao longo de cada cadeia de polímero, ou ainda uma média de 1 ligação para cada 150 unidades de isopreno⁽¹⁰⁾.

A densidade de ligações cruzadas total existente em um composto vulcanizado será dada pela soma das ligações monossulfídricas, dissulfídricas e polissulfídricas:

$$\text{DLC}_{\text{total}} = \text{Mono} + \text{Di} + \text{Poli} \quad (2.1.1)$$

onde, $\text{DLC}_{\text{total}}$ = densidade de ligações cruzadas total
 Mono = ligações monossulfídricas
 Di = ligações dissulfídricas
 Poli = ligações polissulfídricas

Em laboratório é possível obter o $\text{DLC}_{\text{total}}$ e a participação de cada um dos três tipos de ligação, através da reação de agentes químicos específicos para a quebra dos diferentes tipos de sulfetos. Através do intumescimento de amostras no solvente *n-Heptano*, e da pesagem da amostra antes e após o intumescimento, é possível obter o $\text{DLC}_{\text{total}}$ do composto. Para a obtenção das ligações **Poli**, utiliza-se uma solução de *Propano-2-tiol/piperidina* em *n-Heptano*, e pesagem antes e após o intumescimento. As ligações **Di** são obtidas pelo intumescimento em *n-Hexano-tiol/piperidina* e pesagem antes e após o intumescimento. Por subtração na equação (2.1.1) obtém-se a participação das ligações **Mono**.

Tabela 2.1.2 – Influência do grau de ligações cruzadas sobre as propriedades do vulcanizado.

PROPRIEDADES	COMPORTAMENTO AO AUMENTAR AS LIGAÇÕES CRUZADAS
Rigidez (Módulo)	aumenta
Dureza	aumenta
Carga de ruptura	diminui
Resiliência	aumenta
Entumescimento	diminui
Fluência	diminui
Relaxação	diminui
Resistência a abrasão	aumenta
Resistência a fadiga	aumenta
Alongamento	diminui
Cristalização (baixa temperatura)	diminui
T_g – Transição vítrea	aumenta

A tabela 2.1.2 nos mostra a influência do grau de ligações cruzadas sobre as propriedades físicas de uma borracha vulcanizada. Como será visto no Capítulo 3, a determinação de uma boa vulcanização, ou do grau de ligações cruzadas, é fator preponderante para a vida do artigo de borracha que se produz, particularmente do pneu. Dispor de um modelo confiável e preciso é imprescindível para atingir um bom conjunto de propriedades físicas.

2.2 Compostos de Borracha

Como já explicado anteriormente, a borracha no seu estado natural é de pouca aplicação. A mistura de borracha com outros ingredientes é que a torna útil para as aplicações mecânicas. Ao resultado desta mistura é dado o nome de *composto de borracha*.

Existe uma grande variedade de ingredientes que podem ser utilizados para modificar as propriedades químicas e físicas de um elastômero. Thorn e Robinson em ⁽⁹⁾ fornecem um elenco de motivos para a utilização desses ingredientes, dentre eles:

- . efetuar as ligações cruzadas
- . incrementar as propriedades físicas da borracha
- . incrementar a processabilidade da borracha
- . controlar a taxa de vulcanização
- . prolongar a vida útil da borracha

O fato de se adicionar algum ingrediente a uma formulação objetivando a otimização de algum fator, como os acima expostos, infelizmente introduz efeitos colaterais que podem ser negativos sobre os demais fatores. Portanto a formulação de um composto de borracha para um determinado objetivo, é uma tarefa nem sempre fácil de se atingir.

A indústria de artefatos de borracha para montar uma formulação, geralmente utiliza as quantidades de ingredientes em função de cem partes de borracha, utilizando a sigla *phr*, do inglês “per hundred of rubber”.

Os ingredientes de uma formulação podem ser divididos de acordo com os seguintes grupos:

Polímeros

São as próprias borrachas, que podem ser naturais ou sintéticas.

Agentes Vulcanizantes

O agente vulcanizante mais freqüentemente utilizado em borrachas é o enxofre, porém não é o único. Selenium e Tellurium, dois elementos do Grupo VI da tabela periódica, também são capazes de vulcanizar borracha. Estes porém, praticamente não são utilizados pela indústria de artefatos de borracha devido ao seu elevado custo (nos dias atuais, cerca de quatro vezes superior ao do Enxofre).

Ativadores de Cura

Sua principal característica é que usado em pequenas quantidades, conseguem um notável incremento no grau de vulcanização. Óxido de zinco e ácido esteárico são os mais importantes ativadores de cura em aplicação industrial.

Aceleradores

As reações de vulcanização com enxofre, são extremamente demoradas para aplicações industriais. Uma vulcanização de borracha utilizando apenas enxofre na proporção de 8 phr e a 140°C, vai requerer cerca de 5 horas para se completar. Para diminuir esse tempo, aceleradores são utilizados em conjunto com o enxofre. Muito utilizados na indústria de pneus os tiazóis: 2-Mercaptobenzotiazol (MBT) e 2,2'-Dibenzotiazil dissulfídrico (MBTS).

Cargas reforçantes

A borracha natural possui um certo grau de auto-reforçamento uma vez que ela se enrijece quando sob alongamento. Porém para incrementar ainda mais as suas propriedades físicas como resistência ao rasgo e módulo de elasticidade, partículas finas de Negro de Fumo e Sílica são utilizadas como cargas reforçantes

Outros

Outros componentes podem aparecer na formulação de um composto de borracha. Podemos citar, classificando por função, os **retardantes** como o N-

nitrosodifenilamina, os **anti-oxidantes** como o Fenil-**b**-naftilamina e os **anti-ozonantes** como o N'-p-fenilenediamina. Esses agentes aparecem em pequenas quantidades.

É importante salientar que virtualmente, todo o ingrediente que comparece numa formulação de composto de borracha, introduz algum efeito na cinética da vulcanização, o que como veremos mais adiante implica que para qualquer alteração na formulação do composto, é necessário ensaios de laboratório para se conhecer as suas novas propriedades reológicas (além das físicas) que terão impacto no processo de vulcanização.

2.3 Principais Borrachas

Como já foi mencionado no início do capítulo 1.5, por volta de 1826 o químico e físico inglês Faraday analisou pela primeira vez a borracha natural e verificou que ela se compõe de carbono *C* e hidrogênio *H* na proporção de 5 para 8. A partir dessa fórmula estrutural, os químicos iniciaram as primeiras tentativas para a síntese da borracha.

Na tabela 2.3.1 encontramos algumas das principais borrachas disponíveis para utilização na indústria de pneus.

Tabela 2.3.1 – Principais borrachas utilizadas na indústria de pneus

SIGLA	NOMES
NR	(Natural Rubber), Borracha Natural, Poli-isopreno natural
IR	(Isoprene Rubber), Isopreno, poli-isopreno sintético
SBR	(Styrene-butadiene Rubber), Borracha estireno-butadieneo
IIR	(Butyl isobutileno isopreno), Borracha butyl
IIR modificada	(Cloroisobutileno-isopreno), Borracha cloro butyl

BR	Polibutadieno, cis-4
EPM	Etileno propileno
CR	Neopreno, cloropreno
NBR	Borracha nitrílica, acrilonitrilo-butadieno

3. O PROBLEMA DA VULCANIZAÇÃO DE PNEUS

Em termos gerais, um pneu possui em sua composição mais de setenta e cinco por cento em peso de borracha. No processo de produção do pneu esta borracha, ou melhor o composto de borracha, está inicialmente num estado plástico e graças ao processo de vulcanização, onde atuam o enxofre e o calor fornecido ao pneu, este composto passa ao estado elástico, ou seja a vulcanização promove no polímero a mudança de termoplástico para termofixo. Com isso a borracha adquire um notável incremento em seu módulo de elasticidade, dureza, resistência ao corte e abrasão e outras propriedades, tornando-se assim apta a suportar as solicitações mecânicas, em particular as que atuam em um pneu.

A vulcanização é portanto, uma fase do processo de produção do pneu de capital importância. O dimensionamento do período de vulcanização, ou ciclo de vulcanização pode determinar o sucesso ou insucesso de um pneu. Um incorreto dimensionamento pode produzir pneus “cruas” ou com partes “cruas”, ou seja que ainda estão na fase plástica, se tempo ou temperatura forem insuficientes, ou pneus “queimados” que retrocedem em propriedades se tempo e temperatura forem demasiados.

O ciclo de vulcanização é também importante do ponto de vista econômico devido ao montante de energia consumida nesta fase, logo um ciclo demasiadamente longo significa também desperdício de energia e aumento de custo de produção.

Além da questão do tempo e temperatura, a composição ou formulação do composto de borracha irá igualmente influenciar e determinar o ciclo de vulcanização através da cinética de cura que cada composto apresentará. Portanto o problema da vulcanização de pneus deve ser enfrentado levando em conta dois fenômenos que acontecem simultaneamente durante o ciclo de vulcanização: a) *o fenômeno da transmissão de calor* no interno do pneu e b) *o fenômeno da reação termo-química* em cada composto de borracha.

3.1 O Problema da Transmissão de Calor

Durante um ciclo de vulcanização o pneu está envolvido por um conjunto formado de molde metálico em sua parte externa e uma câmara de vulcanização (ou

bexiga de vulcanização) na sua parte interna. O molde estará circundado por um fluido vapor de água cuja temperatura pode variar entre 140°C e 200°C. A câmara de vulcanização poderá ter no seu interior tanto vapor como água quente em temperaturas também da faixa de 140°C a 200°C. Igualmente as pressões envolvidas com esses fluidos podem variar na faixa de 8 bar a 28 bar em aplicações industriais. A figura 3.1.1 nos mostra o conjunto molde-pneu-câmara de vulcanização.

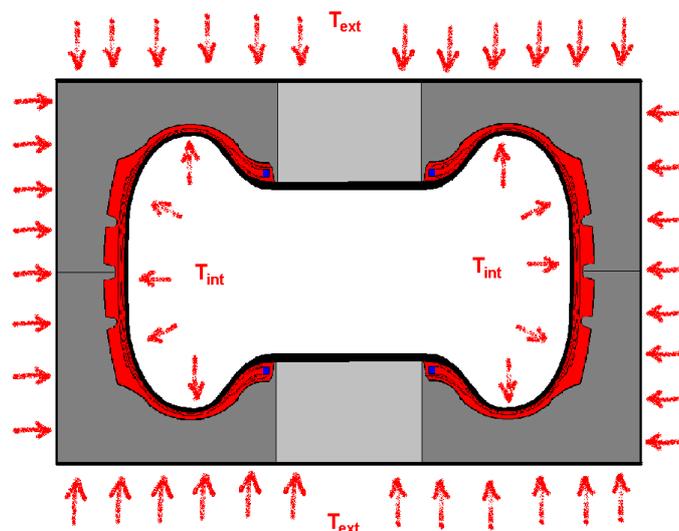


Figura 3.1.1 – conjunto molde-pneu-câmara de vulcanização

O molde que envolve o pneu é feito de material metálico, aço ou alumínio e atinge rapidamente a condição de isotérmica em temperatura muito próxima à do fluido que o circunda. Por outro lado, tanto a câmara de vulcanização como o próprio pneu, por serem feitos de borracha são péssimos condutores de calor fazendo assim com que o processo de transmissão de calor no interior do pneu aconteça lentamente, ou seja durante um ciclo de vulcanização as várias regiões do pneu, principalmente as mais internas, permanecem em regime variável de temperatura (obviamente as superfícies externas do pneu, que ficam em contato com o molde, mais rapidamente encontraram a condição de isoterma). Em paralelo as várias espessuras que o pneu apresenta em sua seção transversal (por exemplo a banda de rodagem é muito mais espessa que o flanco lateral) também provocam uma variação no regime térmico entre cada região do pneu. A figura 3.1.2 nos mostra de forma orientativa as curvas de temperatura para algumas regiões do pneu (T = temperatura; t = tempo).

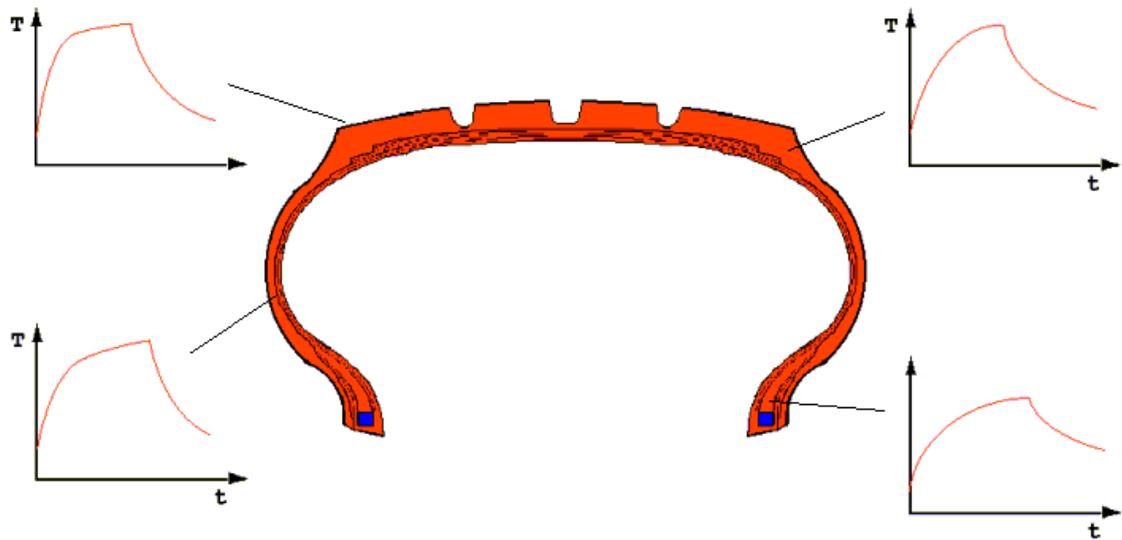


Figura 3.1.2 – curvas ilustrativas de temperatura T em função do tempo t , em diversas regiões do pneu.

A fim de dar uma idéia da dimensão de um ciclo de vulcanização a tabela 3.1.1 nos mostra algumas faixas orientativas.

Tabela 3.1.1 – duração de ciclos de vulcanização para algumas famílias de pneus.

<u>TIPO DE PNEU</u>	<u>CICLO DE VULCANIZAÇÃO</u>
Para automóveis	12 a 20 min @ 180 °C
Para caminhões e ônibus	30 a 60 min @ 160 °C
Para veículos de terraplanagem	60 a 300 min @ 160 °C

Portanto facilmente se percebe que a história térmica, ou a curva de temperatura no interno do pneu é função do tempo e das espessuras envolvidas, ou seja das coordenadas (x,y) do ponto que se deseja analisar.

A simulação através de modelos numéricos de transmissão de calor é uma ferramenta extremamente útil para o conhecimento da história térmica e de vulcanização em todo o pneu. O capítulo 5 será dedicado aos diversos modelos disponíveis para a transmissão de calor como o Método das Diferenças Finitas e o Método dos Elementos Finitos aplicados à vulcanização de pneus.

3.2 O Problema da Reação Termo-química

Como já visto, a vulcanização é uma reação termo-química na qual as cadeias poliméricas da borracha “crua” são ligadas através de pontes de enxofre, formando assim uma rede tridimensional de alta elasticidade e resistência. Em função do binômio tempo-temperatura e da composição ou formulação do composto de borracha, essas pontes de enxofre podem ser do tipo monossulfídricas, dissulfídricas ou polissulfídricas, cada uma delas acentuam ou atenuam as mesmas propriedades que são inerentes da vulcanização (resistência, dureza, módulo, etc.).

Assim como o tipo de ligação de enxofre é função da temperatura, tempo e da formulação do composto, é comprovado em laboratório que a cinética da própria reação de vulcanização também é função dessas variáveis. Chamamos aqui de cinética de vulcanização ou cinética de cura a velocidade ou taxa de conversão do enxofre livre na borracha em enxofre combinado com as cadeias de carbono. Ao iniciarmos a reação o enxofre combinado é zero. A medida que o tempo passa e com a ajuda do calor cedido, o enxofre começa a se combinar e a taxa de enxofre combinado por unidade de tempo vai gradativamente aumentando de valor. Essa taxa passa por um valor máximo, entrando em seguida em diminuição gradativa até atingir valor nulo. Nesse momento, todo o enxofre disponível se combinou, e podemos afirmar que a reação atingiu 100% de cura.

Se formularmos dois compostos de borracha diferenciados apenas pela utilização de borracha natural em um e sintética no outro, já veremos que o tempo para atingir a vulcanização total será diferente entre eles (isso será comprovado mais à frente na parte experimental). As formulações de compostos de borracha podem ser feitas com apenas borracha natural, apenas borracha sintética, ou com várias combinações de borracha natural e sintética. No mercado existem vários tipos de borracha sintética e como já foi mencionado em capítulo anterior, na formulação do composto pode haver agentes acelerantes ou retardantes. Diante de tantas possibilidades de combinações torna-se evidente que para cada composto formulado é necessário obter via laboratório indicadores da respectiva cinética de vulcanização.

É importante também, mencionar aqui que na confecção de um pneu para automóveis ou caminhões ou veículos de terraplanagem, pode-se ter mais de dez

compostos diferentes de borracha, dependendo de onde é utilizada esta borracha (banda de rodagem, flancos, enchimentos, emborrachamento de cinturas, etc.). A figura 3.3 ilustra esta diversidade de compostos em um pneu. Se somarmos as possíveis combinações de formulações, com o regime térmico variável ponto a ponto que acontece no interior do pneu, é possível concluir que igualmente teremos para cada ponto do pneu uma cura se processando em taxa ou velocidade própria e distinta. Ou seja tem-se praticamente infinitas curvas de cura se processando simultaneamente no interior do pneu.

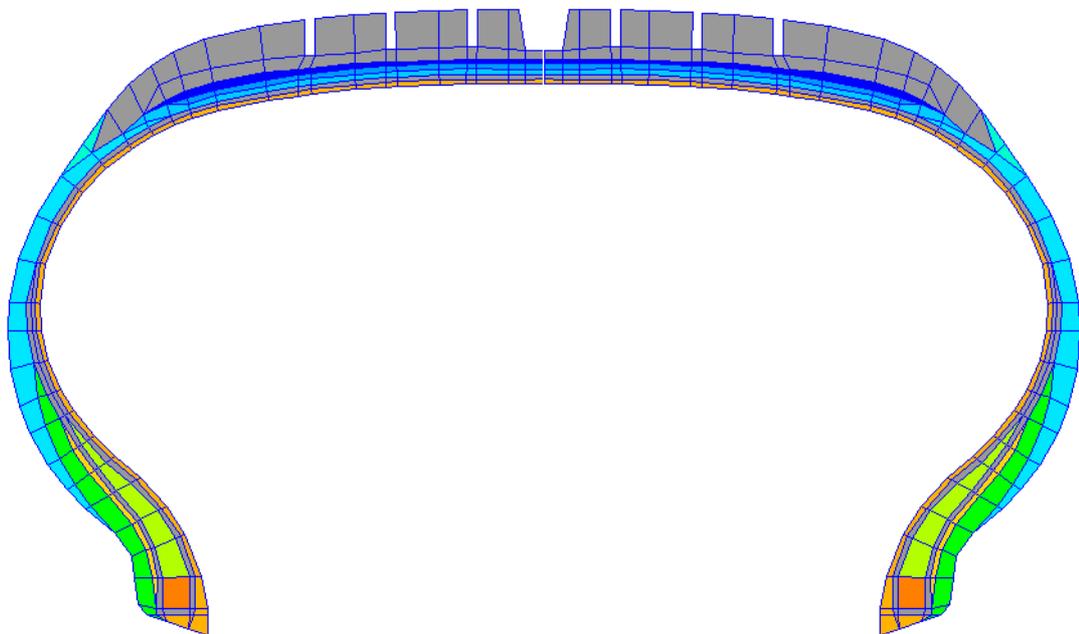


Figura 3.3 – típica seção transversal de um pneu onde cada cor é um material diverso.

A fim de se conhecer a cinética de vulcanização de cada composto, a indústria de pneus se utiliza de reômetros de torque que serão descritos mais detalhadamente no capítulo 4. Tentar reproduzir em laboratório o que acontece em todo e qualquer ponto do pneu é totalmente impraticável, mesmo se nos concentrássemos nos pontos mais críticos, uma vez que os tempos envolvidos são longos (tabela 3.1) e eventualmente não seriam cobertos pontos críticos desconhecidos, o que é um grande risco.

Torna-se assim importantíssima a construção e utilização de um modelo numérico que reproduza essa cinética de vulcanização para qualquer que seja o composto de borracha e para qualquer que seja o regime térmico envolvido.

4. MODELOS NUMÉRICOS PARA A REAÇÃO TERMO-QUÍMICA

Certamente durante o ciclo de vulcanização de um pneu, o *fenômeno da transmissão de calor* precede o *fenômeno das reações termo-químicas*, afinal o calor juntamente com o enxofre, são os agentes primários que promovem a cura do composto de borracha. Porém por uma questão didática o problema da reação termo-química, seu conhecimento, análise e equacionamento, é apresentado antes da análise da transmissão de calor no pneu. Embora haja uma dependência, na realidade os dois fenômenos podem ser estudados separadamente, sem prejuízo para a compreensão do procedimento final proposto para o dimensionamento da vulcanização de pneus.

4.1 Determinação do Estado de Cura.

A cinética de vulcanização e por conseguinte o estado de cura de um composto de borracha podem ser determinados por três métodos distintos: método químico, método físico e método contínuo ⁽⁹⁾.

Método químico

Este método tem por princípio que amostras de vulcanizados em diferentes graus de cura, mostram variação na resistência ao inchamento (“swelling”). Amostras de compostos de borracha são vulcanizadas numa mesma temperatura mas em tempos diferentes. Tais amostras inicialmente secas, livres de qualquer material solúvel são pesadas. Após são imersas em solventes, nos quais elas incham até atingir equilíbrio. O peso das amostras inchadas são conferidos e registrados periodicamente até que atinjam tal equilíbrio. Finalmente as amostras são desinchadas e seus pesos registrados. Como a borracha ao ser vulcanizada incrementa a sua insolubilidade a tais solventes, observa-se que quanto menor o inchamento maior o grau de cura aplicado à amostra.

Método físico

Também neste método, uma série de amostras são vulcanizadas numa mesma temperatura mas em tempos diferentes. Após a vulcanização, mede-se em todas as amostras o valor de uma propriedade em particular, por exemplo a resistência à tração. O gráfico resultante da variação da propriedade em função do tempo de cura nos

revelará um crescimento da propriedade, passando por um ótimo de cura e depois um decréscimo da propriedade.

Na Figura 4.1.1 ilustramos o método através do gráfico de carga para alongamento de 50% (CA 0,5), em função do tempo de vulcanização, para um composto de borracha sintética com 60% de estireno-butadieno (SBR) e 40% de polibutadieno (BR). Os valores obtidos, no caso ilustrado, de carga para alongamento de 50%, em cada tempo de vulcanização indicam o estado de cura.

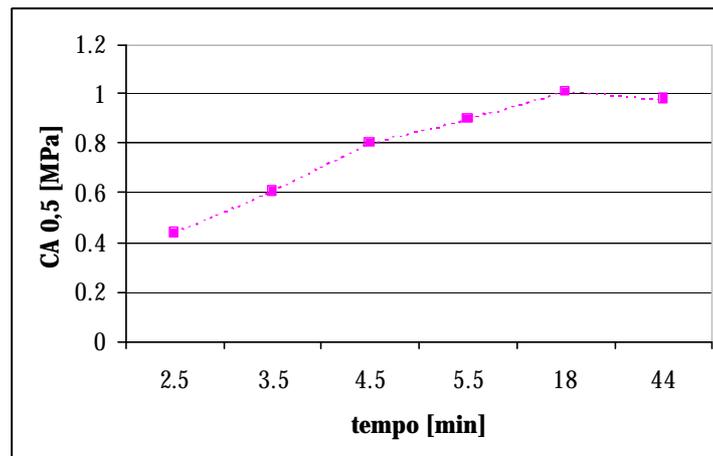


Figura 4.1.1 – carga para alongamento de 50%, em diversos tempos de vulcanização.

É importante mencionar que o tempo para o ótimo de cura determinado por este método depende da propriedade que se está medindo. O ótimo de cura obtido pelo módulo de elasticidade não necessariamente será o mesmo se a propriedade for por exemplo resistência à fadiga.

Um método convencional é medir o módulo de elasticidade para uma pequena deformação (menor que 100%). Segundo Bohmick e Mangaraj, existe uma direta relação entre este módulo e a densidade de ligações cruzadas ⁽⁹⁾.

Método contínuo (reométrico)

Nos dois métodos relatados anteriormente é sempre necessário primeiro vulcanizar corpos de prova para numa segunda etapa determinar suas propriedades físicas. A fim de superar esta limitação, a indústria da borracha faz uso de equipamentos que permitam monitorar o estado da vulcanização continuamente, ou seja a cura é monitorada em todo e qualquer instante do processo, utilizando uma única amostra. Os

equipamentos para tal finalidade são chamados de *curômetros*, *simuladores de cura* ou *reômetros*.

Um equipamento muito popular na indústria da borracha é o reômetro de disco oscilante ODR (“Oscillating Disk Rheometer”). A empresa norte-americana Monsanto, fabricante de reômetros, mais recentemente apresentou ao mercado um novo equipamento destinado a substituir com vantagens o antigo ODR, trata-se do novo reômetro de cavidade móvel MDR-2000 (“Moving Die Rheometer”). Neste, o corpo de prova permanece aquecido (em isoterma ou regime variável) dentro da cavidade do reômetro cuja base oscila entre $\pm 0,5^\circ$ ou $\pm 1,0^\circ$ ou $\pm 3,0^\circ$ na frequência de 100 ciclos/min (1,66 Hz) ⁽²⁷⁾. A Figura 4.1.2 mostra o corte transversal e os esquemas de atuação dos reômetros tipo ODR e MDR. Na figura 4.1.3 uma foto do reômetro

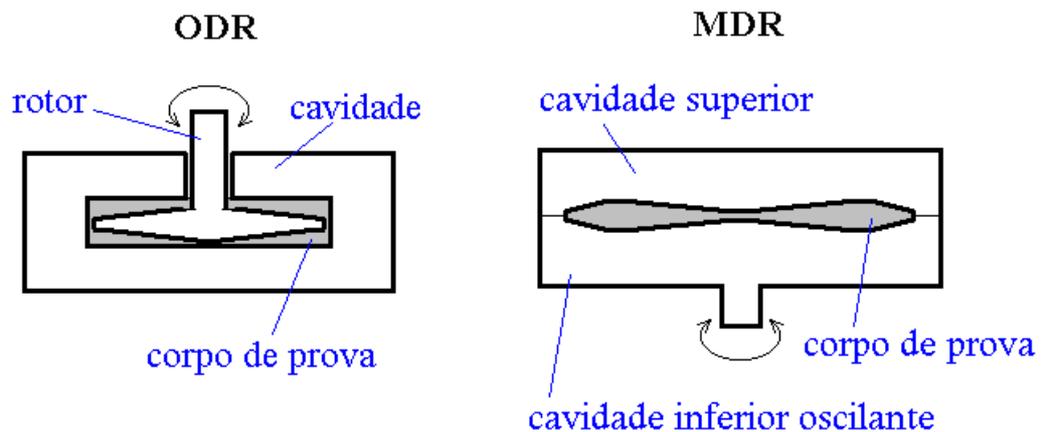


Figura 4.1.2 - Esquemas de atuação dos reômetros ODR e MDR.

MDR-2000. As grandes vantagens apontadas para o MDR são a inexistência de um rotor interno que absorve calor, o que desta forma reduz o tempo para atingir a isotérmica, e o posicionamento da resistência elétrica de aquecimento na própria cavidade, portanto mais próxima da amostra comparando com o equipamento anterior

O torque necessário para efetuar a oscilação do corpo de prova é continuamente medido e registrado durante todo o tempo de vulcanização. À medida que o tempo de vulcanização avança, o torque necessário para a deformação angular do corpo de prova aumenta até atingir um valor máximo, onde se dá o ótimo de cura. A figura 4.1.4 nos mostra um típico gráfico de cura de borracha obtido a partir do MDR-2000. Nesta figura a curva do torque S' representa o comportamento acima mencionado.

A análise da figura 4.1.4 nos mostra também que o reômetro MDR apresenta em sua saída gráfica além da curva de torque S' , a curva de torque S'' , ambos em unidades de $dN.m$, bem como o adimensional $\text{tg } d$ (razão entre S'' e S'). No próximo capítulo 4.2, será mostrada a correlação existente entre os valores de torque S' e torque S'' medidos no reômetro e os módulos dinâmicos elástico G' e de perda (ou viscoso) G'' . Sendo esta a razão para o nome das variáveis torque S' e torque S'' . Portanto, com este aparelho é medido e registrado em contínuo os valores de torque S' e torque S'' , e calculado $\text{tg } d$.



Figura 4.1.3 – Foto do Reômetro MDR 2000

John M. Dealy em sua obra dedicada a reômetros ⁽³³⁾, denomina os reômetros tipo ODR como *reômetro de fluxo rotacional bi-cônicos* em função da forma de aplicação do cisalhamento (rotação) e da geometria do rotor (bi-cônica). Dealy ressalta também as vantagens deste reômetro quando comparado aos reômetros capilares (de fluxo retilíneo) pelo fato de ser de fácil preenchimento e limpeza da cavidade. D. A. Hills em sua obra já referenciada ⁽³⁾, esclarece a origem do reômetro tipo ODR baseada no equipamento conhecido como Viscosímetro Mooney, sendo que este último tem como diferença um rotor cilíndrico e um cisalhamento contínuo.

O reômetro tipo MDR por sua vez é uma evolução do ODR, diferenciando-se pela ausência do rotor, uma vez que a própria cavidade é oscilante. O procedimento de mensuração do estado de cura em modo contínuo com reômetro MDR esta amplamente

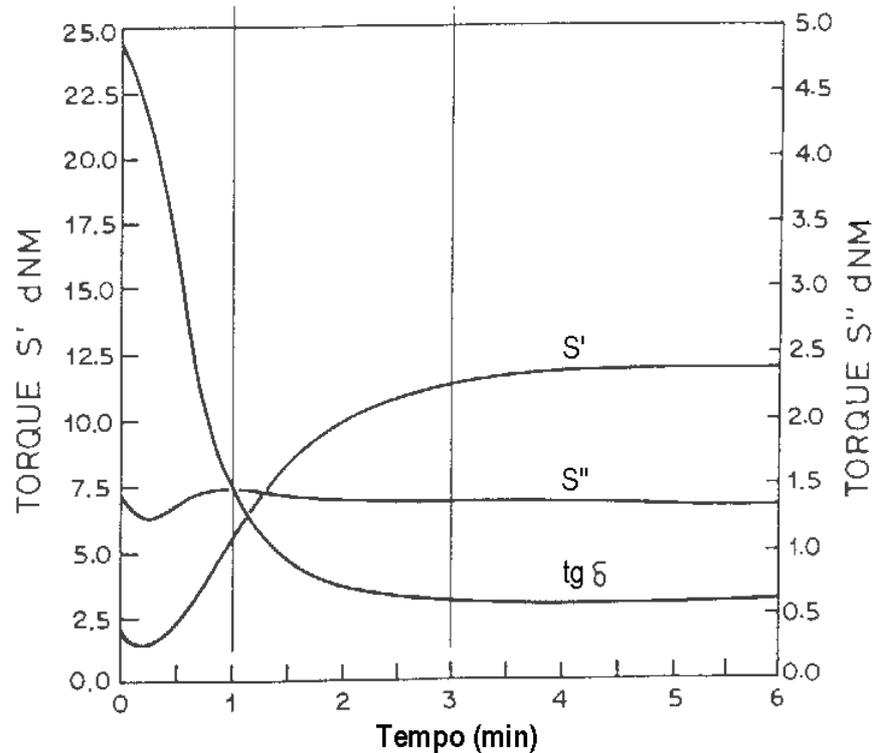


Figura 4.1.4 – Gráfico típico resultante de ensaio no reômetro MDR-2000.

definido segundo a norma ASTM D 5289-95 ⁽⁷⁾ (“*Rubber Property – Vulcanization Using Rotorless Cure Meters*”). Da tradução da norma, se depreende que o reômetro MDR recebe o nome técnico de *Curômetro sem Rotor*.

4.2 A Curva Reométrica.

O professor Bingham do Lafayette College nos E.U.A. é apresentado como o inventor do termo ‘*Reologia*’ ⁽⁶⁾. Reologia significa o estudo da deformação e do fluxo da matéria. Esta definição foi aceita quando a Sociedade Norte-Americana de Reologia foi fundada em 1929.

Sabe-se que Robert Hooke apresentou a sua teoria da elasticidade para os corpos sólidos em 1678. Em 1687 Isaac Newton deu sua atenção aos líquidos no seu “*Principia*” onde estabelece hipóteses associadas ao cisalhamento de um fluxo simples. Somente no século XIX é que Navier e Stokes independentemente desenvolveram uma teoria tridimensional consistente para o que hoje é chamado líquido viscoso Newtoniano.

Uma definição mais atual para reologia é o estudo do comportamento de todo o tipo de matéria, incluindo os extremos clássicos, desde os sólidos elásticos de Hooke, até os materiais líquidos viscosos Newtonianos.

Na *reometria* os materiais são investigados através de simples fluxos como o de cisalhamento constante. A motivação para qualquer estudo reométrico é a esperança de que o comportamento observado em situações industriais possa ser correlacionado com simples recursos reométricos de laboratório. Desta forma, a reometria é de capital importância para o controle de qualidade de um produto e o controle do processo produtivo ⁽⁶⁾, como é o caso da vulcanização.

O entendimento da curva gerada pelo reômetro é basilar para o desenvolvimento de um modelo numérico do estado de cura. Em particular o modelo fará uso da curva de torque S' .

Sezna et al ⁽³⁴⁾ em seu trabalho para a Monsanto Company (fabricante do MDR) em 1989, mostraram a existência de uma excelente correlação linear entre os valores de torque S' , S'' e $\text{tg}\delta$ medidos pelo reômetro MDR, e os correspondentes módulos dinâmicos G' , G'' e $\text{tg}\delta$ obtidos através de dinamômetros dinâmicos de compressão (coeficiente de correlação linear de 0,98 para $\text{tg}\delta$).

Sezna et al ⁽³⁴⁾ e DiMauro et al. ⁽³⁵⁾ apresentam o torque de resposta à deformação imposta pelo reômetro como torque complexo S^* . A partir das acima mencionadas correlações entre torque S' , torque S'' e os módulos dinâmicos elástico G' e de perda G'' , os autores acima mencionados, propõem que o torque complexo S^* pode ser separado em componente elástica S' ou torque elástico, e componente viscosa S'' ou torque viscoso. DiMauro nos apresenta a componente S' como sendo a que está em fase com a deformação, enquanto S'' permanece fora de fase com relação à deformação. A figura 4.2.1 obtida do trabalho de DiMauro, apresenta na forma gráfica a separação do torque complexo S^* em seus componentes elástico S' e viscoso S'' .

A obtenção dos valores de torque S' e S'' é possível no MDR, devido à forma do seu sistema de processamento do sinal, do sistema de medição do torque com eliminação do atrito, e do uso de programa de correlação matemática proprietário, utilizado no micro-processador do MDR ⁽³⁵⁾.

Como será visto no capítulo 4.5, o modelo proposto fará uso da curva de torque S' ou seja da variação da componente elástica com o tempo. Como foi dito

anteriormente é também possível construir um modelo baseado em S'' ou $\text{tg}\delta$, mas obviamente os pontos de ótimo de cura serão então outros.

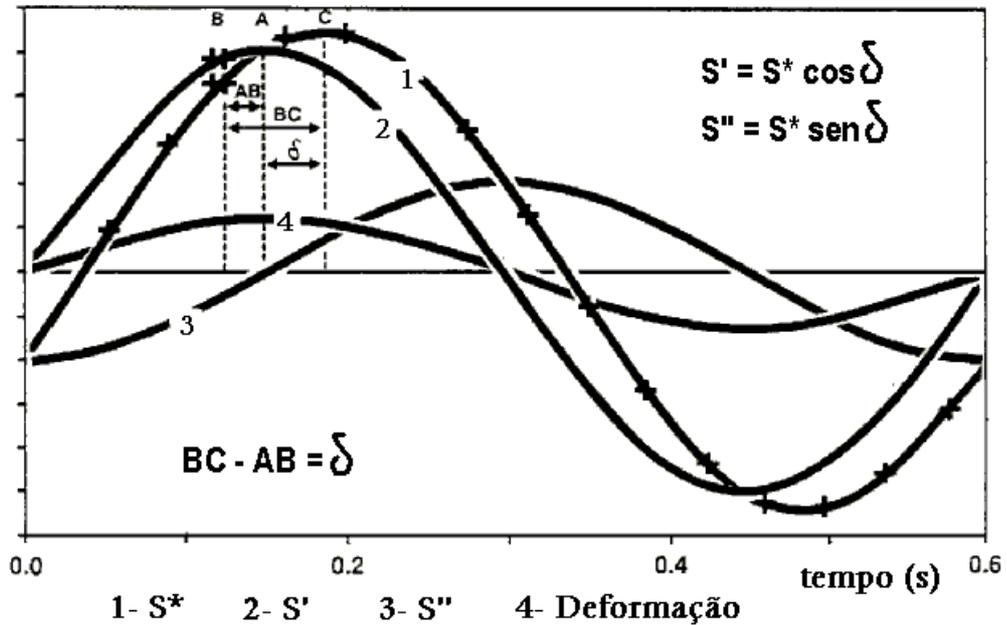


Figura 4.2.1 – Separação do torque complexo S^* em seus componentes S' e S'' ⁽³⁵⁾.

A análise da figura 4.2.2 nos mostra que o torque S' necessário para rotacionar o corpo de prova, varia durante a vulcanização de forma acentuada, o que nos permite identificar nessa curva três fases distintas: fase de indução, fase de cura e fase de pós cura.

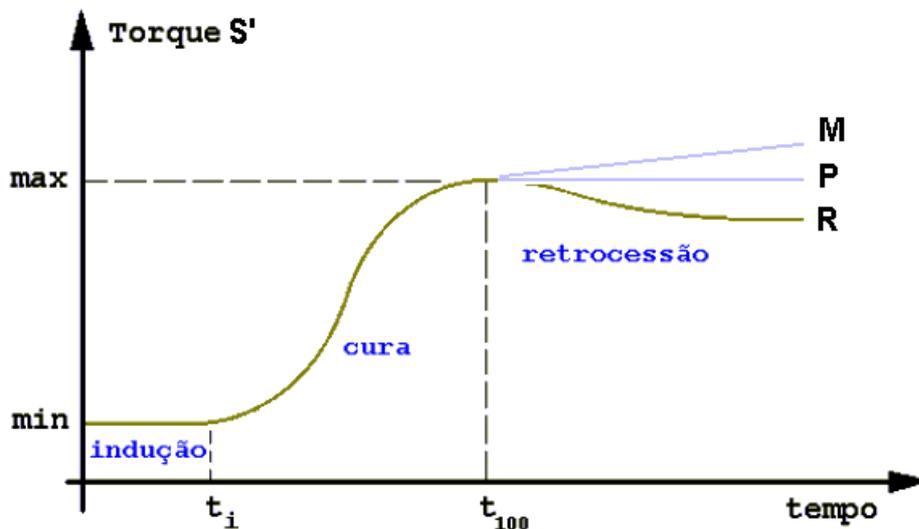


Figura 4.2.2 – identificação de fases através da curva reométrica de torque S' .

Fase de indução

É notória a existência de um tempo em que apesar de o corpo de prova já ter atingido a temperatura desejada para vulcanização, esta aparentemente não se inicia, permanecendo o torque num patamar inferior. Este período é o tempo de indução ou também chamado de tempo de queima (“scorch time”). Apesar de nada ser registrado em termos de variação da componente elástica torque S' , e portanto nada em termos de ligações de enxofre, experimentos laboratoriais nos mostram que na realidade outros tipos de reações, como a dos agentes acelerantes e retardantes já estão se processando, sendo esta fase muito importante para a determinação ou percentual do tipo de ligações que finalmente serão formadas (mono, di ou polissulfídricas).

A fase de indução é muito importante em termos de processo industrial porque é o tempo disponível para que se possa processar o composto antes de que se inicie a cura do ponto de vista elástico, ou seja se o composto superar o tempo de indução ainda em fase de extrusão por exemplo, fatalmente o produto extrudado adquirirá características de vulcanizado antes de chegar a esta fase do processo produtivo.

Fase de cura

É na fase de cura que finalmente observamos a variação no tempo da componente elástica do torque e por conseguinte observamos a combinação do enxofre formando finalmente as pontes de ligação de cadeias que promoverão as propriedades desejadas da borracha. Esta fase tem um comportamento sigmoidal para a variável torque S' , partindo de um valor mínimo, chamado de torque mínimo, crescendo gradativamente até atingir o valor máximo, chamado torque máximo.

A fim de facilitar a escrita passaremos a denominar a variável torque S' por apenas S' . Admitindo-se que a taxa de cura da/dt é proporcional à variação do S' no tempo, tem-se:

$$\frac{da}{dt} = \frac{d(S')}{dt} \quad (4.2.1)$$

onde: da/dt é a velocidade ou taxa da reação termo-química de cura

S' é a componente elástica relacionada com o torque reométrico

t é o tempo

O gráfico desta derivada nos mostrará um comportamento senoidal, ou seja $d(S')/dt$ parte de um valor zero, aumenta até uma taxa máxima e então decresce até chegar a zero novamente.

Fase de pós cura

A manutenção das condições de vulcanização após atingirmos o ponto de ótimo da propriedade S' , nos leva a uma fase de pós-cura, que conforme podemos visualizar na figura 4.2.2 pode se apresentar de 3 maneiras distintas:

- a) **reversão ou retrocessão**, identificada na figura pela letra R, se dá quando existe decréscimo da variável S' .
- b) **plateau**, identificada pela letra P, se dá quando o valor de torque máximo permanece por um longo período.
- c) **Marching**, identificada pela letra M, se dá quando após atingir um aparente S' máximo, esta variável (o torque) continua em ligeira ascensão.

Observação:

Quando um corpo de prova está sendo aquecido em regime variável de temperatura é comum verificar na fase inicial uma queda acentuada de torque, até atingir o torque mínimo. O que se registra na realidade, é a queda da viscosidade com o aumento gradual da temperatura do corpo de prova

4.3 Definição de estado de Cura baseado em S'

Como já foi dito no parágrafo dedicado a Métodos físicos (embora o conceito seja também válido para propriedades químicas), a variação da propriedade S' em função do tempo de cura nos revelará um crescimento da propriedade, passando por um ótimo de cura e depois um decremento da propriedade. Os valores da propriedade em cada instante da vulcanização são indicadores do estado de cura. Contudo, este tipo de indicador é de difícil confronto uma vez que para cada composto o range de variação do torque é diverso. Para superar o acima mencionado, definiu-se estado de cura baseado em S' como sendo o valor adimensional a conforme a equação seguir:

$$\mathbf{a}(t) = \frac{S' - S'_{\min}}{S'_{\max} - S'_{\min}} \quad (4.3.1)$$

onde: S'_{\max} é o valor máximo de torque atingido

S'_{\min} o valor mínimo de torque

S' o valor do torque no instante t .

Obviamente a variação de \mathbf{a} com o tempo $d\mathbf{a}/dt$ significa a velocidade ou taxa da reação de vulcanização.

4.4 Modelos Numéricos para o Comportamento Reológico.

Muitos trabalhos são encontrados na literatura dedicada à borracha sobre modelos numéricos que representem a variação reológica da mesma, conforme descrito no parágrafo 4.2 ^{(3),(11),(12),(25),(26)}. As primeiras equações para a cinética química foram as de primeira e segunda ordem baseadas na equação de ordem n abaixo:

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = k(a - \mathbf{a})^n \quad (4.4.1)$$

onde n = ordem da reação,

k = constante da taxa de reação

a = concentração inicial do reagente

\mathbf{a} = quantidade reagida no instante t

Da equação acima obtemos

Modelo para reação de primeira ordem:

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = k(a - \mathbf{a}) \quad (4.4.2)$$

segundo Hills⁽³⁾ integrando esta equação tem-se:

$$\ln(a - \mathbf{a}) = -kt + \ln a \quad (4.4.3)$$

Modelo para reação de Segunda ordem

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = k(a - \mathbf{a})^2 \quad (4.4.4)$$

segundo Hills⁽³⁾ integrando esta equação tem-se:

$$(a - \mathbf{a})^{-1} = kt + a^{-1} \quad (4.4.5)$$

Ainda, conforme Hills⁽³⁾, se propriedades físicas como o torque estão sendo medidas, as seguintes substituições podem ser feitas nas equações (4.4.3) e (4.4.5) acima,

$$(a - \mathbf{a}) = (S'_{max} - S') \quad (4.4.6)$$

$$a = (S'_{max} - S'_{min}) \quad (4.4.7)$$

o que torna simples o equacionamento do estado de cura \mathbf{a} em função do tempo t .

Toth, Chang e Zanichelli⁽¹¹⁾ realizaram um excelente trabalho de confronto entre estes modelos e resultados experimentais.

Isayev e Deng⁽¹²⁾ por sua vez testaram os modelos de primeira ordem e modelos mais complexos como os de Piloyan et al., o modelo de Kamal e Ryan e a partir deste último, o modelo empírico por eles proposto para regime não isotérmico.

Modelo de Piloyan et al.

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = k\mathbf{a}^m (a - \mathbf{a})^n \quad (4.4.8)$$

onde a assume valor unitário.

Modelo de Kamal e Ryan

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = (k_1 + k_2\mathbf{a}^m)(1 - \mathbf{a})^n \quad (4.4.9)$$

onde k_1 e k_2 são funções da temperatura.

Modelo empírico de Isayev e Deng

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{\text{nãoisotérmico}} = \frac{n}{k} t^{-1-n} (\mathbf{a})_{\text{cumulativo}}^2 \quad (4.4.10)$$

Os modelos acima apresentados, com exceção do empírico de Isayev e Deng, são todos aplicados apenas às condições de isoterma. Neles uma vez definidos o grau da reação através de n e m , os valores de k , k_1 e k_2 são calculados para diversas temperaturas através da equação de Arrhenius⁽¹³⁾. A equação de Arrhenius para o valor do k em uma temperatura qualquer será:

$$k = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (4.4.11)$$

onde: k = constante da taxa de reação numa temperatura qualquer

k_0 = constante da taxa de reação numa temperatura conhecida

R = constante cinética universal ideal dos gases (1,98 cal/g-mol.K)

T = temperatura

E_a = energia de ativação

Sobre a energia de ativação E_a , Morrison e Boyd⁽⁴²⁾ a definem como a quantidade mínima de energia que deve ser fornecida pelos choques entre partículas, para produzir uma reação química. Portanto, a energia de ativação depende da energia cinética das partículas em movimento. Convém esclarecer que “a influência da temperatura nas reações é determinada pela energia de ativação e pelo nível de temperatura” (Levenspiel, 1974, p. 21). Em outras palavras, uma reação com alto valor de energia de ativação, vai requerer um menor aumento de temperatura para duplicar a velocidade da reação. Os valores de energia de ativação podem aparecer nas unidades de caloria por mol ou apenas caloria⁽¹³⁾.

Todos os modelos acima expostos prevêem um equacionamento específico para o tempo de indução igualmente se utilizando da lei de Arrhenius acima. Portanto o cálculo da taxa da reação química passa nesses modelos pela subtração do tempo de indução, onde não há elevação da taxa de reação (conforme já mencionado no capítulo 4.2), ou seja

$$(da/dt) = f(t - t_{ind}) \quad (4.4.12)$$

onde: t_{ind} é o tempo de indução na temperatura desejada.

t é o tempo total da reação química.

$f(t-t_{ind})$ é a função a ser utilizada para o cálculo da taxa de reação

Isayev e Deng, no trabalho da referência ⁽¹²⁾ apresentam um confronto dos modelos acima contra dados experimentais. Os dados experimentais foram obtidos com a utilização do aparelho DSC (Differential Scanning Calorimeter). A figura 4.4.1 nos mostra este confronto. Como já foi mencionado o modelo empírico de Isayev e Deng se propõe a aplicações em regime não-isotérmico. Contudo para esse modelo, os confrontos com resultados experimentais, Figura 4.4.2, mostraram um desvio sistemático, que os autores acreditam ser devido à capacidade térmica dos compostos de borracha e a sensibilidade do aparelho DSC utilizado.

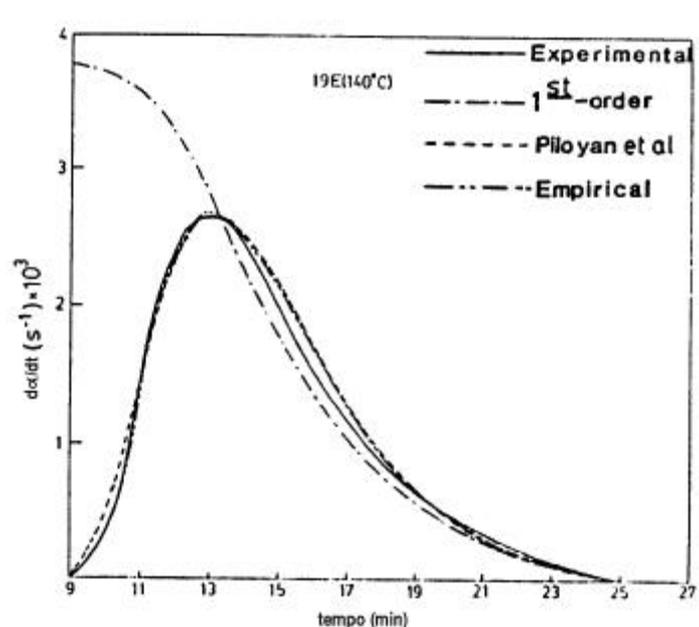


Figura 4.4.1 – Confronto entre dados experimentais e modelos de 1ª ordem, de Piloyan e empírico ⁽¹²⁾ .

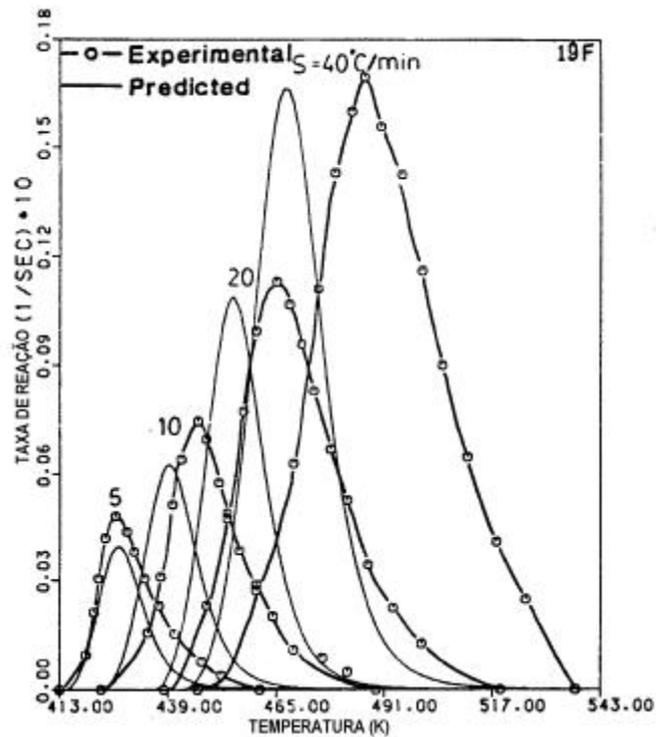


Figura 4.4.2 – Confrontos do modelo empírico de Isayev e Deng e valores experimentais em condições não isotérmicas ⁽¹²⁾.

Modelo da vulcanização equivalente

É importante aqui também mencionar um método muito utilizado na indústria da borracha, o da *vulcanização equivalente*, que muitas vezes é utilizada para cálculos rápidos e relativamente fáceis.

A vulcanização equivalente, consiste em utilizando a lei de Arrhenius, ou a lei de Van't Hoff, transferir toda e qualquer vulcanização, seja ela isotérmica ou em regime variável, para uma temperatura de referência na qual conhecemos o comportamento reométrico do composto. Introduce-se assim o conceito de tempo equivalente, ou seja equivalente a uma vulcanização na temperatura de referência. Procura-se com a vulcanização equivalente o tempo de vulcanização na temperatura de referência t_{eq} , equivalente ao tempo t de vulcanização na temperatura, ou temperaturas reais.

utilizando Arrhenius:

$$t_{eq} = t e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{Tr} - \frac{1}{T} \right)} \quad (4.4.13)$$

onde: E_a = energia de ativação

R = constante cinética universal ideal dos gases (1,98 cal/g-mol.K)

Tr = temperatura de referência

T = temperatura no instante t

utilizando Van't Hoff:

$$t_{eq} = t 2^{\frac{T-Tr}{Q}} \quad (4.4.14)$$

onde: Q = incremento de temperatura necessário para reduzir pela metade o tempo de vulcanização.

Desta forma o tempo total equivalente, será a somatória de todos o t_{eq} calculados para cada intervalo de tempo real.

4.5 Apresentação do Modelo Proposto

O ponto de partida do modelo proposto são as curvas reométricas de Torque em função do tempo, obtidas em laboratório a partir de ensaios realizados em reômetros de cavidade oscilante, em inglês “Moving Die Rheometers”. Esse tipo de equipamento já foi explicado anteriormente no capítulo 4.2.

A figura 4.5.1 abaixo (semelhante à 4.1.4) mostra um gráfico típico do comportamento reométrico dos compostos de borracha vulcanizada em regime isotérmico. Nela, vemos a curva S' que se refere à resposta elástica do composto, e a curva S'' que se refere ao comportamento viscoso do mesmo composto.

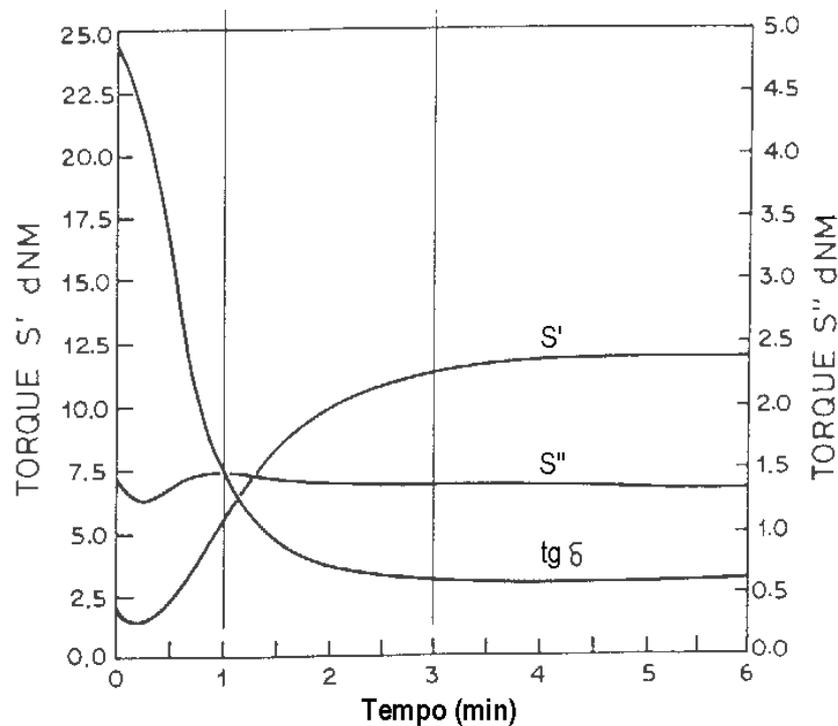


Figura 4.5.1- Variação do S' e S'' em função do tempo obtida em reômetro tipo **MDR**

A indústria de borracha ao longo dos anos escolheu a curva da resposta elástica S' para dimensionar o tempo correto de vulcanização. Esse tempo ou duração de vulcanização em condição isotérmica é geralmente chamado de t_{100} , ou seja tempo para atingir 100% do valor máximo de Torque na vulcanização. Ensaios experimentais nos mostram que um composto de borracha vulcanizado até atingir t_{100} fornecerá bons resultados de propriedades físicas como Carga de Ruptura, Alongamento à Ruptura e

Dureza Superficial entre outras. Portanto, se verifica a existência de uma grande correlação entre o t_{100} e os valores de propriedades físicas dos compostos.

Embora a análise visual da figura 4.5.1 nos mostra que existe uma certa defasagem entre o ponto de maior valor para S' e o de mínima viscosidade (valor mínimo de S''), esta mínima viscosidade acontece em um tempo já bastante próximo a t_{100} , onde o torque já está numa faixa de 80% a 90% do Torque máximo, o que confirma a correlação entre propriedades físicas e o tempo t_{100} .

Como já mencionado anteriormente a curva reométrica da vulcanização pode ser dividida em três fases distintas: *indução*, *cura*, e *pós-cura*. Inicialmente será apresentado o modelo proposto para a fase de *cura* incluindo a *indução*. No parágrafo 4.5.4 será então descrito o modelo para a fase de *pós-cura* com reversão. A figura 4.5.2 nos auxiliará na compreensão da equação (4.5.1).

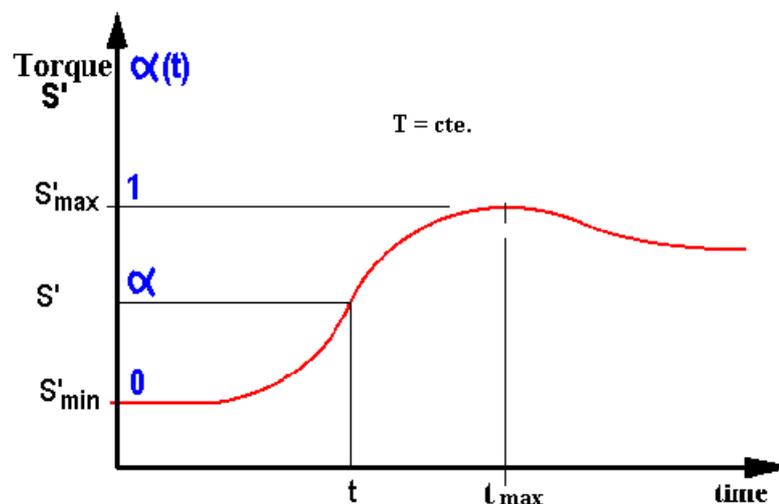


Figura 4.5.2 – Curva do Torque S' em vulcanização isotérmica

No Capítulo 4.3 foi definido o estado de cura $\alpha(t)$ em um instante t qualquer da vulcanização para um composto de borracha, como a diferença entre o torque verificado no instante t menos o torque mínimo, dividido pela diferença entre o torque máximo do mesmo composto menos o seu torque mínimo. Em notação matemática temos a equação (4.5.1), que já foi apresentada como equação (4.3.2).

$$\mathbf{a}(t) = \frac{S' - S'_{\min}}{S'_{\max} - S'_{\min}} \quad (4.5.1)$$

onde:

$\mathbf{a}(t)$ = estado de cura no instante t qualquer

S' = valor do torque no instante t qualquer

S'_{\max} = Máximo valor de torque obtido na curva reométrica

S'_{\min} = Mínimo valor de torque obtido na curva reométrica

A função $\mathbf{a}(t)$ é adimensional e expressa o estado de cura do composto de borracha, a partir dos valores de torque obtidos na curva reométrica, portanto:

$\mathbf{a}(t) = 0$ para $S' = S'_{\min}$ ou seja, a vulcanização ainda irá iniciar

$\mathbf{a}(t) = 1$ para $S' = S'_{\max}$ ou seja, a vulcanização está completa

A variável $\mathbf{a}(t)$ aqui definida como *estado de cura*, recebe também nomes similares como *grau de cura*, *estado de vulcanização*, ou *grau de vulcanização*. Portanto sempre que usarmos algum destes termos, estaremos nos referindo à mesma variável.

4.5.1 A influência da temperatura

É possível facilmente observar em ensaios de laboratório que a velocidade do processo de vulcanização está diretamente correlacionada com as mudanças de temperatura. A literatura disponível ^{(3),(13)} destaca que a velocidade das reações para as ligações de enxofre é proporcional ao exponencial da temperatura.

Para definir uma função que nos permita confrontar processos de vulcanização realizados em temperaturas diversas, é necessário utilizar o conceito de tempo equivalente proveniente do já mencionado modelo da vulcanização equivalente.

Se com um mesmo composto de borracha, realizarmos dois processos de vulcanização isotérmicos onde o primeiro se dá a uma temperatura de referência T_0 e o segundo a uma temperatura arbitrária T , se diz que o tempo de vulcanização t_0 na temperatura de referência T_0 é equivalente ao tempo t para a segunda temperatura T , se

o grau de vulcanização obtido à temperatura T_0 no instante t_0 é igual ao grau de vulcanização obtido à temperatura T no instante t :

$$\mathbf{a}(T_0, t_0) = \mathbf{a}(T, t) \quad (4.5.1.1)$$

Para a determinação do tempo equivalente é utilizado em geral, a fórmula de Arrhenius ou a fórmula de Van't Hoff.

Aplicando a fórmula de Arrhenius, o tempo equivalente t_0 será:

$$t_0(t) = \int_0^t e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T(t)} \right)} dt \quad (4.5.1.2)$$

Onde as temperaturas são dadas em graus Kelvin, E_a é a energia de ativação do composto, e R é a constante cinética dos gases. A energia de ativação é um valor característico de cada composto e se obtém experimentalmente a partir de dois perfis reométricos isotérmicos a temperaturas diversas.

Aplicando a fórmula de Van't Hoff, o tempo equivalente t_0 será:

$$t_0(t) = \int_0^t 2^{\frac{T_0 - T}{Q}} dt \quad (4.5.1.3)$$

Onde Q é a diferença de temperatura necessária para reduzir o tempo de vulcanização pela metade, e como se trata de diferença, as temperaturas podem ser fornecidas em graus Kelvin ou Centígrados.

Confrontos em laboratório nos mostram que tanto a fórmula de Arrhenius como a de Van't Hoff nos fornecem boa aderência com os dados reais na interpolação. Porém como a formulação de Arrhenius é mais utilizada na indústria da borracha, escolhemos essa fórmula para equacionar a influência da temperatura.

A fim de obtermos os valores de energia de ativação para cada composto de borracha, realizamos em laboratório dois ensaios isotérmicos. Geralmente utilizamos as temperaturas de 140°C e 160°C para tal determinação.

Nesses ensaios observamos também que apesar de vulcanizarmos em regime isotérmico, a energia de ativação não é constante durante o processo de cura, variando ligeiramente ao longo de $\mathbf{a}(t)$. A fim de tornar o modelo mais preciso, utilizamos portanto três valores de energia de ativação, obtidos em três diferentes pontos da curva reométrica. Os pontos escolhidos para isso foram os correspondentes a $\mathbf{a}=0,3$, $\mathbf{a}=0,6$ e

$a=1,0$. Temos assim três valores de energia de ativação para melhor caracterizar a influência térmica na curva reométrica.

$E_a(1)$ quando $a=0,3$

$E_a(2)$ quando $a=0,6$

$E_a(3)$ quando $a=1,0$

4.5.2 A vulcanização em regime não isotérmico

As considerações feitas no parágrafo anterior, sobre a influência da temperatura na cinética da vulcanização, apesar de considerar temperaturas diversas, implicam sempre em vulcanizações em regime isotérmico. O processo de vulcanização de pneus, todavia, em quase todo o tempo de vulcanização, se dá em regime variável de temperatura. Isto, por força da diferença entre a temperatura inicial do pneu (temperatura ambiente) e do fluido de aquecimento (geralmente superior a 140°C), bem como por força da geometria do próprio pneu que confere ao mesmo espessuras variáveis ao longo de sua seção meridiana.

A seguir passamos a descrever os passos necessários, usando o modelo proposto, para calcular o estado de cura dos compostos de borracha de um pneu vulcanizado em regime variável, e calcular também a variável reométrica torque S' .

a) o tempo equivalente t_{eq}

Uma vez que são conhecidos os valores de Energia de ativação E_a de cada composto de borracha, como descrito anteriormente, é possível “transformar” qualquer vulcanização que ocorra em regime variável, em uma vulcanização isotérmica equivalente simplesmente aplicando a formulação de Arrhenius. Definimos assim t_{eq} ou tempo equivalente, da mesma forma que definimos t_b , ou seja o tempo necessário para que na vulcanização em regime isotérmico se atinja o mesmo estado de cura $a(t)$ da vulcanização em regime variável.

$$t_{eq} = \int_0^t e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T} \right)} dt \quad (4.5.2.1)$$

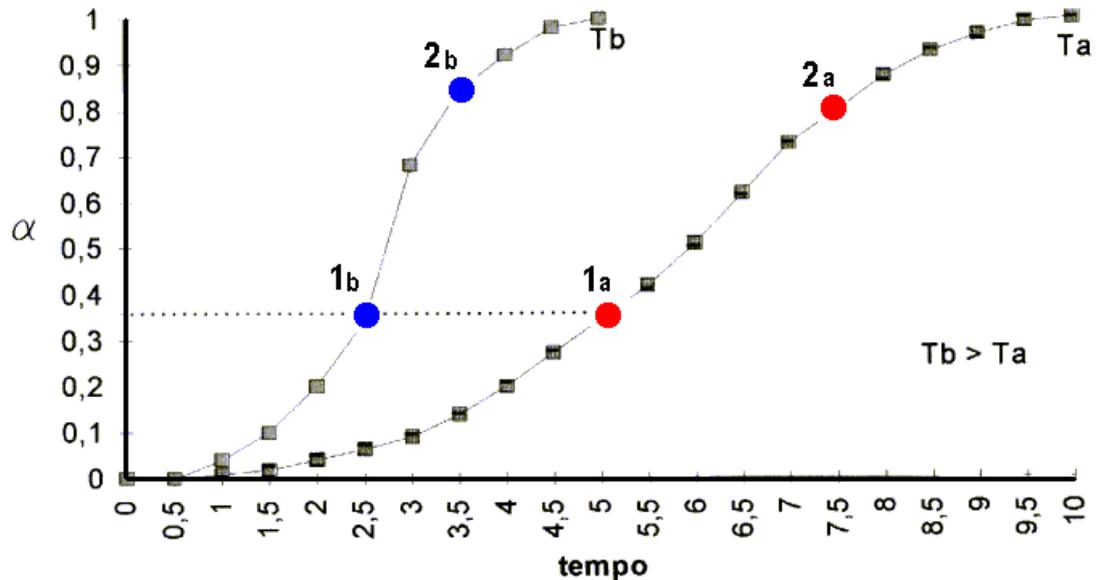


Figura 4.5.2.1 – curvas de $a(t)$, sendo que os tempos dos pontos 1a e em 1b são tempos equivalentes pois em ambos se atinge o mesmo valor de a .

A figura 4.5.2.1 nos auxilia a entender o conceito de tempo equivalente. Nela, visualizamos a curva de $a(t)$ para duas temperaturas T_a e T_b , sendo $T_a < T_b$. Analisando o gráfico, podemos afirmar que 5 minutos em T_a (ponto 1a) é equivalente a 2,5 minutos em T_b (ponto 1b), pois nesses tempos ambas as curvas atingem o mesmo valor de estado de cura (aproximadamente 0,35), estando portanto em tempos equivalentes.

O procedimento numérico para o cálculo do tempo equivalente t_{eq} , será uma somatória da equação 4.5.2.1 em vários Dt , onde a cada Dt esta associado à temperatura instantânea $T(t)$. A equação 4.5.2.1 passará então a ter a seguinte forma discreta:

$$t_{eq} = \sum_1^n e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T(t)} \right)} \Delta t \quad (4.5.2.2)$$

b) o estado de cura $a(t)$ em regime não isotérmico.

Uma vez obtido o tempo equivalente, é necessário então calcular o estado de cura $a(t_{eq})$ no tempo equivalente à vulcanização em temperatura isotérmica, ou seja, à temperatura de referência T_0 .

Observando o andamento da curva reométrica de torque e por conseguinte o andamento da curva do estado de cura $\mathbf{a}(t)$ (figura 4.5.2), nota-se que se tratam de curvas de andamento sigmoidal. Entre as várias propostas encontradas na literatura, escolheu-se a formulação abaixo, previamente utilizada por Kamal e Sourour, Apud em Isayev e Deng⁽¹²⁾.

$$\mathbf{a}(t) = \frac{k \cdot t^n}{1 + k \cdot t^n} \quad (4.5.2.3)$$

Conforme as observações de Isayev e Deng⁽¹²⁾, esta equação é obtida a partir de um modelo empírico para cinética de cura em processo isotérmico, e através desta o grau de cura $\mathbf{a}(t)$ pode ser obtido diretamente como uma função do tempo de cura t . O expoente n e o coeficiente k são definidos para cada composto de borracha e calculados na temperatura de referência segundo procedimento a ser exposto nas próximas linhas (equações 4.5.2.7 e 4.5.2.8).

Portanto todo composto com energia de ativação E_a ao permanecer num regime variável um certo Dt à temperatura T terá um correspondente Dt_{eq} cuja somatória fornece o tempo equivalente t_{eq} e este por sua vez permite o cálculo do estado de cura em regime isotérmico $\mathbf{a}_{eq}(t_{eq})$ através da equação 4.5.2.3 acima. Como houve uma equivalência entre isotérmico e variável, o estado de cura no regime isotérmico $\mathbf{a}_{eq}(t_{eq})$ é igual ao estado de cura em regime não isotérmico $\mathbf{a}(t)$. Logo

$$\mathbf{a}_{eq}(t_{eq}) = \mathbf{a}(t) \quad (4.5.2.4)$$

Este simples procedimento é a base para o cálculo da cura em regime não isotérmico ou variável, ou seja, a transformação do tempo t que o composto é submetido a uma temperatura T qualquer em tempo equivalente t_{eq} numa temperatura de referência T_r , seguido do cálculo do estado de cura equivalente $\mathbf{a}_{eq}(t_{eq})$.

Cálculo de k e n

Os valores de k e n são obtidos em dois pontos da curva reométrica, $\mathbf{a}=0,3$ e $\mathbf{a}=0,6$ (pontos também utilizados para calcular energia de ativação). Os valores acima foram escolhidos porque primeiramente dividem a curva adimensional $\mathbf{a}(t)$ em três partes quase iguais. O segundo motivo que levou a essa escolha, é que estudos

estatísticos do erro associado à diferença entre modelo e curva real, nos mostraram ser essa a melhor dupla de valores. O critério utilizado foi o de priorizar as regiões próximas ao ótimo de vulcanização, em detrimento das regiões do início da vulcanização (\mathbf{a} inferiores a 0,25).

Os valores de k e n estão relacionados com a cinética da reação química de vulcanização. O valor do coeficiente k aumenta com a velocidade da vulcanização, enquanto que o expoente n aumenta com o aumento do tempo de indução.

Para se calcular os valores k e n , escolhe-se dois pontos (t_1 , \mathbf{a}_1) e (t_2 , \mathbf{a}_2) pertencentes a uma curva reométrica obtida numa temperatura T convenientemente escolhida – ver figura 4.5.2.1. Aplicando-se a equação 4.5.2.3 a esses pontos, teremos:

$$A_1 = \frac{k t_1^n}{1 + k t_1^n} \quad (4.5.2.5)$$

$$A_2 = \frac{k t_2^n}{1 + k t_2^n} \quad (4.5.2.6)$$

Da divisão das equações 4.5.2.5 e 4.5.2.6, obtém-se as equações gerais para n e k :

$$n = \frac{\ln\left(\frac{\mathbf{a}_1 / (1 - \mathbf{a}_2)}{\mathbf{a}_2 / (1 - \mathbf{a}_1)}\right)}{\ln\left(\frac{t_1}{t_2}\right)} \quad (4.5.2.7)$$

$$k = \frac{\frac{\mathbf{a}_2}{(1 - \mathbf{a}_2)}}{t_2^n} = \frac{\frac{\mathbf{a}_1}{(1 - \mathbf{a}_1)}}{t_1^n} \quad (4.5.2.8)$$

Como o modelo proposto utiliza os pontos a 30% e 60%, as equações gerais (4.5.2.7) e (4.5.2.8) tomam nesses pontos as formas particulares, a saber:

$$n = \frac{1,2529}{\ln\left(\frac{t_{0,6}}{t_{0,3}}\right)} \quad (4.5.2.9)$$

$$k = \frac{1,50}{t_{0,6}^n} = \frac{0,4286}{t_{0,3}^n} \quad (4.5.2.10)$$

Como se pode observar o modelo proposto não possui ordem n fixa, uma vez que n varia em função dos valores obtidos da curva reométrica, ou seja n varia em função da própria cinética de vulcanização que cada composto apresenta.

c) transformando a função assintótica em convergente

É necessário ainda destacar que a expressão sigmoideal é assintótica. Portanto essa função embora tenda ao valor unitário, por ser assintótica nunca atingirá o valor de $a=1,0$. A fim de eliminar este problema, após o grau de vulcanização $a=0,6$ é necessário realizar uma ligeira correção, ver figura 4.5.2.2, de forma que ao se atingir o tempo t_{100} para o torque máximo, o valor do estado de cura $a(t_{100})$ é forçado a ser unitário. Isto é conseguido através da variável de estado de cura corrigido a_{cor} que possui um equacionamento linear com a :

$$a_{cor} = C_1 + C_2 a \quad (4.5.2.11)$$

$$\text{tal que: } a = 0,6 \quad \Rightarrow a_{cor} = 0,6$$

$$a = a(t_{100}) \quad \Rightarrow a_{cor} = 1,0$$

e C_1 e C_2 são as constantes do polinômio de primeiro grau utilizado para a correção de a .

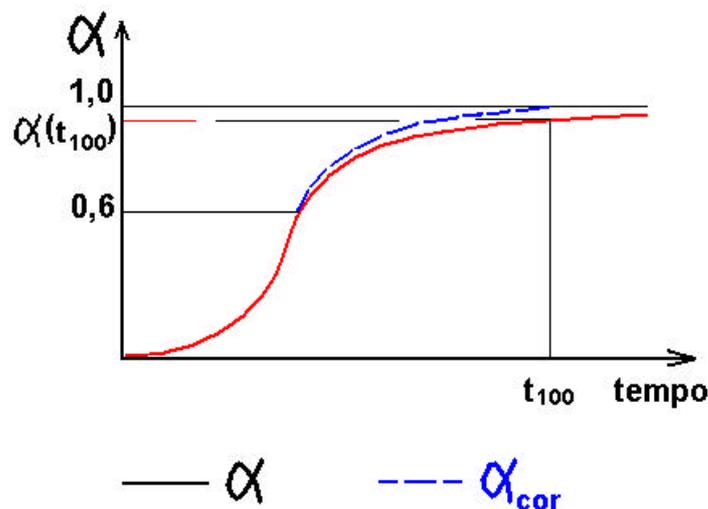


Figura 4.5.2.2 – Gráfico ilustrando o andamento de a e a_{cor} .

d) o valor do torque reométrico

Uma vez que se obteve o valor do estado de cura $\mathbf{a}(t)$ num instante t qualquer, pode-se então facilmente obter o valor de torque que o composto de borracha atinge no mesmo instante t . Essa informação é muito útil principalmente para a validação do modelo numérico, uma vez que o torque é uma grandeza experimental de fácil obtenção em laboratório. Para o cálculo do torque no instante t aplicaremos a equação já descrita anteriormente.

$$\mathbf{a}(t) = \frac{S' - S'_{\min}}{S'_{\max} - S'_{\min}} \quad (4.3.2)$$

ou

$$S' = \mathbf{a}(t) (S'_{\max} - S'_{\min}) + S'_{\min} \quad (4.5.2.12)$$

Ensaio experimentais nos mostram que os valores de torque máximo e torque mínimo variam com a temperatura, ou seja os valores de torque máximo e mínimo diminuem com o aumento da temperatura de vulcanização. A tabela 4.5.2.1 e a figura 4.5.2.3 mostram a variação dos torques mínimo e máximo para dois compostos de borracha C1 (com NR) e C2 (com SBR), cujas formulações serão apresentadas no capítulo 4.6, dedicado à validação experimental.

Tabela 4.5.2.1 – Variação dos Torques mínimo e máximo para dois compostos

Temperatura (°C)	Composto C1		Composto C2	
	Torque min (dN.m)	Torque max (dN.m)	Torque min (dN.m)	Torque max (dN.m)
130	2,44	17,88	2,85	20,05
140	2,38	17,26	2,62	18,97
151	2,19	16,67	2,35	18,25
160	2,17	16,37	2,29	17,41
170	2,03	15,47	2,15	16,44

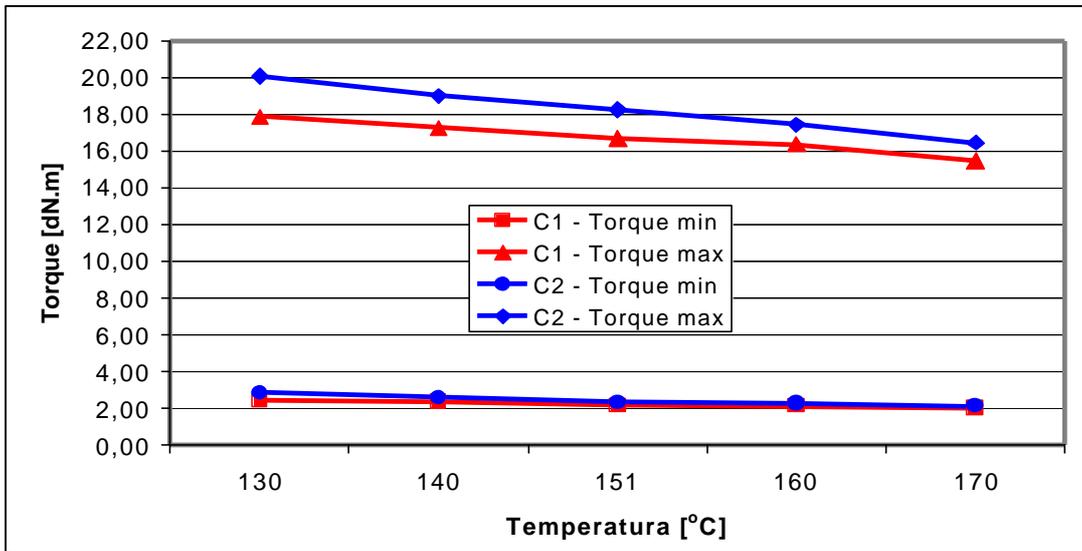


Figura 4.5.2.3 - Variação dos torques mínimo e máximo para dois compostos de borracha C1 e C2.

Baseado no comportamento acima descrito, escolheu-se o equacionamento linear para representar a variação dos valores de torque mínimo e máximo em função da variação da temperatura, tendo-se assim:

$$S'_{\max}(T) = S'_{\max}(T_0) + Del1 (T - T_0) \quad (4.5.2.13)$$

$$S'_{\min}(T) = S'_{\min}(T_0) + Del2 (T - T_0) \quad (4.5.2.14)$$

onde:

T = Temperatura qualquer

T₀ = Temperatura de referência

S'_{\max}(T) = Torque máximo na Temperatura T

S'_{\max}(T₀) = Torque máximo na Temperatura de referência T₀

S'_{\min}(T) = Torque mínimo na Temperatura T

S'_{\min}(T₀) = Torque mínimo na Temperatura de referência T₀

Del1 = Gradiente do torque máximo com a variação da T

Del2 = Gradiente do torque mínimo com a variação da T

Finalmente da equação do estado de cura **a** passa-se à seguinte expressão para o valor de torque à temperatura T num instante t qualquer:

$$S'(t,T) = S'_{\min}(T) + \alpha(t) [S'_{\max}(T) - S'_{\min}(T)] \quad (4.5.2.15)$$

A figura 4.5.2.4 nos mostra de forma esquemática e resumida o procedimento adotado no modelo aqui proposto para a fase de cura. Cada intervalo de tempo de uma curva de temperatura T qualquer (em regime isotérmico ou variável) é transformado pela equação 4.4.13 de Arrhenius, em um intervalo de tempo na temperatura de referência T_r , como mostra o **Passo 1** da figura 4.5.2.4. Conhecendo-se o tempo equivalente na temperatura de referência, é possível calcular o grau de vulcanização α , através da equação 4.5.2.3, **Passo 2**. Tendo α e conhecendo-se os valores de torque máximo e mínimo, calcula-se o valor do torque S' no instante t , conforme equação 4.5.2.15, **Passo 3**.

A figura 4.5.2.4 mostra também o banco de dados de compostos de borracha, que será detalhado no parágrafo 4.5.5. A partir das informações contidas nesse banco de dados, são calculados os valores de Energia de ativação E_a , e as constantes de reação k e n de cada composto de borracha, em uma temperatura de referência. Esses valores, possibilitam os cálculos acima descritos.

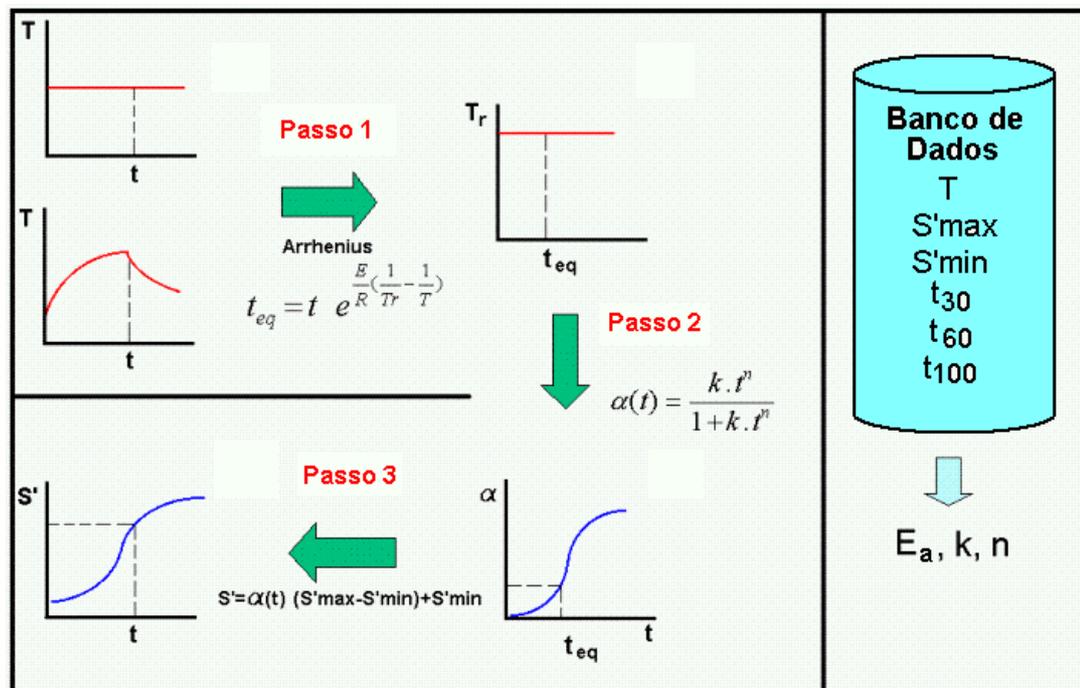


Figura 4.5.2.4 – Esquema do modelo proposto para fase de cura

4.5.3 O tempo de indução

Muitos dos trabalhos encontrados na literatura sobre vulcanização, e já apresentados no capítulo 4.4^{(3),(12),(24)}, apresentam modelos de cura que tratam de forma separada o tempo de indução (fase de indução), dando um equacionamento específico para o mesmo. Como já explicado no Capítulo 4.2, a fase de indução, é um período em que existe calor sendo fornecido ao composto, mas a curva de torque S' não acusa variação alguma, permanecendo no valor de torque mínimo S'_{\min} . O tempo de indução para uma temperatura T qualquer é obtido através da lei de Arrhenius, equação 4.4.13 aplicada a uma temperatura de referência T_r .

Entretanto, no modelo aqui apresentado não é necessário este tratamento específico para o tempo de indução, porque os valores de tempo de referência para o cálculo (t_{30} , t_{60} e t_{100} que serão apresentados no parágrafo 4.5.5, dedicado aos ensaios reométricos) já incluem o tempo de indução, e o equacionamento para o tempo equivalente (na vulcanização em temperatura diversa da de referência) obedece a mesma lei de Arrhenius, equação 4.4.13.

4.5.4 A fase de reversão

Como já mencionado anteriormente, os compostos de borracha após atingir o estado de cura unitário $\alpha=1,0$ finalizam a fase de cura e iniciam a fase de pós-cura. A grande maioria dos compostos de borracha apresentam na fase de pós-cura um comportamento de reversão, onde os valores de torque passam a ser decrescentes até atingir um certo valor mínimo.

Alguns trabalhos na área de vulcanização buscaram um equacionamento único para a fase de *cura* e a fase de *reversão*⁽¹⁴⁾. No modelo aqui apresentado se preferiu separar essas duas fases, dando um tratamento numérico específico para cada.

A simples observação da curva reométrica nos mostra na fase de reversão uma curva de andamento sigmoideal porém invertida com relação à fase de cura. Esse comportamento é ilustrado na Figura 4.5.4.1. Baseado nesse comportamento, o modelo propõe então uma função sigmoideal “invertida” para a fase de reversão. Portanto adaptando a mesma formulação de Kamal e Sourour da fase de cura, equação 4.5.2.3, para a fase de reversão teremos:

$$a_r(t_r) = \frac{k_r \cdot t_r^{n_r}}{1 + k_r \cdot t_r^{n_r}} \quad (4.5.4.1)$$

onde a_r , k_r , n_r e t_r tem os mesmos significados que a , k , n e t da equação de cura, porém aqui relacionados à fase de reversão.

Como na fase de reversão existe uma diminuição dos valores de torque, isso implicaria numa diminuição do valor de $a(t)$ o que por sua vez causaria confusão, pois apenas com o valor de $a(t)$ não seria possível afirmar se o composto estaria em fase de cura ou reversão. A fim de eliminar tal ambigüidade, se preferiu somar ao valor de $a_r(t_r)$ o valor unitário, indicando assim que valores de $a(t)$ acima de *um* correspondem à fase de reversão. Portanto se no instante t temos $a(t) = 1,2$ isso significa que o torque da curva reométrica já teve um decréscimo de 20% do intervalo $S'_{\max} - S'_{\min}$.

$$a(t) = 1 + a_r(t_r) \quad (4.5.4.2)$$

portanto,

$$\begin{aligned} a_r = 0 & \Rightarrow a = 1 && \text{início da fase de reversão} \\ a_r > 0 & \Rightarrow 2 > a > 1 && \text{fase de reversão em curso} \end{aligned}$$

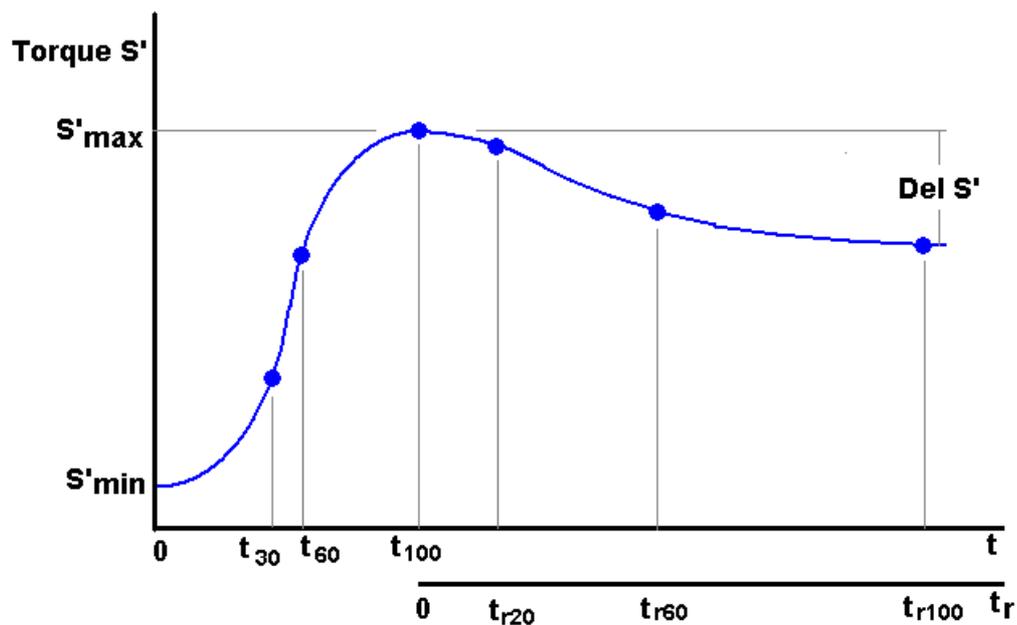


Figura 4.5.4.1 – Parâmetros reométricos obtidos a partir da curva de torque S'

4.5.5 Os ensaios reométricos

A fim de se conhecer a reometria dos diversos compostos de borracha, é útil a criação de um banco de dados com os resultados de provas de laboratório. Para tal, se utiliza um procedimento de ensaios no qual se vulcaniza corpos de prova em duas temperaturas distintas. O primeiro ensaio é realizado à temperatura de 140⁰C. O composto de borracha permanece nesta condição por um período de tempo necessário para que o mesmo atinja o valor de torque máximo. A grande maioria dos compostos atingem tal condição em tempo inferior a 60 minutos na temperatura de 140⁰C. Uma vez que o ensaio termina, extrai-se da curva reométrica os seguintes dados:

<u>variável</u>	<u>descrição</u>
T_a	Temperatura do ensaio
S'_{min}	Torque mínimo
S'_{max}	Torque máximo
t_{30}	tempo para atingir $a=30\%$
t_{60}	tempo para atingir $a=60\%$
t_{100}	tempo para atingir $a=100\%$

O segundo ensaio deve ser realizado numa temperatura superior à do primeiro ensaio. Temperaturas como 160⁰C ou 180⁰C são utilizadas, de acordo com a temperatura máxima atingida por um pneu no processo industrial. No segundo ensaio o composto deve não somente atingir o valor de torque máximo, mas também entrar em reversão e permanecer nesse estado até que a queda da curva de torque se estabilize. Para a maioria dos compostos um período de 120 minutos é suficiente para atingir tal estabilização. Uma vez que o segundo ensaio termina, extrai-se da curva reométrica os seguintes dados:

<u>variável</u>	<u>descrição</u>
T_b	Temperatura do ensaio
S'_{min}	Torque mínimo
S'_{max}	Torque máximo
t_{30}	tempo para atingir $a=30\%$

t_{60}	tempo para atingir $\alpha=60\%$
t_{100}	tempo para atingir $\alpha=100\%$

e da fase de reversão obtém-se:

Del S'	Decréscimo total de torque na fase de reversão
tr_{20}	tempo para 20% de queda do torque na reversão
tr_{60}	tempo para 60% de queda do torque na reversão
tr_{100}	tempo para 100% de queda do torque na reversão

É importante afirmar que na fase de reversão os valores de 20%, 60% e 100% de queda do torque, são percentuais calculados sobre o decréscimo de torque na fase de reversão, Del S' , e não sobre a excursão $S'_{\max} - S'_{\min}$ da fase de cura. A figura 4.5.4.1 nos mostra o posicionamento de cada um destes parâmetros, em uma curva reométrica obtida à temperatura T constante.

Deve-se também ressaltar que a vulcanização de um pneu se processa praticamente sem cisalhamento, o que é diferente da vulcanização em reômetro onde a oscilação do rotor ou da cavidade introduz tensões de cisalhamento no composto que se vulcaniza. Ensaio reométricos realizados sem a presença do cisalhamento, mostram que o torque atingido na vulcanização sem cisalhamento é maior que o do ensaio normal (praticamente acrescido de uma constante), porém o andamento da curva reométrica é idêntica ao processo com cisalhamento, em nada alterando os tempos para atingir qualquer estado de cura α , em particular o tempo para ótimo de cura.

4.6 - VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL

A fim de se validar o modelo proposto, uma série de ensaios de laboratório foram realizados e são aqui apresentados. Esses ensaios consistiram em vulcanizações realizadas em reômetro de cavidade oscilante MDR-2000.

Dois compostos de borracha foram testados. Um primeiro composto tendo por base borracha natural NR, que será denominado composto C1, e um segundo composto que tem por base borracha sintética SBR e será denominado composto C2. Esses compostos foram vulcanizados em diversas condições de isotérmias, bem como

situações de regime variável de temperaturas. A tabela 4.6.1 mostra as formulações adotadas para a validação do modelo, bem como as propriedades que cada formulação apresenta.

Como foi dito anteriormente, o modelo requer a obtenção de valores de dois ensaios reométricos em isotermas distintas, para a inserção num banco de dados reométricos. Para esta validação foram utilizadas as temperaturas de 140°C e 160°C. A tabela 4.6.2 mostra os valores reométricos dos compostos C1 e C2, inseridos no banco de dados e que foram utilizados nos cálculos efetuados.

Tabela 4.6.1 – Composto de borracha C1 e C2 utilizados para a validação do modelo

	C1 (phr)	C2 (phr)
Polímeros		
NR	100,0	
SBR		100,0
Sistema vulcanizante		
CBS	0,9	0,9
Enxofre	1,8	1,8
Ácido esteárico	2,0	2,0
Óxido de Zinco	4,6	4,6
Sistema protetivo		
6-PPD	2,0	2,0
Plastificantes		
Óleo aromático-Br	4,0	4,0
Negros de fumo		
N-330 HAF	50,0	50,0
Total	165,3	165,3

phr = per hundred of rubber

Densidade (g/cm ³)	1,123	1,150
Dureza T ambiente	66,1	70,2
Carga p. alongar 100% (MPa)	2,83	2,7
Abrasão DIN (mm ³ /40m)	70	45
G' (N/mm ²)	6,21	8,31
G'' (N/mm ²)	0,71	1,51
tg delta (G''/G')	0,115	0,181

Tabela 4.6.2 – Valores reométricos relativos aos compostos C1 e C2.

		Composto C1	Composto C2
T_a = 140°C	S' min (dN.m)	2,38	2,62
	S' max (dN.m)	17,26	18,97
	t₃₀ (min)	7,23	19,57
	t₆₀ (min)	9,45	27,69
	t₁₀₀ (min)	23,81	105,20
T_b = 160°C	S' min (dN.m)	2,17	2,29
	S' max (dN.m)	16,37	17,41
	t₃₀ (min)	2,26	6,04
	t₆₀ (min)	2,88	8,51
	t₁₀₀ (min)	6,49	24,94
Reversão T_r = 160°C	Del S' (dN.m)	5,17	0,70
	tr₂₀ (min)	5,42	8,77
	tr₆₀ (min)	22,34	26,39
	tr₁₀₀ (min)	167,55	154,03

4.6.1 Validação em regime isotérmico

Além das temperaturas utilizadas para o banco de dados, corpos de prova foram vulcanizados em regime isotérmico a 151°C caracterizando uma condição de interpolação, e a 130°C e 170°C caracterizando condições de extrapolações. Obviamente se espera para a interpolação melhores resultados que nas extrapolações. As figuras 4.6.1.1 e 4.6.1.2 mostram a comparação em isotermas de 130°C e 151°C para o composto de borracha C1. As figuras 4.6.1.3 e 4.6.1.4 mostram a comparação em isotermas de 160°C e 170°C para o composto de borracha C2. A análise visual mostra uma boa aderência entre os valores calculados pelo modelo e os dados experimentais. No Anexo A se encontram os valores numéricos das comparações em isotermas.

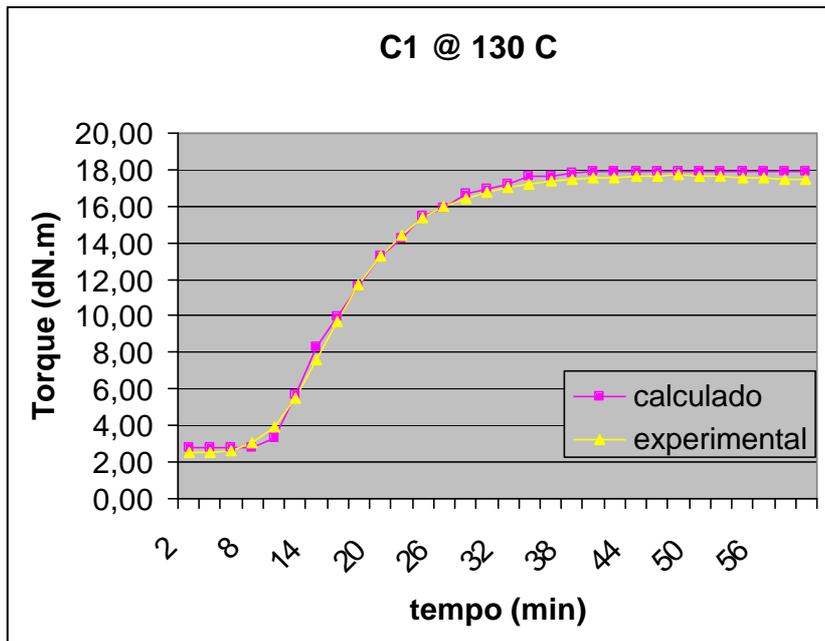


Figura 4.6.1.1 – Comparação das curvas de torque calculado e experimental, do composto C1 em isoterma de 130°C

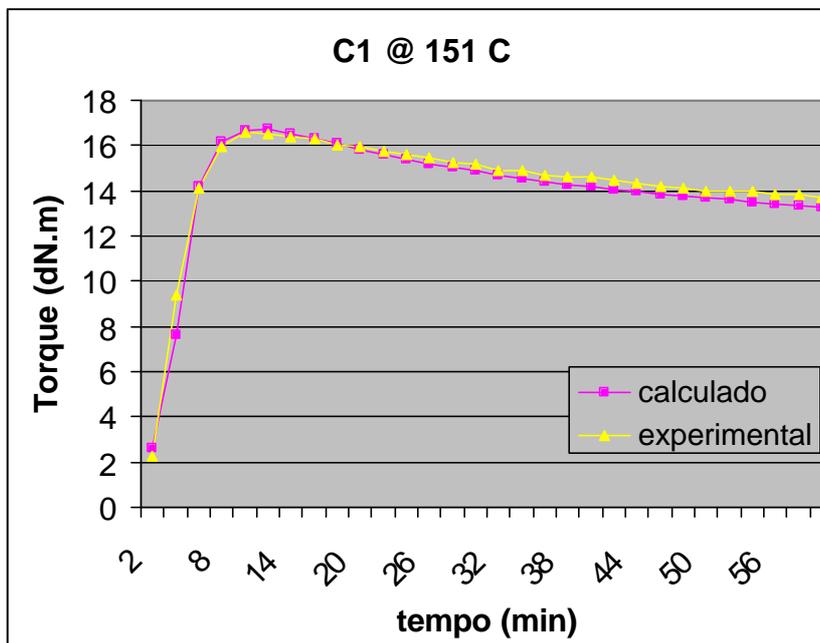


Figura 4.6.1.2 – Comparação das curvas de torque calculado e experimental, do composto C1 em isoterma de 151°C

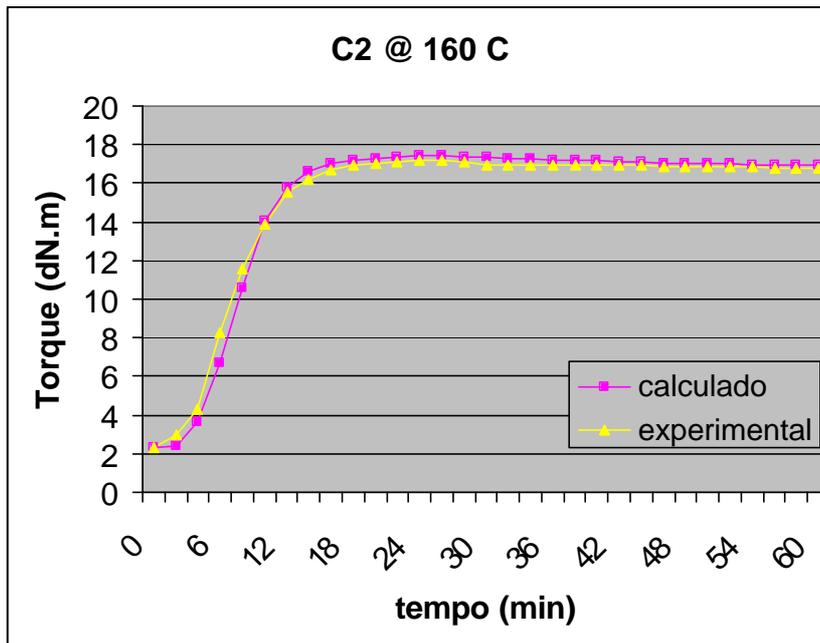


Figura 4.6.1.3 – Comparação das curvas de torque calculado e experimental, do composto C2 em isoterma de 160°C

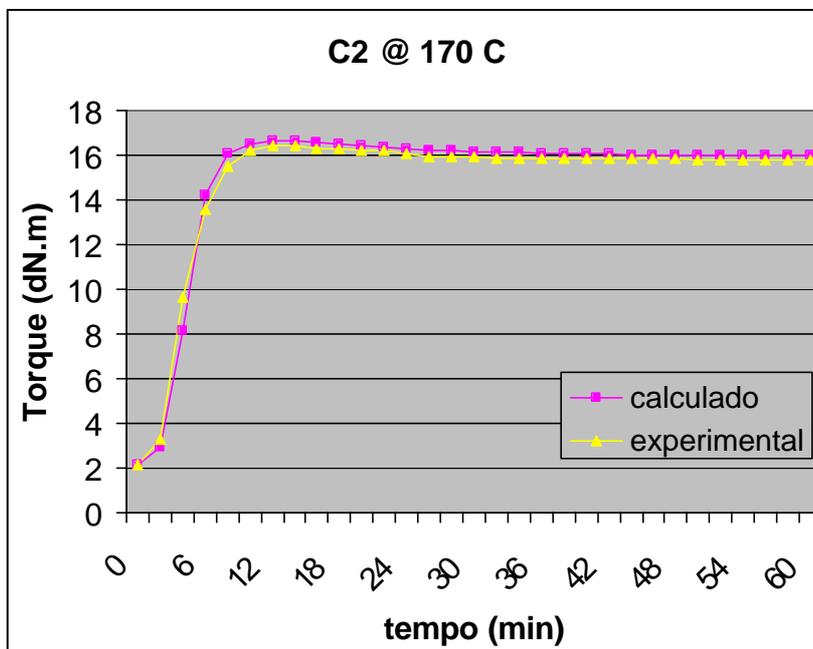


Figura 4.6.1.4 – Comparação das curvas de torque calculado e experimental, do composto C2 em isoterma de 170°C

4.6.2 Validação em regime variável

Para a comparação em regime variável de temperatura, se vulcanizou os compostos conforme duas curvas obtidas por termopares: uma relativa à região de base da banda de rodagem, que será chamada de CURVA_BR, e outra relativa ao flanco lateral, na região do *liner* interno, que será chamada CURVA_LN. No Anexo B se encontram os valores numéricos das curvas de temperaturas impostas nos regimes variáveis. Para possibilitar um tratamento estatístico, foram efetuadas vulcanizações de 3 corpos de prova em cada temperatura ou regime de temperatura.

As figuras 4.6.2.1 e 4.6.2.2 mostram a comparação em regime variável segundo as curvas CURVA_LN e CURVA_BR para o composto de borracha C1. As figuras 4.6.2.3 e 4.6.2.4 mostram a comparação em regime variável segundo as curvas CURVA_LN e CURVA_BR para o composto de borracha C2. No Anexo B se encontram os valores numéricos das comparações em regime variável.

A análise das figuras 4.6.2.1 a 4.6.2.4 mostra uma grande diferença de valores de torque calculado e experimental, na fase inicial da vulcanização. Essa diferença, contudo, não é preocupante. O que o reômetro está captando inicialmente é a variação de viscosidade do composto em função do aquecimento do mesmo, e não uma variação em função de uma reação química de vulcanização. Como esta variação está acontecendo em temperaturas relativamente baixas, abaixo de 100°C, a extrapolação linear de Torque mínimo do modelo não é adequada para esta faixa inicial de temperaturas.

Da análise visual pode-se verificar que embora a aderência entre os valores calculados pelo modelo e os dados experimentais não seja tão intensa como nos casos isotérmicos, mesmo assim a aderência continua sendo suficientemente boa para as aplicações industriais propostas.

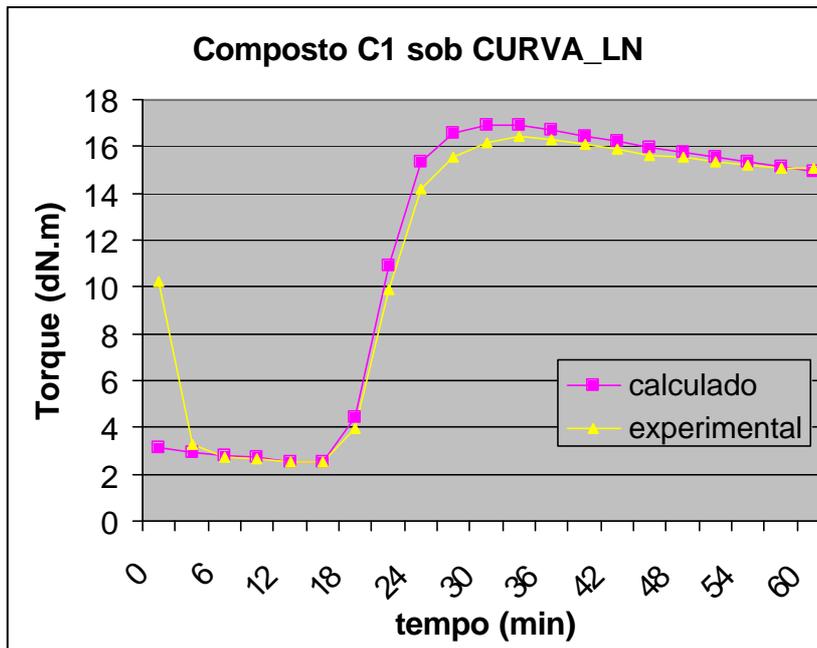


Figura 4.6.2.1 – Comparação das curvas de torque calculado e experimental, do composto C1 sob o regime variável da CURVA_LN

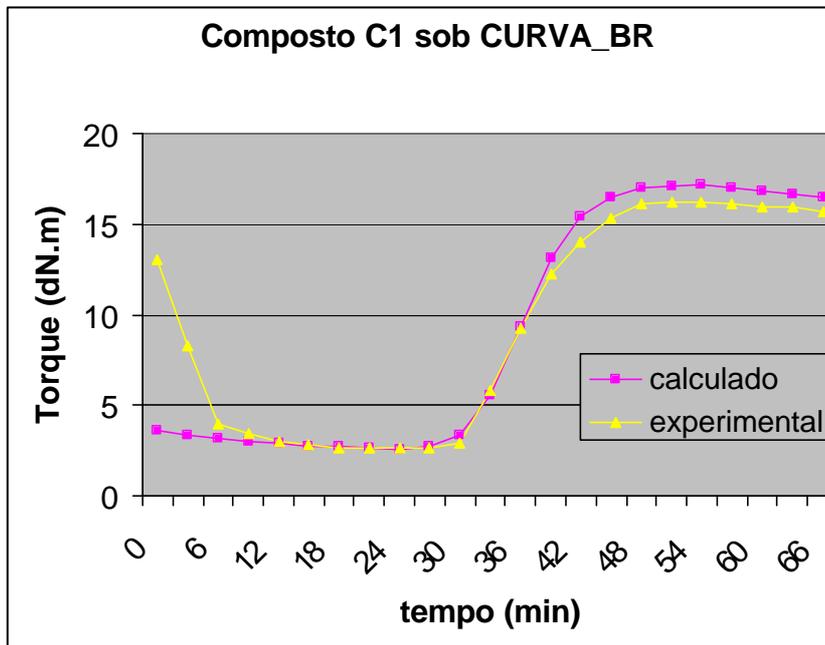


Figura 4.6.2.2 – Comparação das curvas de torque calculado e experimental, do composto C1 sob o regime variável da CURVA_BR

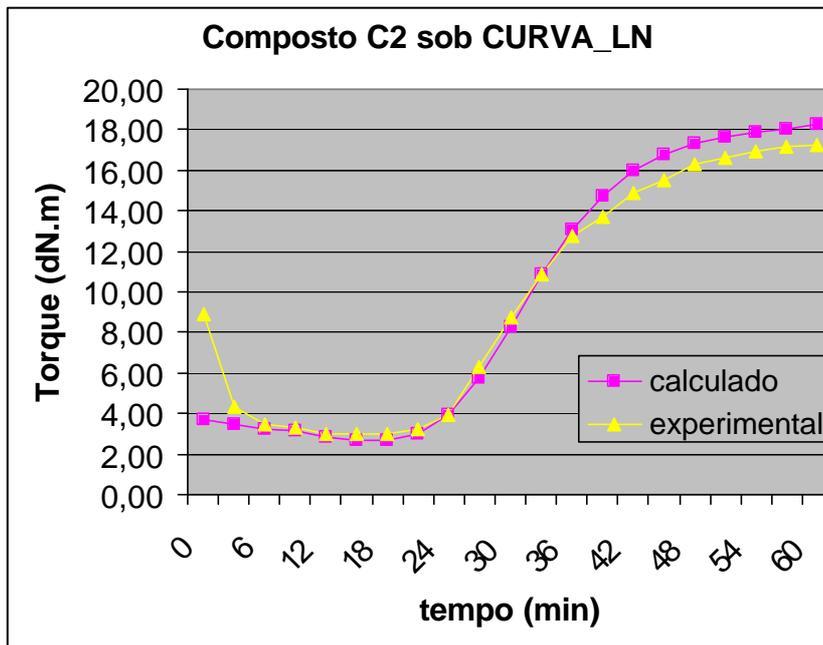


Figura 4.6.2.3 – Comparação das curvas de torque calculado e experimental, do composto C2 sob o regime variável da CURVA_LN

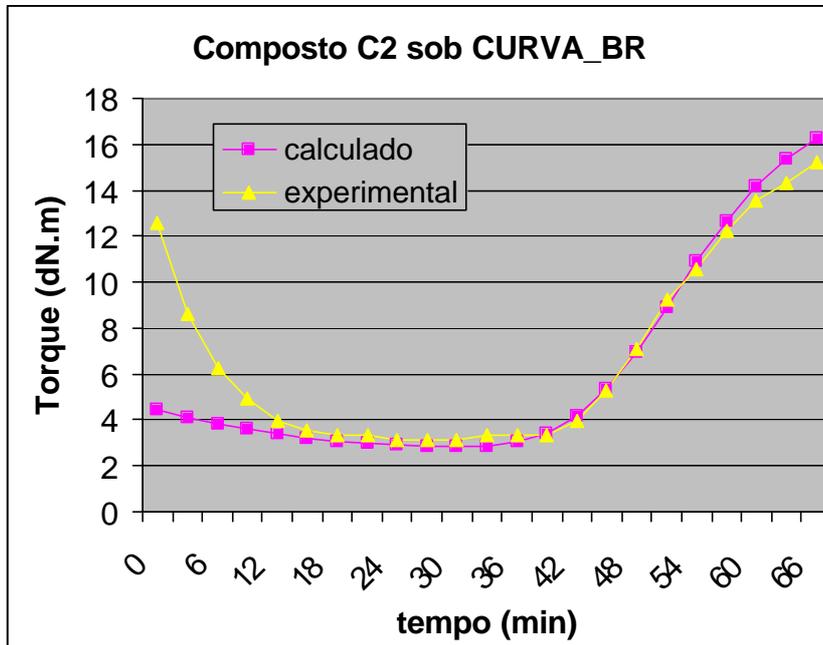


Figura 4.6.2.4 – Comparação das curvas de torque calculado e experimental, do composto C2 sob o regime variável da CURVA_BR

4.7 Resumo das características do modelo proposto

Do modelo proposto, uma vez detalhado, podemos em forma resumida, afirmar que este apresenta as seguintes características:

- a) Trata-se de um modelo empírico fenomenológico, não sendo portanto um modelo molecular.
- b) O modelo proposto não se preocupa com um tratamento específico para tempo de indução, uma vez que o tempo de indução já está incluído nos valores de referência t_{30} , t_{60} e t_{100} utilizados, e o equacionamento para o tempo equivalente obedece a lei de Arrhenius.
- c) O modelo proposto transfere a vulcanização em regime variável para uma vulcanização em isotérmica à uma temperatura de referência através do tempo equivalente t_{eq} obtido pela lei de Arrhenius. Esse procedimento simplifica em muito o tratamento para regime não-isotérmico.
- d) Uma vez transferido o regime térmico variável para o isotérmico, os valores de estado de cura $\mathbf{a}(t)$ são obtidos através de uma equação sigmoideal.

$$\mathbf{a}(t) = \frac{k \cdot t^n}{1 + k \cdot t^n}$$

- e) O modelo proposto não se preocupa em equacionar a constante cinética k em função da temperatura, pois trabalha com apenas uma curva de referência, cujo k é obtido a partir dos ensaios de laboratório.
- f) Dois pontos apenas $\mathbf{a}(0,3)$ e $\mathbf{a}(0,6)$ são suficientes para o equacionamento da sigmoideal na temperatura de referência.
- g) Uma vez obtido $\mathbf{a}(t)$ o valor do torque S' é calculado a partir da própria definição de $\mathbf{a}(t)$.
- h) O modelo proposto equaciona linearmente a variação do torque máximo S'_{max} com a temperatura de vulcanização.
- i) O modelo proposto é igualmente aplicado na fase de pós-cura com reversão. Para isso, utiliza o mesmo equacionamento sigmoideal.

5 – MODELOS NUMÉRICOS PARA A TRANSMISSÃO DE CALOR

Quando se apresentou o problema da vulcanização de pneus no capítulo 3, foi mencionado que dois fenômenos acontecem simultaneamente durante o ciclo de vulcanização. O capítulo 4 foi dedicado ao *fenômeno da reação termo-química*. Este capítulo por sua vez, será dedicado ao *fenômeno da transmissão de calor*.

Como já explicado anteriormente, durante um ciclo de vulcanização grande parte do pneu, principalmente as regiões mais internas estão em regime variável de temperatura. Esse regime variável se deve principalmente à baixa condução de calor apresentada pela borracha, às espessuras que variam entre regiões do pneu e se deve também à câmara de vulcanização, que por ser feita de borracha atua com baixa transmissão térmica. A tabela 5 ⁽¹⁵⁾ nos mostra as propriedades térmicas de alguns metais e não metais, inclusive borracha, para que se possa ter um comparativo e uma idéia da performance térmica da borracha. Da tabela se depreende que o molde feito de

Tabela 5 – Propriedades térmicas de vários materiais (incluindo borracha). Extraído da ref. ⁽¹⁵⁾.

MATERIAL	Densidade kg/m ³	Calor específico kcal/kg °C	Condutibilidade de térmica kcal/h m °C	Difusividade térmica m ² /h
BORRACHA (20 °C)	920 ~ 1230	0,34	0,12 ~0,14	~0,00038
Madeira - Carvalho (20°C)	610 ~800	0,57	0,15 ~0,18	~0,0004
Granito (20°C)	2600 ~2900	0,2	3,3	0,006
Gelo (0°C)	913	0,46	1,9	0,0045
Alumínio (20°C)	2710	0,214	175	0,341
Cobre (20°C)	8960	0,091	332	0,404
Ferro (20°C)	7870	0,108	62,5	0,073
Aço 1,5% C (20°C)	7750	0,116	31,2	0,035
Ouro (20°C)	19290	0,031	267	0,448
Prata (20°C)	10520	0,056	360	0,614

alumínio ou aço possui condutibilidade térmica mais de 240 vezes superior à da borracha. A figura 5.a (semelhante à 3.1.1) nos auxilia na visualização do conjunto molde+pneu+câmara de vulcanização CV.

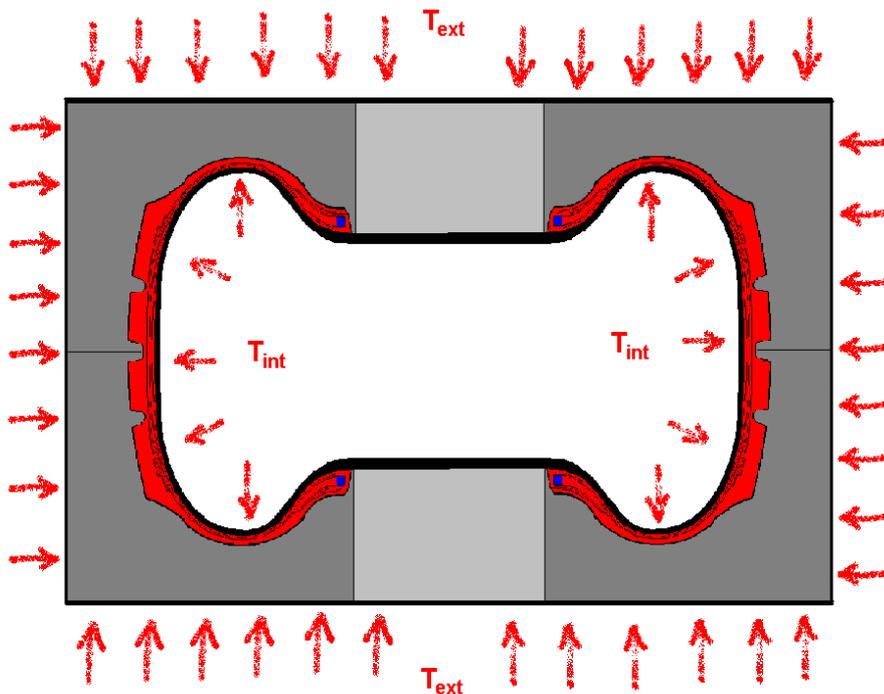


Figura 5.a - conjunto molde+pneu+câmara de vulcanização.

Com o intuito de se conhecer o andamento térmico no interno do pneu durante o ciclo de vulcanização e resfriamento, a indústria de pneus passou a utilizar há muito tempo, termopares que são inseridos nas diversas regiões do pneu. A partir dos dados registrados via termopares, a curva de *temperatura x tempo* pode então ser construída e com esta se estimar ou calcular o estado de cura do pneu através de diversos métodos já explicados anteriormente no capítulo 4.4, como por exemplo com o método da vulcanização equivalente.

Porém para nos certificarmos que estamos cobrindo todos os pontos críticos de vulcanização (tanto para sub-vulcanizados como para sobre-vulcanizados) é necessário um grande número de pontos de medição. Alguns pneus de construção mais complexa exigem mais de 14 pontos de medição. É importante ressaltar aqui, que apesar de via de regra o pneu apresentar um plano de simetria, devido a problemas de processo (condensação de vapor nas partes inferiores da CV) o pneu recebe quantidades de calor ligeiramente diferentes provenientes do conjunto inferior e do conjunto superior. Portanto, pode-se afirmar que o pneu não é simétrico do ponto de vista vulcanização. A

figura 5.b nos mostra curvas *temperatura x tempo* em diversos pontos do pneu como região do talão, banda de rodagem interna e externa, e extremidade cintura.

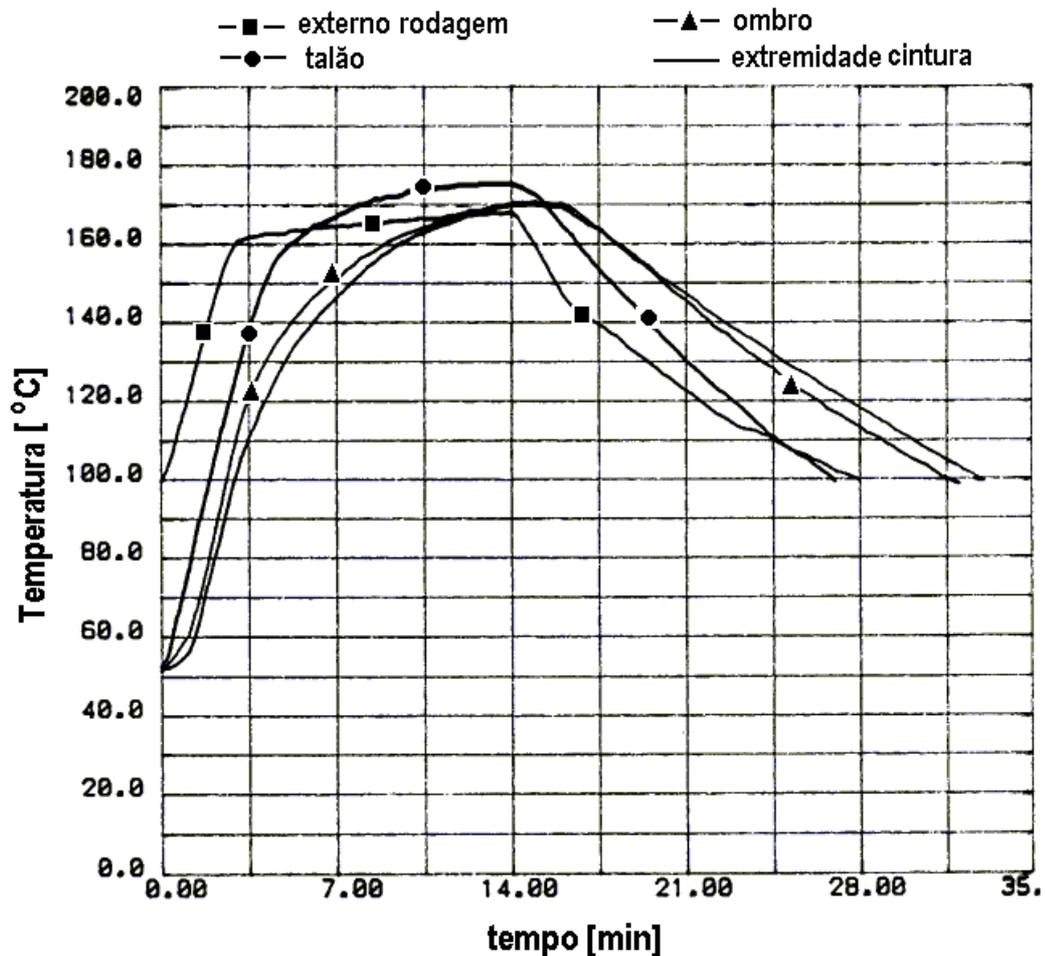


Figura 5.b – curvas *temperatura x tempo* de diversas regiões do pneu.

O processo de obtenção da história térmica por termopares além de requerer um grande número de pontos de medição, é demorado para os atuais padrões de projeto da indústria, é destrutivo pois requer a eliminação de vários pneus para o levantamento térmico e não é flexível, pois se desejarmos conhecer o andamento térmico de um novo ponto, é necessário repetir o processo de medição em ambiente industrial.

Diante do mencionado no parágrafo anterior, a indústria de pneus na década de 1970 partiu para a busca de métodos numéricos que superassem as deficiências apontadas, e que fornecessem com boa precisão a história térmica de qualquer ponto do conjunto envolvido na vulcanização do pneu.

5.1 Equações Fundamentais da Transmissão de Calor

Qualquer que seja o método numérico adotado, este deverá fazer uso das equações constitutivas básicas para os problemas de transmissão de calor.

Condução

Seja um corpo tridimensional como o da figura 5.1.1 submetido à transmissão de calor por condução, este obedecerá a lei de Fourier abaixo, em cada uma das direções de fluxo de calor:

$$q'_x = \left(-k \frac{\partial T}{\partial x} \right) dy \, dz \quad (5.1.1)$$

$$q'_y = \left(-k \frac{\partial T}{\partial y} \right) dx \, dz \quad (5.1.2)$$

$$q'_z = \left(-k \frac{\partial T}{\partial z} \right) dx \, dy \quad (5.1.3)$$

onde,

q' = calor transmitido por unidade de tempo

K = condutibilidade térmica do material

T = temperatura

(x,y,z) = coordenadas do sistema cartesiano

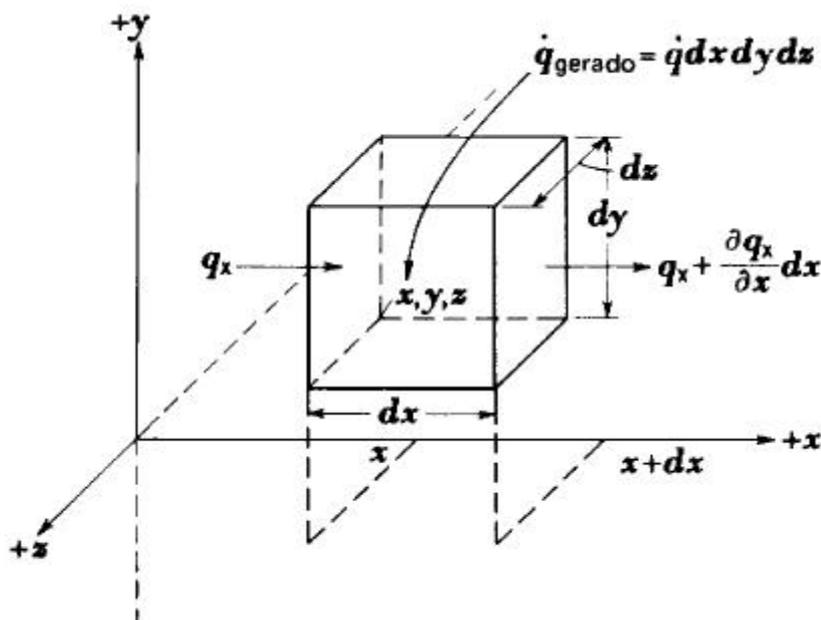


Figura 5.1.1 – corpo tridimensional submetido à transmissão de calor por condução⁽¹⁵⁾

Aplicando-se ao sistema acima o equacionamento do balanço de energia, ou o balanço dos fluxos de calor que entram e saem do corpo, assume a seguinte forma^{(15),(27)}:

$$q'_e + q'_g = q'_s + q'_{vi} \quad (5.1.4)$$

onde:

q'_e = fluxo de calor que entra no sistema

q'_g = calor gerado no interno do sistema por unidade de tempo

q'_s = fluxo de calor que sai do sistema

q'_{vi} = variação interna de calor do sistema por unidade de tempo

Com o auxílio das equações para o fluxo de calor em cada direção de um sistema tri-ortogonal, equações (5.1.1), (5.1.2), (5.1.3), a equação do balanço de energia assume a seguinte forma:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{q'}{k} \right) \quad (5.1.5)$$

Esta é a conhecida equação geral da condução de calor. Se desprezarmos o calor gerado internamente a equação acima se reduzirá à equação de Fourier:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (5.1.6)$$

onde,

T = temperatura

t = tempo

q' = calor gerado internamente na unidade de tempo e volume

K = condutibilidade térmica

a = difusividade térmica

(x,y,z) = coordenadas do sistema cartesiano

Convecção

A condução de calor por condução se processa no interno dos corpos sólidos. Para a transferência de calor entre a superfície do corpo sólido e um fluido que o envolva (interface sólido-fluido), utilizamos a equação de convecção ^{(15),(27)}:

$$q_{\text{sup}} = A h_c (T_s - T_f) \quad (5.1.7)$$

onde,

q_{sup} = calor transmitido por convecção na unidade de tempo na superfície sólido-fluido.

A = Área da interface de convecção

h_c = coeficiente de convecção

T_s = temperatura na superfície do sólido

T_f = temperatura do fluido

5.2 O Método das Diferenças Finitas

Muitos trabalhos na área de transmissão de calor foram feitos no passado utilizando-se de diagramas como por exemplo o de temperatura adimensional em função do número de Biot. Porém esses diagramas se prestam a corpos de geometria regular, o que não é o caso do pneu.

As técnicas numéricas aplicadas à transmissão de calor, tiveram um grande impulso com o advento do método das diferenças finitas (MDF). Neste, dividi-se o corpo ou o sistema em camadas de espessura D_x , D_y e D_z segundo as direções de um sistema tri-ortogonal, formando assim uma malha de nós e conexões. A este procedimento é dado o nome de discretização do contínuo. Define-se também uma escala de tempo em termos de incremento de tempo finito Dt . A temperatura num ponto discretizado para o tempo $t+Dt$ passa a ser calculada pela temperatura dos pontos vizinhos no instante anterior t . Utiliza-se então as já mencionadas equações do balanço de energia, equações (5.1.4), (5.1.5) e (5.1.6). Porém por se tratar de um método numérico, as equações diferenciais passam a ter um tratamento algébrico. Para satisfazer essa condição, estabelece-se balanços de calor para cada ponto nodal e, então, obtém-se tantas equações algébricas quantos forem os pontos nodais no sistema ⁽¹⁵⁾. O procedimento leva a um sistema de n equações com n incógnitas, onde n é o número de

pontos nodais que se utilizou para discretizar o contínuo. Para tornar mais preciso os cálculos, pode-se aumentar o número de pontos nodais e por conseguinte o número de equações, porém desta forma, para a resolução do sistema, o esforço computacional (número de operações e tempo) também cresce de forma não linear ⁽¹⁶⁾.

Várias formulações e métodos algébricos de resolução para o avanço de temperaturas com processo iterativo, são apresentados nas referências ⁽¹⁶⁾ e ⁽¹⁷⁾, dentre as quais destacamos as formulações,

Formulação Explícita

Formulação Implícita

Formulação de Crank-Nicolson

Formulação Totalmente Implícita

e os métodos de aproximação numérica das derivadas parciais,

Método “Forward Differences”

Método “Central Differences”

Método “Backward Differences”

Para a resolução de um problema simples pelo Método das Diferenças Finitas com a Formulação Explícita apresentada nos livros em referência ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾ e ⁽¹⁷⁾ e adequada para o caso bidirecional, utiliza-se a equação 5.2.1 abaixo, baseado-se na figura 5.2.1.

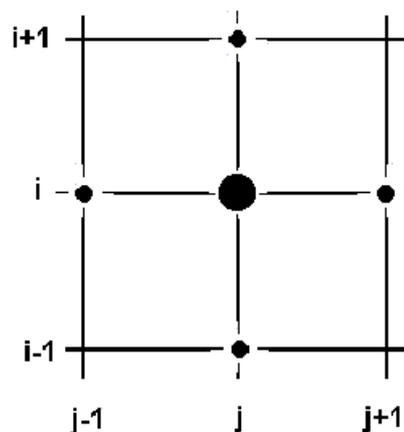


Figura 5.2.1 – indexação utilizada para o caso bidimensional

$$T_{i,j} = T_{i,j}^0 (1 - 4r) + r(T_{i,j+1}^0 + T_{i,j-1}^0 + T_{i+1,j}^0 + T_{i-1,j}^0) \quad (5.2.1)$$

onde:

- $T_{i,j}$ = Temperatura do ponto (i,j) no instante t qualquer
 $T_{i,j}^0$ = Temperatura do ponto (i,j) no instante anterior t-Dt
 r = $a \cdot Dt / (Dx)^2$
 a = difusividade térmica do material

É importante salientar que para os nós da periferia do contínuo, a formulação acima sofre uma pequena alteração uma vez que o nó da periferia está em contato com apenas 3 outros nós.

Critério de Estabilidade para convergência:

Para que a formulação explícita do M.D.F. apresente convergência nos seus resultados é necessário que o intervalo de tempo escolhido para o cálculo obedeça o Critério de Estabilidade dado pela equação abaixo:

$$Dt < (Dx)^2 / 4 a \quad (5.2.2)$$

As primeiras aplicações do MDF à vulcanização de pneus

Os primeiros trabalhos com M.D.F. aplicado à vulcanização de pneus, foram realizados no final da década de 1970. Prentice e Williams, referência ⁽²⁸⁾, centraram a análise na região dos ombros do pneu e justificam o detalhamento exclusivo em torno do ombro, em detrimento do restante da estrutura, devido ao fato do trabalho extra (humano e computacional) necessário para a solução completa do pneu não ser compensatório, pois as demais regiões seriam de pouco interesse. Prentice e Williams utilizaram a técnica de “Forward Differences” nesse trabalho

Schlanger, referência ⁽²⁹⁾ reduziu uma complexa seção do pneu a apenas uma fatia unidimensional virtual (“virtual slab”) relativa à região do ombro do pneu. Schlanger utilizou o método de Crank-Nicolson no seu trabalho.

Apesar de hoje tais trabalhos serem vistos como rudimentares, eles são úteis na compreensão do avanço desta técnica aplicada à vulcanização de pneus.

5.3 O Método dos Elementos Finitos Aplicado à Vulcanização de Pneus

A partir do final da década de 1970 o método dos elementos finitos (MEF) passou gradativamente a fazer parte da rotina das atividades de engenharia de produto da indústria de pneus. Inicialmente análises bidimensionais aplicadas ao campo estrutural estático e em seguida logo vieram as análises térmicas. À medida que os computadores se tornaram mais potentes vieram as análises tridimensionais e as análises modais. Muito embora se encontre um número bem maior de trabalhos sobre pneus utilizando o MEF para análise estrutural, um bom e crescente número de trabalhos sobre o problema da transmissão de calor durante a vulcanização utilizando a técnica MEF já se encontra na literatura especializada ^{(11),(22),(23),(24),(32),(38)}

A aplicação do Método dos Elementos Finitos ao campo da transmissão de calor é apresentada com detalhes em vários trabalhos disponíveis na literatura ^{(18),(27),(30),(31)}. Numa apresentação sucinta, o M.E.F. é um processo numérico de solução de equações diferenciais a derivadas parciais, definidas em finitos pontos de um domínio contínuo. O referido domínio deve ser subdividido ou discretizado em E elementos com n nós cada um, como se vê na Figura 5.3.1 abaixo.

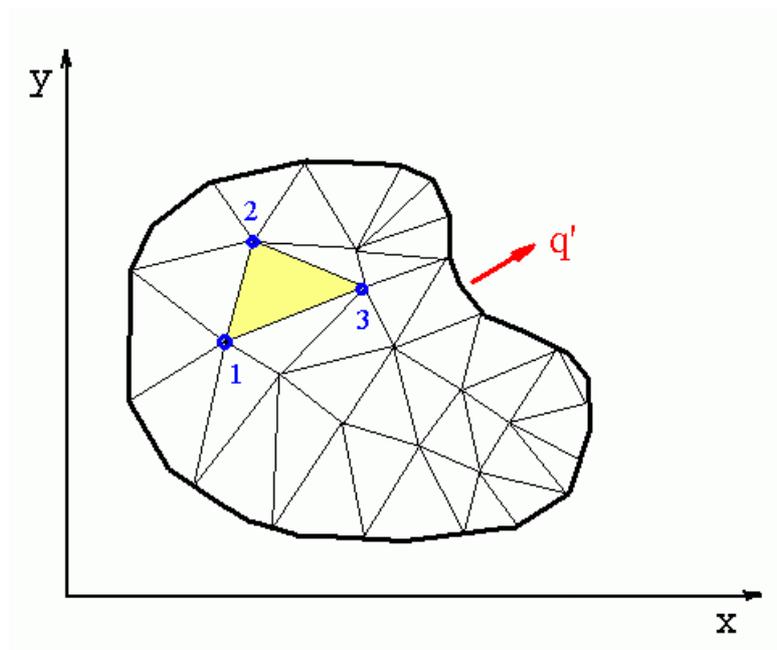


Figura 5.3.1 – Contínuo bidimensional discretizado com elementos de 3 nós

A transferência de calor por unidade de tempo e de volume será proporcional à variação de temperaturas nas direções x, y, z. Isto pode ser escrito na forma matricial como:

$$\{q'\} = [K_T] \{d_T\} \quad (5.3.1)$$

onde q' é a transferência de calor por unidade de tempo e de volume, $[K_T]$ é a matriz de condutibilidade térmica e $\{d_T\}$ é o vetor de gradientes de temperaturas nas direções x, y, z.

Para uma transferência de calor em um domínio bidimensional, como o da figura anterior, o campo das temperaturas no interior de um elemento qualquer será dado por uma interpolação das temperaturas nodais, segundo a equação abaixo:

$$\{T(x,y)\} = [N_T] \{T_e\} \quad (5.3.2)$$

onde $\{T(x,y)\}$ é a temperatura no interior do elemento, e $[N_T]$ é o vetor de interpolação de temperaturas em função das temperaturas nodais do elemento $\{T_e\}$. O vetor de interpolação $[N_T]$ é também chamado de função de forma.

Os gradientes de temperatura serão:

$$\{T_{,x} \ T_{,y}\} = [B_T] \{T_e\} \quad (5.3.3)$$

onde

$$[B_T] = \{j / j_x \ j / j_y\} [N_T] \quad (5.3.4)$$

Aplicando-se o Princípio Variacional ou o Método de Galerkin ao problema da transmissão de calor⁽²⁷⁾, chega-se à matriz de condutibilidade térmica do elemento:

$$[K_T] = \int_V [B_T]^T [D] [B_T] dV \quad (5.3.5)$$

$$[D] = \begin{bmatrix} K_x & 0 \\ 0 & K_y \end{bmatrix} \quad (5.3.6)$$

onde K_x e K_y são as condutibilidades térmicas nas direções x e y (caso bidimensional).

Uma vez conhecidas as matrizes $[K_T]$ e o vetor das variações de temperatura $\{d_T\}$, obtém-se por (5.3.1) a transferência de calor no elemento finito.

No caso bidimensional o contínuo será então representado por uma matriz de condutibilidade térmica, quadrada, de n posições, onde n é o número de nós utilizados na discretização. Essa matriz receberá a contribuição (soma) de cada uma das matrizes dos elementos $[K_T]$.

Como já mencionado, para as análises térmicas com o método dos elementos finitos, tem-se aplicado o Princípio Variacional ou o Método de Galerkin ^{(18), (19), (27)}. As simulações aqui apresentadas, foram realizadas através do programa Abaqus/Standard da empresa norte-americana Hibbitt, Karlsson & Sorensen – HK&S ⁽²⁰⁾ e que utiliza o Método de Galerkin. O Abaqus é capaz de realizar análises de transmissão de calor não acopladas (problemas térmicos e mecânicos não acoplados). Com o Abaqus é possível analisar casos de condução de calor em corpos sólidos, com condutividade dependente da temperatura; energia interna (incluindo efeitos de calor latente); e amplas condições de fronteiras em convecção e radiação.

Equações Constitutivas Utilizadas pelo Programa Abaqus ⁽²⁰⁾

Condução

A condução de calor é governada pela já mencionada lei de Fourier (5.1.1) a (5.1.3).

$$q'_x = -K \frac{\partial T}{\partial x} \quad (5.3.7)$$

onde K é a matriz de condutividade, q'_x é o fluxo de calor, e x a direção do fluxo. A condutividade K pode ser isotrópica, ortotrópica ou totalmente anisotrópica.

Condições de Contorno (incluindo convecção)

As condições de contorno podem ser especificadas através de:

- . temperaturas preestabelecidas, $T = T(x,t)$
- . fluxo de calor por unidade de área preestabelecido $q' = q'_1(x,t)$
- . fluxo de calor por unidade de volume preestabelecido $q' = q'_2(x,t)$
- . convecção na superfície: $q' = h(T-T^0)$ onde h é o coeficiente de película e T^0 é a temperatura do fluido distante da parede.
- . radiação: $q = A ((T-T^z)^4 - (T^0-T^z)^4)$, onde A é a constante de radiação

(emissividade vezes constante de Stefan-Boltzmann) e T^z é o zero absoluto na escala de temperatura utilizada.

Balço de Energia

O programa de elementos finitos Abaqus aqui utilizado aplica o Método de Galerkin às leis de Fourier. O balanço de energia parte da seguinte equação:

$$\int_V \mathbf{r} U' \mathbf{dT} dV + \int_V \frac{\partial \mathbf{dT}}{\partial x} k \frac{\partial T}{\partial x} dV = \int_V \mathbf{dT} r dV + \int_{S_q} \mathbf{dT} q dS \quad (5.3.8)$$

onde U' é a variação interna de energia, \mathbf{dT} é o campo variacional arbitrário (temperaturas) que satisfaz as condições de contorno essenciais. O corpo recebe uma aproximação geométrica através dos elementos finitos, portanto a temperatura do elemento é interpolada como:

$$T = N^N(x) T^N, \quad N = 1, 2, \dots, \quad (5.3.9)$$

onde T^N são as temperaturas nodais. O procedimento de Galerkin assume que \mathbf{dT} , o campo variacional, é interpolado pelas mesmas funções (Funções de Forma)

$$\mathbf{dT} = N^N \mathbf{dT}^N \quad (5.3.10)$$

Polinômios de primeira e segunda ordem, em uma, duas ou três dimensões, são então utilizados para a função de forma N^N . Com esses interpoladores, a formulação variacional se torna:

$$\int_V N^N \mathbf{r} U' dV + \int_V \frac{\partial N^N}{\partial x} K \frac{\partial T}{\partial x} dV = \int_V N^N r dV + \int_{S_q} N^N q dS \quad (5.3.11)$$

O Abaqus/Standard utiliza o algoritmo “Backward Differences” para a integração numérica da equação acima. Portanto:

$$U'_{t+\Delta t} = (U_{t+\Delta t} - U_t) / (\Delta t) \quad (5.3.12)$$

5.4 A Influência da Malha nas Análises de Vulcanização

A seguir passamos a discorrer sobre a aplicação do M.E.F. ao caso da vulcanização de pneus. Para tal é necessário discretizar o contínuo envolvido no processo de vulcanização, ou seja, o conjunto Molde+Pneu+CV. Por se tratar de uma aproximação numérica sobre equações diferenciais, espera-se que aumentando-se o

número de elementos discretos, a solução numérica torne-se mais próxima da solução exata. Porém, aumentar o número de elementos que compõem um caso significa maior empenho na construção da malha de elementos e igualmente maior empenho computacional. Portanto a análise da influência da densidade de elementos em uma malha é muito útil para que se conheça o nível de aproximação entre os resultados do cálculo e a realidade.

Tendo em mente este objetivo, quatro malhas com números crescentes de elementos foram criadas para analisar a vulcanização de um pneu 295/80R22.5 destinado ao segmento de transporte rodoviário (caminhões e ônibus). Como o objetivo deste estudo é tão somente verificar a influência da malha, apenas um tipo de elastômero foi utilizado tanto para as partes do pneu como da CV. Igualmente particularidades como anisotropia térmica, que será explicada no próximo capítulo, também foram desconsideradas.

Na figura 5.4.1 vemos as quatro discretizações utilizadas para o conjunto Molde-Pneu-CV do referido pneu de transporte. Na discretização (a) foram utilizados 40 elementos, na (b) 80 elementos, na (c) 156 elementos e na (d) 493 elementos. Devido à simetria do conjunto apenas uma metade do conjunto foi discretizada. Como se trata de um conjunto com geometria axi-simétrica, em todos os casos foram utilizados elementos axi-simétricos de 4 nós no plano discretizado. Tais elementos recebem no programa Abaqus a designação de **DCAX4**, o que significa elemento para transmissão de calor, Contínuo Axi-simétrico de 4 nós. Nos Anexos C, D e E encontramos os arquivos do caso (a) de 40 elementos, utilizados pelo programa Abaqus, sendo o arquivo de introdução o CASO40EL.INP, o de elementos o CASO40EL.ELE e o de nós o CASO40EL.NOD.

Os elementos na cor cinza da figura 5.4.1 referem-se ao molde metálico, sendo a região correspondente aos elementos 3, 7 e 11 do caso (a) elementos de alumínio e os demais de aço.

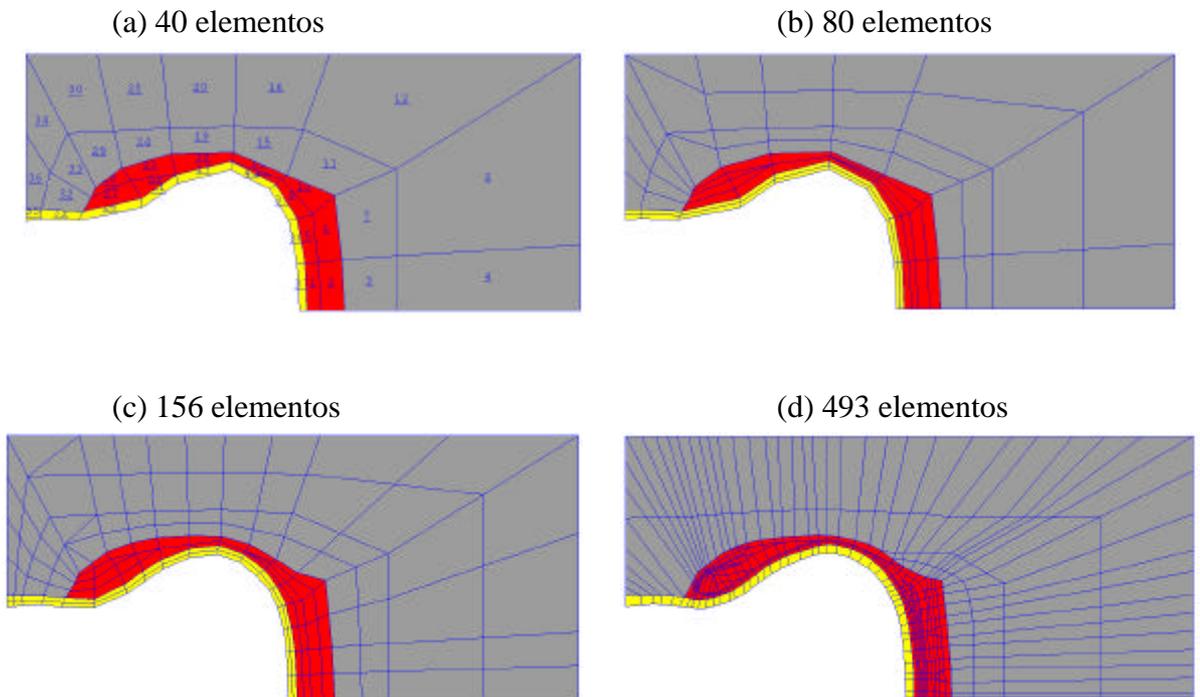


Figura 5.4.1 – Discretizações do conjunto Molde+Pneu+CV; (a) de 40 elementos, (b) de 80 elementos, (c) de 156 elementos e (d) de 493 elementos.

Os elementos dos elastômeros são identificados nas malhas da figura 5.4.1, pelas cores vermelha para o pneu e amarela para a CV. Como já mencionado, todos os componentes elastoméricos receberam as mesmas propriedades. Os valores de massa específica ρ e calor específico c_p são proposadamente feitos unitários. Desta forma os valores de condutibilidade térmica K informados ao programa Abaqus, são na realidade os valores de difusividade térmica a obtidos em laboratório, pois K e a estão diretamente relacionados segundo a equação 5.4.1 abaixo:

$$a = \frac{K}{\rho c_p} \quad (5.4.1)$$

onde:

a é a difusividade térmica do material,

K é a condutibilidade térmica do material,

ρ é a massa específica do material

c_p é o calor específico do material

A tabela 5.4.1 nos mostra os valores utilizados nestas simulações. Como se percebe os valores de difusividade térmica são fornecidos em duas temperaturas distintas. O programa Abaqus lineariza a variação da difusividade em função da temperatura.

Tabela 5.4.1 – Propriedades dos materiais envolvidos nas simulações pelo M.E.F.

	Densidade kg/mm ²	Calor Específico kcal/kg. °C	Difusividade Térmica 1 mm ² /s	Difusividade Térmica 2 mm ² /s
Elastômero	1	1	0,1950 a 10 °C	0,1400 a 160 °C
Alumínio	1	1	70,000 a 20 °C	100,00 a 200 °C
Aço	1	1	13,700 a 10 °C	12,590 a 160 °C

O ciclo de vulcanização utilizado nessas simulações é composto de 3 fases conforme a tabela 5.4.2. Antes da fase 1, as condições utilizadas foram: molde a 120 °C, pneu a 24 °C e CV a 70 °C. Deve-se ter em mente que na fase 3, de resfriamento, o molde e a CV são retirados da análise e apenas o pneu permanece trocando calor com o ar ambiente. Nas análises aqui realizadas assumiu-se a temperatura de 40 °C no externo e 80 °C na parte interna do pneu.

Tabela 5.4.2 – Ciclo de vulcanização utilizado

	Duração	Fluido interno e Temperatura	Fluido externo e temperatura
Fase 1 - aquecimento	5 min	Água @ 180 °C	-
Fase 2 - aquecimento	43 min	Vapor @ 180 °C	Vapor @ 140 °C
Fase 3 - resfriamento	40 min	ar interno a 80 °C	ar externo a 40 °C

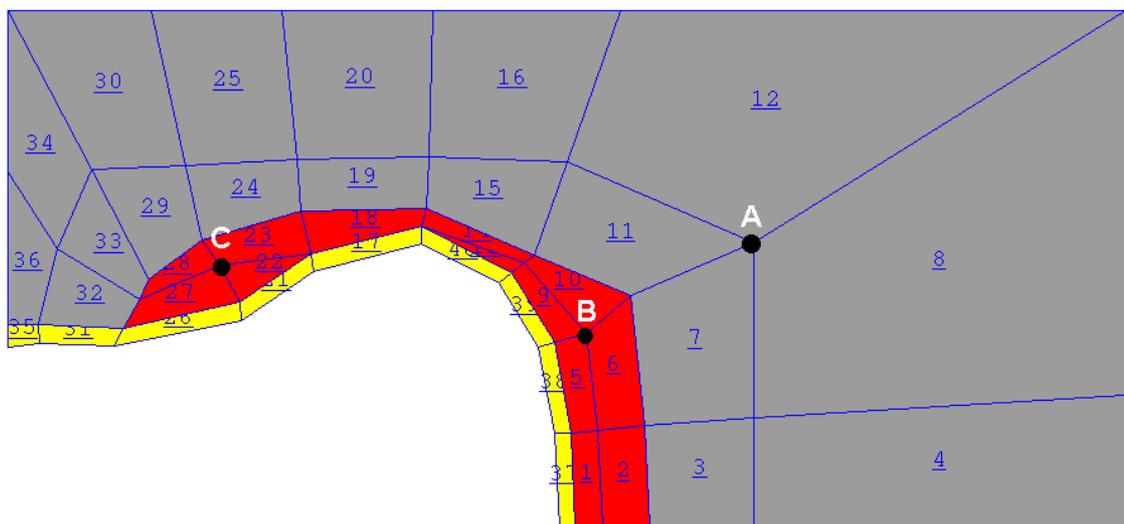
A tabela 5.4.3 descreve a distribuição de elementos utilizada em cada discretização estudada.

Tabela 5.4.3 – Distribuição de elementos em cada discretização estudada

	Número total de elementos	elementos do pneu	elementos da CV	elementos de alumínio	elementos de aço
discretização (a)	40	13	9	3	15
discretização (b)	80	26	18	6	30
discretização (c)	156	49	36	12	59
discretização (d)	493	315	45	36	97

Resultado do confronto

Para facilitar a comparação, concentrou-se a análise dos resultados em três pontos chamados de nó A, B e C conforme a figura 5.4.2. O nó A é um ponto do molde numa região interna de interface entre aço e alumínio. Os nós B e C se localizam nas regiões mais espessas do pneu, sendo o ponto B no interno da banda de rodagem na região do ombro, e o nó C no interno do talão do pneu (região próxima à roda).

**Figura 5.4.2** – Visualização dos nós A, B, C para confronto dos resultados

A figura 5.4.3 mostra a curva de temperatura do nó A em função do tempo. Ela mostra que a malha de 40 elementos fornece uma diferença de temperaturas que pode chegar a 4°C nos oito minutos iniciais, fase de um intenso transitório de temperaturas. Após isso, com a tendência de estabilização térmica e devido a alta condutibilidade

térmica do molde metálico, as diferenças são muito pequenas, da ordem de 1°C ou 2°C apenas. O Anexo F mostra na forma de tabela os valores de temperatura do nó A em função do tempo, calculados pelo programa Abaqus.

A figura 5.4.4 mostra a curva de temperatura x tempo do nó B (ombro da banda de rodagem). Ela mostra que a malha de 40 elementos não consegue reproduzir os intensos transitórios que existem no início da vulcanização, fase 1 (5 minutos iniciais) e no início da fase 3 de resfriamento (a partir dos 48 min). A malha de 40 elementos fornece para o início da fase 3 uma queda brusca de temperatura, quando na realidade o

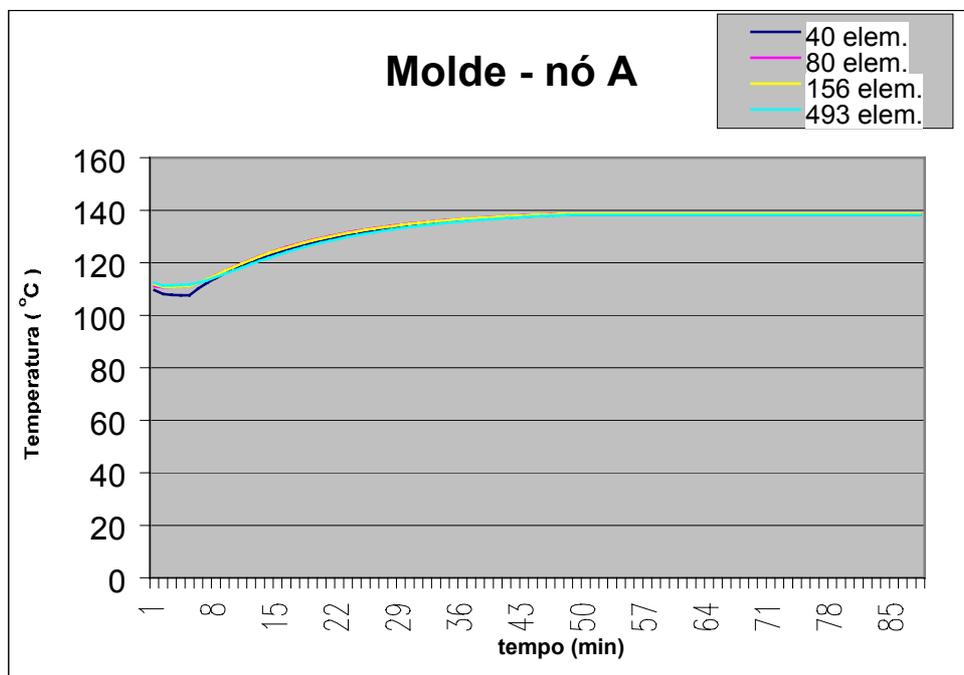


Figura 5.4.3 – curvas de temperaturas do nó A em cada malha estudada.

interno do pneu demora um pouco para perceber termicamente esta queda. Isto é melhor representado nas malhas com maior número de elementos. A malha de 40 elementos fornece diferenças de até 15°C com relação às demais, enquanto que entre as outras três malhas a diferença fica no máximo em 6°C para a de 80 elementos, e de cerca de 3°C entre a de 156 e a de 493 elementos. O Anexo G mostra na forma de tabela os valores de temperatura x tempo no nó B, calculados pelo programa Abaqus.

A figura 5.4.5 mostra a curva de temperatura x tempo do nó C (talão). Assim como no nó B, neste nó a malha de 40 elementos não consegue reproduzir os intensos transitórios que existem no início da vulcanização, fase 1 e no início da fase 3

(resfriamento). A malha de 40 elementos fornece diferenças de até 15°C com relação às demais, enquanto que entre as outras três malhas a diferença fica no máximo em 9°C para a de 80 elementos, e de cerca de 2°C entre a de 156 e a de 493 elementos. O Anexo H mostra na forma de tabela os valores de temperatura x tempo no nó C, calculados pelo programa Abaqus.

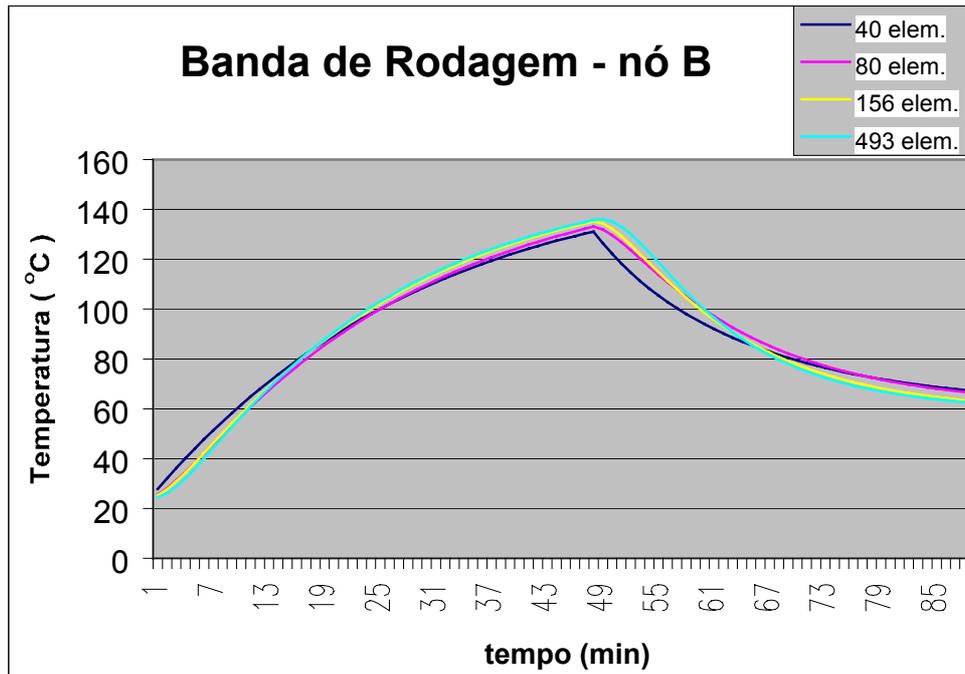


Figura 5.4.4 - curvas de temperaturas do nó B em cada malha estudada.

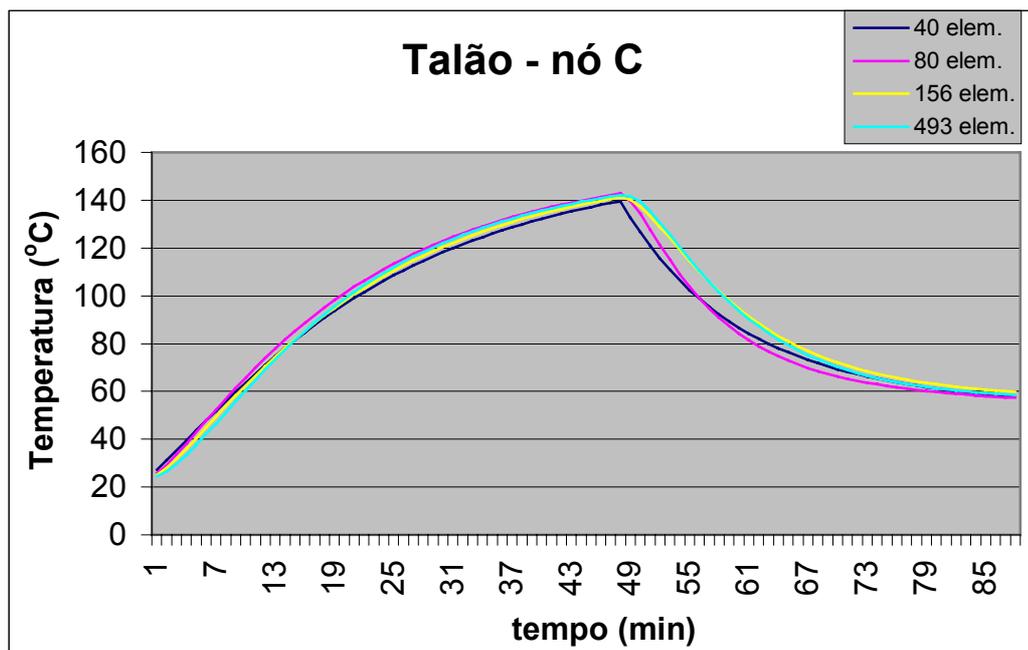


Figura 5.4.5 - curvas de temperaturas do nó C em cada malha estudada.

A análise da influência da densidade das malhas, leva à conclusão final de que:

- 1) Pouca é a influência da densidade da malha na região metálica, se restringindo apenas aos minutos iniciais. Isso se deve à alta condutibilidade térmica dos materiais metálicos envolvidos que rapidamente atingem uma condição de equilíbrio térmico.
- 2) Para que a análise possa reproduzir corretamente as variações térmicas das regiões internas do pneu, que é um mal condutor de calor, é necessário um adensamento da malha, principalmente nas regiões feitas de elastômeros (pneu e CV), pois de outra forma alterações bruscas de temperatura aparecem quando um forte transitório é introduzido no ciclo de vulcanização, sendo que na realidade a variação térmica acontece de forma mais gradual no interno do pneu.

5.5 Particularidades do caso

É importante aqui destacar algumas das particularidades da análise por MEF aplicada à vulcanização de pneus:

Variação angular, anisotropia térmica e fração volumétrica

Os elementos de borracha que se encontram em regiões como a banda de rodagem e flancos dos pneus são tratados como materiais com difusividade térmica a isotrópica. Porém na estrutura do pneu existem materiais compósitos como as carcaças, cinturas e bordos, ver Figura 5.5.1, cuja disposição angular dos fios ou cordoneis impõem um tratamento térmico não isotrópico.

A carcaça de um pneu possui cordoneis que se dispõem radialmente na seção meridiana deste, desta forma para estes elementos o tratamento será para um material termicamente ortotrópico. O conjunto que forma as cinturas possui uma complexidade angular ainda maior. Podemos encontrar cinturas de pneus onde uma camada possui baixo ângulo, por exemplo 18° , enquanto a camada adjacente recebe cordoneis com ângulos maiores, por exemplo 60° . A complexidade angular das cinturas do pneu, acaba exigindo um tratamento anisotrópico.

Como na direção do cordoneis, a difusividade ou condutibilidade térmica é diferente daquela na direção perpendicular ao mesmo, Costa e Fernandez ⁽²¹⁾ propuseram o conceito de difusividade térmica em série e em paralelo, para se calcular a difusividade do material compósito cordoneis-borracha. Assim, para a direção do

cordoneel (ou fio) a transmissão de calor se processa com difusividade em paralelo e predominância da difusividade do cordoneel, enquanto que para a direção perpendicular ao cordoneel foi proposta a transmissão de calor com difusividade em série e com predominância da difusividade do composto de borracha. Essa predominância é dada pela fração volumétrica entre cordoneel e borracha. A figura 5.5.2 auxilia na compreensão das direções mencionadas.

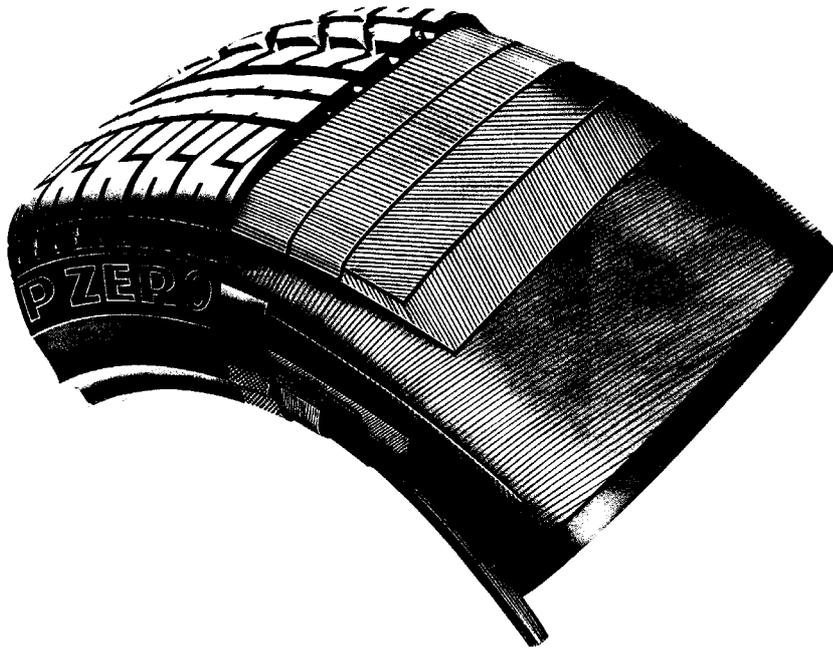


Figura 5.5.1 – construção das carcaças ortotrópicas e cinturas anisotrópicas

O equacionamento da difusividade térmica nas direções paralela e perpendicular ao cordoneel será assim:

$$a = \frac{K}{\rho c_p} \quad (5.5.1)$$

$$a_s = v_b a_b + v_f a_f \quad (5.5.2)$$

$$\frac{1}{a_p} = v_b \frac{1}{a_b} + v_f \frac{1}{a_f} \quad (5.5.3)$$

onde:

a é a difusividade térmica do material,

K é a condutibilidade térmica do material,

ρ é a massa específica do material

c_p é o calor específico do material

v_b e v_f são as frações volumétricas de borracha e fio (cordone),

a_s é a difusividade em série para a direção perpendicular ao fio

a_p é a difusividade em paralelo para a direção paralela ao fio

Tendo as difusividades perpendicular (5.5.2) e paralela (5.5.3) aos cordoneis, calcula-se as difusividades nas três direções de um sistema tri-ortogonal através do ângulo θ que o cordoneel forma com um eixo qualquer, na figura 5.5.2 com o eixo 3.

$$a_1 = a_s \quad (5.5.4)$$

$$a_2 = a_p \sin \theta + a_s \cos \theta \quad (5.5.5)$$

$$a_3 = a_p \cos \theta + a_s \sin \theta \quad (5.5.6)$$

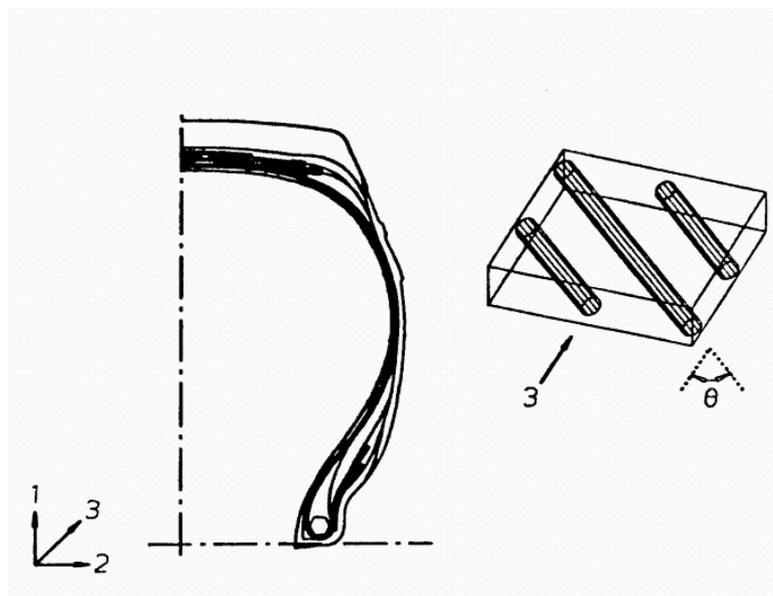


Figura 5.5.2– detalhe do compósito e das direções 1, 2 e 3. Extraído da ref. ⁽²¹⁾

O Equacionamento da Condutibilidade Térmica

Nas simulações térmicas efetuadas com o programa Abaqus é possível utilizar para a condutibilidade térmica K , um valor constante ou estabelecer uma lei de variação linear em função da temperatura instantânea. Para as simulações aqui realizadas

preferiu-se um equacionamento linear da condutibilidade, tanto para os componentes metálicos (molde) como para os componentes elastoméricos (pneu e CV).

Componentes metálicos

O molde de pneu via de regra é construído em aço tipo 1020 e em raras exceções em aço tipo 1035. Usa-se também partes do molde em alumínio (regiões da banda de rodagem). A bibliografia especializada^{(15),(36),(37)} fornece os valores de condutibilidade térmica para o aço, que se mantém praticamente constante na faixa de temperaturas utilizada para a vulcanização de pneus. Igualmente o alumínio, é apresentado na literatura com pequena variação de condutibilidade em função da temperatura. A Tabela 5.5.1 e a Figura 5.5.3 abaixo, com valores retirados da referência⁽¹⁵⁾, mostram o comportamento acima mencionado.

Tabela 5.5.1 – Condutibilidade térmica do aço e do alumínio em função da temperatura.

	Condutibilidade térmica (kcal/h m °C)			
	0	100	200	300
Aço-carbono 1,5% C	31,2	31,2	31,2	29,7
Alumínio	174	177	184,5	196,5

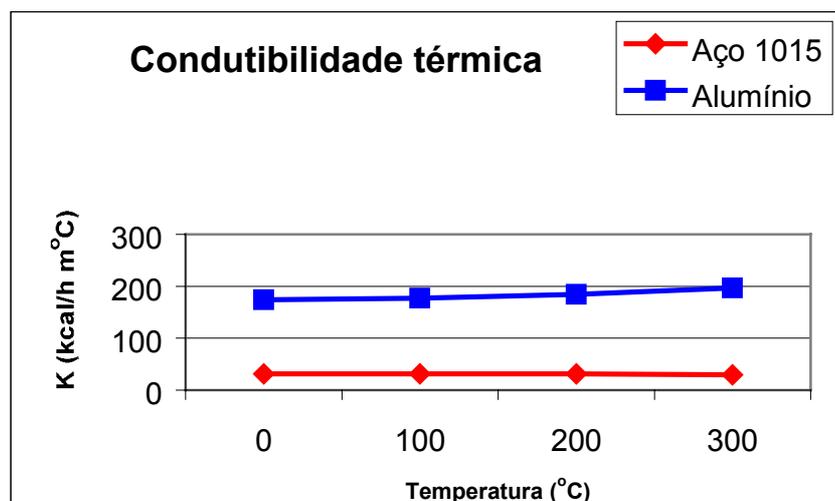


Figura 5.5.3 - Condutibilidade térmica do aço e do alumínio em função da temperatura.

Componentes elastoméricos

Cada um dos compostos de borracha que formam o pneu, possui valores de condutibilidade térmica K que varia com a temperatura. A pesquisa bibliográfica nos mostra a utilização de valores fixos, ou de pequenas variações de K para uma determinada temperatura, como no caso dos livros de Kreith⁽¹⁵⁾ e Brandrup e Immergut⁽⁴³⁾.

Dentre os trabalhos que mostram a variação do K da borracha com a temperatura, foi verificado em Silva⁽³⁶⁾ uma pequena variação linear em torno de $0,16 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$ ($0,14 \text{ kcal/m h } ^\circ\text{C}$) na faixa de -100°C a $+100^\circ\text{C}$, porém para uma especificação genérica de “borracha dura”. Com esta denominação, não é possível saber ao menos se os dados se referem a borracha natural ou sintética. Perepechko⁽⁴⁴⁾ no seu livro “Low Temperature Properties of Polymers”, mostra para um composto de borracha natural, uma variação crescente da condutibilidade térmica em temperaturas inferiores à de transição vítrea T_g , e decrescente acima da mesma, conforme mostra a figura 5.5.4. Apesar da variação não ser linear, a figura 5.5.4 mostra que ao se fazer uma linearização na faixa de 20°C a 100°C não se desviará muito dos dados experimentais. Porém, o gráfico mostra a dependência da temperatura somente até o valor de 100°C , não nos fornecendo informações em temperaturas superiores a esta, que são de interesse para o estudo da vulcanização.

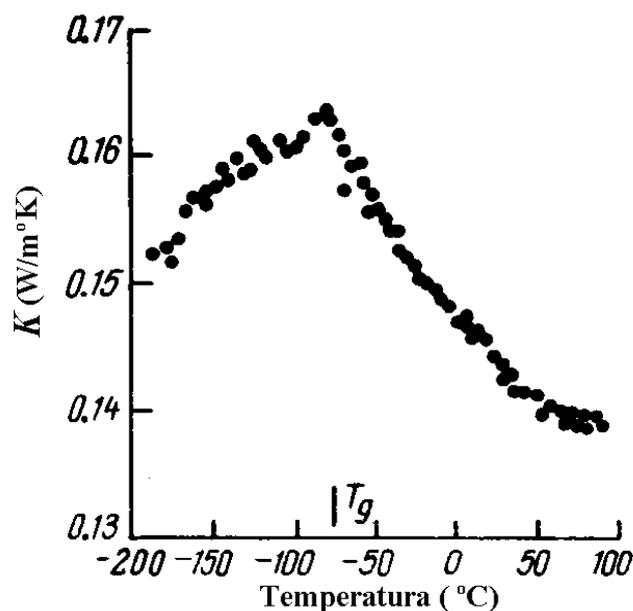


Figura 5.5.4 – Variação da condutibilidade térmica K da borracha natural, em função da temperatura, conforme Perepechko⁽⁴⁴⁾.

Toth et al. adotam a linearização do K em função da temperatura. Em seu trabalho⁽¹¹⁾ afirmam ser este procedimento o suficiente para as aplicações em compostos de borracha. Todavia não apresentam dados para comprovar esta afirmação.

A fim de avaliar a variação do K em função da temperatura, ensaios em laboratório foram realizados para uma melhor verificação desta variação dentro do intervalo de temperaturas utilizadas na vulcanização. Através do equipamento DSC (“Differential Scanning Calorimeter”) é possível obter o calor específico c_p em função da temperatura para cada composto, utilizando-se amostras de poucos miligramas (1,5mg a 2,0mg). Utilizando a metodologia e o programa descritos por Toth et al. na referência (11), obtém-se em laboratório os valores de difusividade térmica a para várias temperaturas. Também em laboratório obtém-se facilmente os valores de massa específica ρ para cada composto de borracha. De posse desses valores, aplicou-se a equação 5.5.1 ($a = K / \rho c_p$) para a obtenção da condutibilidade térmica K . Os valores de K e c_p foram obtidos nas temperaturas de 120°C, 160°C e 200°C. O valor da massa específica ρ foi mantido constante para a obtenção de K . A tabela 5.5.2 e a figura 5.5.5, mostram a variação obtida, utilizando-se os compostos de borracha C1 e C2, cujas formulações e massas específicas são apresentadas na tabela 4.6.1.

Tabela 5.5.2 – Valores de a , c_p e K para os compostos C1 e C2.

	Composto C1 - $\rho = 1,123 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$			Composto C2 - $\rho = 1,150 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$		
	120 °C	160 °C	200 °C	120 °C	160 °C	200 °C
$a \text{ (m}^2/\text{s)} \cdot 10^{-6}$	0,134	0,116	0,114	0,129	0,133	0,135
$c_p \text{ (J/g}^\circ\text{C)}$	1,470	1,534	1,422	1,429	1,503	1,384
$K \text{ (W/m}^\circ\text{C)}$	0,221	0,200	0,182	0,212	0,230	0,215

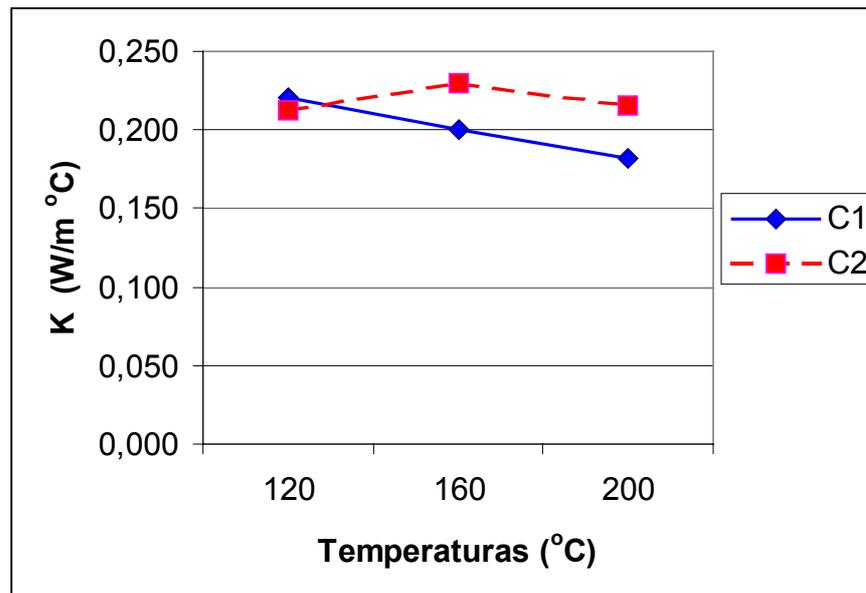


Figura 5.5.5 – Variação da condutibilidade térmica K em função da temperatura para os compostos C1 e C2.

Analisando a figura 5.5.5 percebe-se que o comportamento do composto C1, baseado em borracha natural, é bastante linear na faixa de interesse para a vulcanização, sendo o valor de K decrescente com a temperatura, conforme já visto na figura 5.5.4 de Perepechko. A mesma coisa não pode ser dita para o composto C2, baseado em borracha sintética. Este, apresenta condutibilidade térmica crescente entre 120°C e 160°C, passando então a valores decrescentes até 200°C.

A maioria dos compostos de borracha utilizados em pneus, apresentam valores de K na faixa de 0,10 a 0,15 W/m°C para temperaturas em torno de 200°C, e valores próximos a 0,20 W/m°C em temperaturas inferiores a 100°C.

Condições de contorno na fase de aquecimento

Na fase de aquecimento da vulcanização, temos basicamente duas fronteiras. A fronteira externa, onde o molde está em contato com vapor, e a interna onde a CV está em contato com água quente nos minutos iniciais do ciclo, e vapor nos demais – ver tabela 5.4.3. Portanto, tem-se nessas fronteiras o processo de transmissão de calor por convecção.

Como já descrito no capítulo 5.1, a transferência de calor por convecção se dá conforme a equação (5.1.7), na qual aparece o coeficiente de convecção, ou coeficiente de película h_c , que define para um fluido em contato com uma fronteira, a quantidade de calor trocado por unidades de tempo de área e de temperatura.

A análise da literatura⁽¹⁵⁾ nos alerta para a dificuldade de se obter os valores de coeficiente de película. “A avaliação do coeficiente de transmissão de calor por convecção é difícil porque a convecção é um fenômeno bastante complexo. ...o valor de h_c em um sistema depende da geometria da superfície e da velocidade, bem como das propriedades físicas do fluido e, freqüentemente, da diferença de temperatura ΔT . Como essas quantidades não são necessariamente constantes ao longo da superfície, o coeficiente de transmissão de calor por convecção também pode variar de ponto para ponto. Por essa razão, devemos distinguir entre um coeficiente de calor por convecção *médio* e um *local*” (Kreith, 1977, p. 10).

Apesar do acima mencionado, nas primeiras simulações com o programa Abaqus, foram utilizados coeficientes de película obtidos da literatura⁽¹⁵⁾. Isso também, porque não foi possível no laboratório utilizado (da Pirelli Pneus S.A.) medir o h_c nas condições necessárias para este estudo.

Os valores de h_c obtidos a partir da literatura^{(15),(36)} mostram um intervalo muito amplo. Para vapor superaquecido h_c entre 30 e 300 W/m².K e para água em convecção forçada h_c entre 300 e 6000 W/m².K. Com tão amplos intervalos, torna-se difícil a escolha de um valor para as simulações MEF. Como alternativa à utilização de valores de literatura, passou-se a fornecer diretamente o valor de temperatura do fluido circundante como valor da fronteira. Portanto, o valor de temperatura dos nós do molde na fronteira com o fluido externo passou a ser a própria temperatura do fluido externo, e dos nós da CV na fronteira com o fluido interno a própria temperatura deste último.

Esta simplificação é justificada pelos fatos dos fluidos externo e interno durante a fase de aquecimento da vulcanização, ser água quente e vapor com h_c muito alto, e da resistência térmica desprezível na camada limite, o que faz com que, no caso de vapor, a temperatura da superfície possa ser considerada igual à do fluido. Pode-se ainda adicionar o fato de que na fronteira externa, sendo o molde constituído de material metálico de alta condutibilidade térmica (tabela 5), o tempo para essa fronteira atingir a temperatura do fluido circundante será muito pequeno.

Desta forma, quando necessário algum ajuste de temperatura no interno do contínuo (no pneu) usa-se alterar em poucos graus a temperatura dos nós da fronteira. Este procedimento é totalmente válido uma vez que a temperatura dos fluidos de vulcanização (interno ou externo) pode variar de mais ou menos três graus, em função

da temperatura da caldeira de aquecimento, das perdas de linha (tubulações) e de outras variáveis de processo.

A fim de se verificar a influência da variação das temperaturas das fontes, duas análises adicionais foram executadas com a malha (d) para a comparação dos resultados de temperatura nos nós B e C internos do pneu, com o estudo inicial (base). Na primeira análise adicional, reduziu-se todas as temperaturas de fronteira (tabela 5.4.2) em 3°C. Na segunda análise adicional elevou-se todas as temperaturas de fronteira em 3°C.

Os resultados dessas análises, figuras 5.5.6 e 5.5.7, mostram que até cerca de 15 minutos de aquecimento, o interno do pneu é pouco afetado por tais diferenças de temperatura da fonte. O cálculo por MEF forneceu para os quinze minutos iniciais, diferenças de 0,45°C para o nó B e 0,75°C para o nó C. Porém, à medida que o tempo

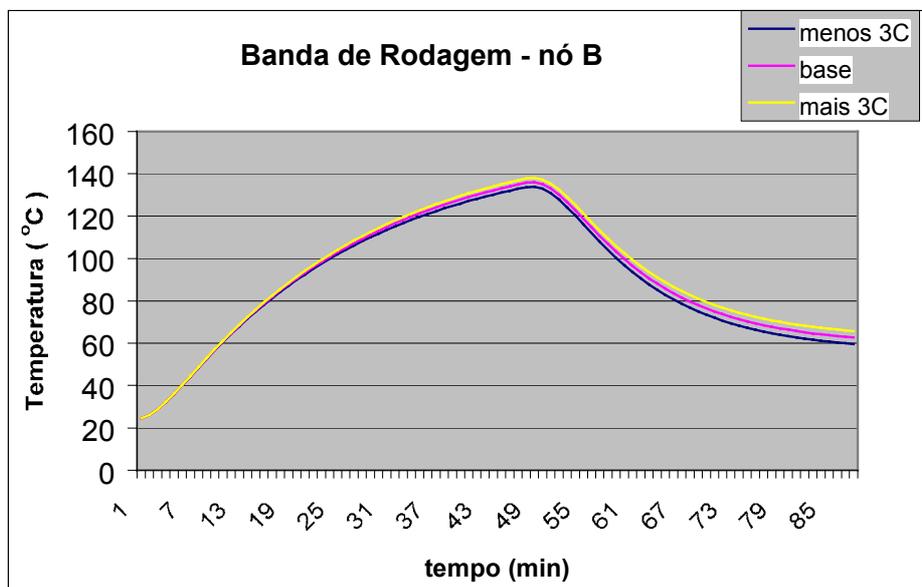


Figura 5.5.6 – Resultado no nó B das análises, alterando-se as temperaturas nas fronteiras de +/- 3°C

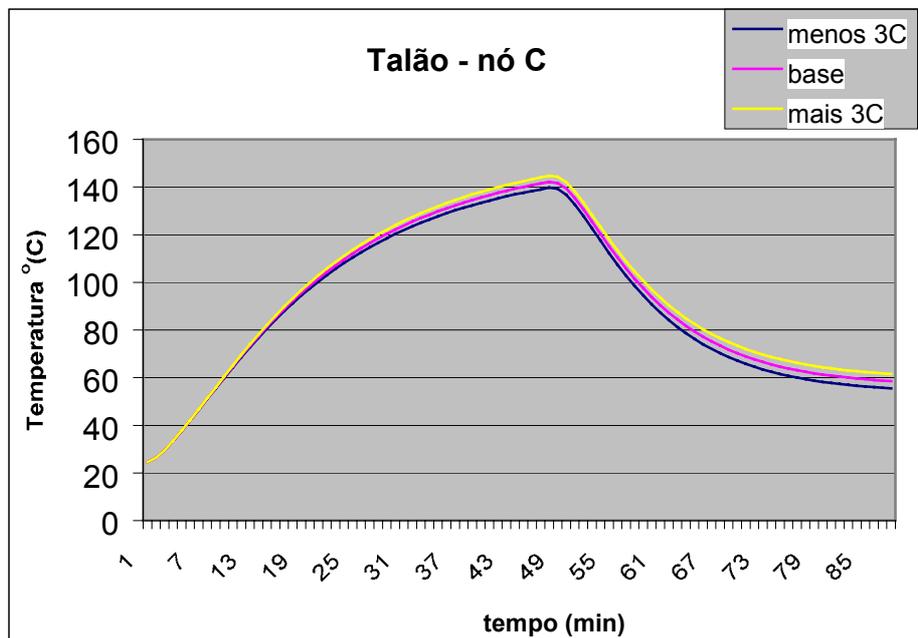


Figura 5.5.7 – Resultado no nó C das análises, alterando-se as temperaturas nas fronteiras de +/- 3°C

avança as diferenças vão se tornando maiores, buscando de forma assintótica os três graus de diferença imposta entre os casos. Assim, aos 48 minutos (término da fase de aquecimento) temos para o nó B diferenças de 2,1°C com relação ao caso base, enquanto que para o nó C diferenças de 2,5°C. Aos 88 minutos por força do equilíbrio final, as diferenças são de 3 °C. Portanto, para o caso acima, malha (d), alterações de 3°C nas temperaturas dos fluidos de aquecimento, podem refletir nos pontos mais internos do pneu (pontos críticos) em alterações de até 2,5°C.

Para que se possa avaliar o quanto esta excursão total de 6°C é relevante para a vulcanização do pneu, calculou-se a variação do estado de cura nos dois nós B e C, utilizando-se os andamentos térmicos para cada nó, resultantes do cálculo anterior (mais 3°C e menos 3°C em relação ao cálculo base). Para a realização desses cálculos, utilizou-se os dados reométricos do composto de borracha natural C1, conforme a tabela 4.6.2.

A figura 5.5.8 mostra para o nó B, que ao final do ciclo de vulcanização, aos 88 minutos, haverá uma diferença de 14% entre as vulcanizações com +3°C ($\alpha=0,94$) e -3°C ($\alpha=0,80$). Pode-se concluir que na vulcanização com +3°C a região em torno do nó B está a 6% do ponto de cura ótima ($\alpha=1,00$), enquanto que na vulcanização com -3°C

faltam ainda 20% da reação para alcançar o valor de ótimo de cura. A figura 5.5.9 mostra para o nó C, que aos 88 minutos, haverá uma diferença de 3% entre as vulcanizações com $+3^{\circ}\text{C}$ ($\alpha=1,00$) e -3°C ($\alpha=0,97$). Pode-se concluir que na vulcanização com $+3^{\circ}\text{C}$ a região em torno do nó C completou a reação de cura, enquanto que na vulcanização com -3°C faltam apenas 3% da reação para o ótimo de cura. Convém lembrar que, regiões muito próximas ao ótimo de cura estarão sujeitas a mais rapidamente entrar em reversão durante o período de utilização do pneu, pois este em exercício, ao se aquecer provoca a continuidade do processo de vulcanização.

Diante do acima exposto pode-se concluir que a variação de 6°C pode provocar a rápida passagem de toda uma região para a condição de reversão, portanto de perda de propriedades do composto.

O estudo da influência da variação térmica sobre o estado de cura passa também pelo estudo da cinética de cura de cada composto, mais precisamente, da energia de ativação E_a na equação 4.4.13 de Arrhenius, ou do coeficiente Θ na equação 4.4.14 de Van't Hoff. Como uma primeira aproximação, a literatura⁽³⁾ apresenta uma duplicação da taxa de reação, para cada aumento de 10°C . Assim um composto de borracha a 160°C deveria vulcanizar aproximadamente na metade do tempo da vulcanização a 150°C .

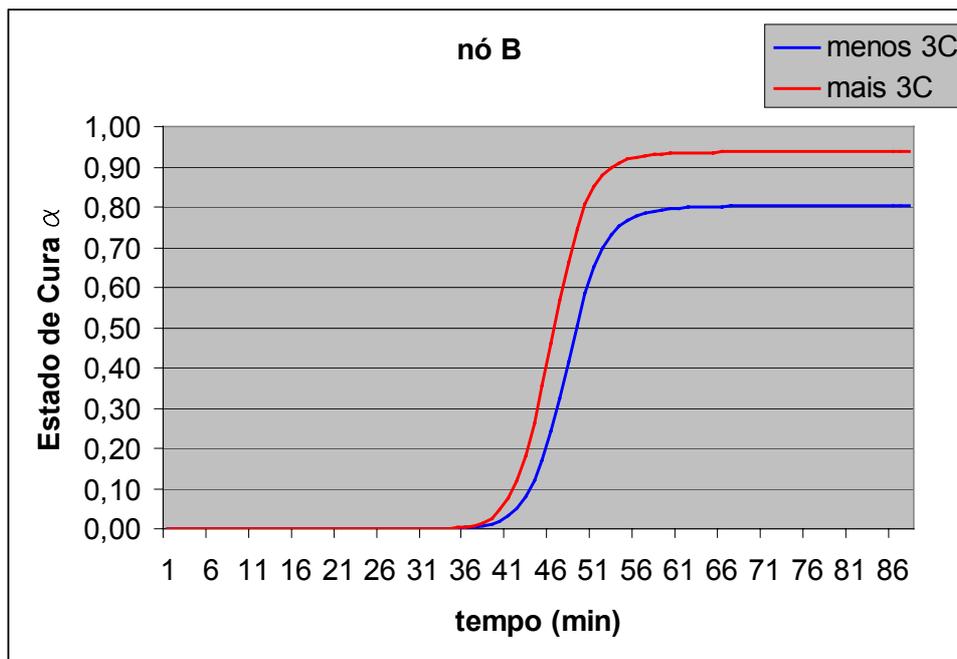


Figura 5.5.8 – variação do estado de cura no nó B, alterando-se as temperaturas nas fronteiras de $\pm 3^{\circ}\text{C}$

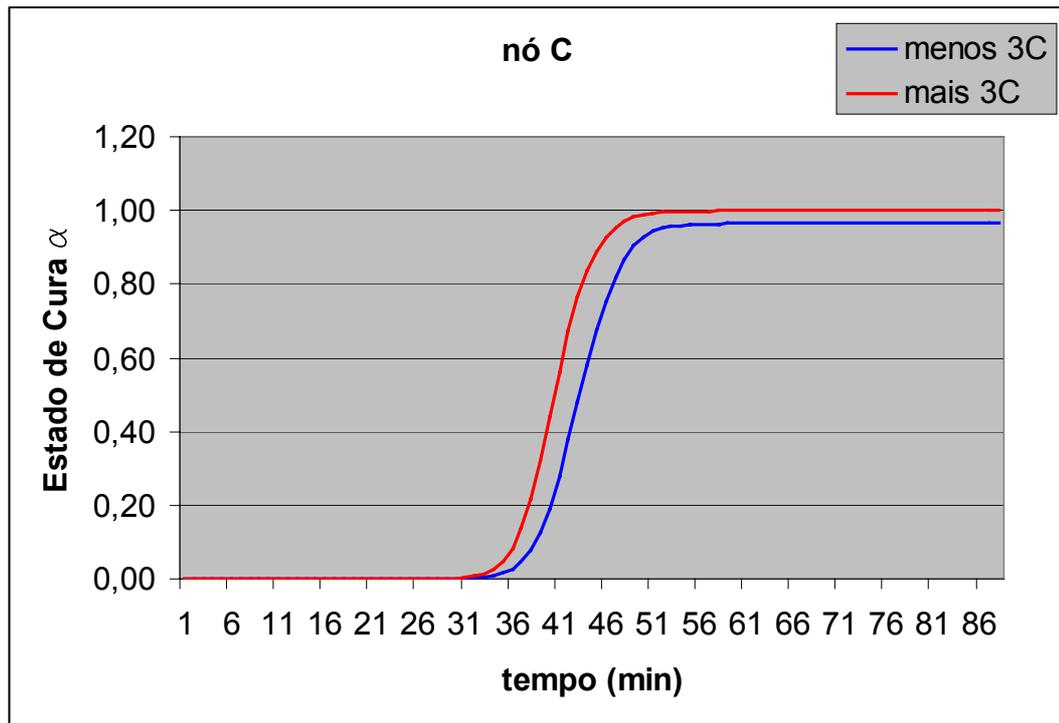


Figura 5.5.9 – variação do estado de cura no nó C, alterando-se as temperaturas nas fronteiras de +/- 3oC

Condições de contorno na fase de resfriamento

Durante a fase de aquecimento, ou seja a fase de vulcanização que acontece no interior do vulcanizador, definiu-se nas análises MEF a temperatura dos nós das superfícies externa e interna como a própria temperatura dos fluidos que circundam tais superfícies. Já na condição de resfriamento, com o pneu fora do vulcanizador se desenvolve um processo de transmissão de calor por convecção com o ar, sendo o pneu o doador de calor. A convecção se processa então mais lentamente, pois o h_c do ar é muito pequeno se comparado ao do vapor da fase anterior. Portanto, para o resfriamento, não é recomendável a imposição de temperaturas nos nós de fronteira, como na fase anterior.

É importante lembrar que o ar que circunda o pneu assumirá diferentes temperaturas. Na parte interna do pneu (região do liner) devido à sua geometria, o ar ficará “enclausurado” dificultando a convecção natural, enquanto que na parte externa do pneu existirá uma convecção natural em ambiente aberto, que tenderá a resfriar mais rapidamente o externo do pneu. Devido a esse fato, é necessário fornecer ao Abaqus coeficientes de convecção (comando Abaqus *FILM) diferenciados entre superfície externa e interna do pneu. Utiliza-se nas simulações com o Abaqus valores de

coeficiente de película h_c do ar obtidos da literatura⁽¹⁵⁾, variando entre 6 e 30 W/m².K, conforme a superfície interna e externa.

Varição de espessura da câmara de vulcanização CV

A câmara de vulcanização (bexiga ou “bladder”) ao iniciar um ciclo de vulcanização, parte de uma geometria não tensionada, para uma segunda geometria sob pressão, onde a referida CV ganha diâmetro externo e simultaneamente diminui suas espessuras – ver Figura 5.5.10. Essa variação de espessura requer uma análise estrutural preliminar por M.E.F., que permita calcular as espessuras que a CV vai adquirir quando em contato com o pneu. Esse cálculo é muito importante pois variações de poucos milímetros na espessura de uma CV pode representar variações de cerca de 7°C nas temperaturas internas do pneu em processo de vulcanização.

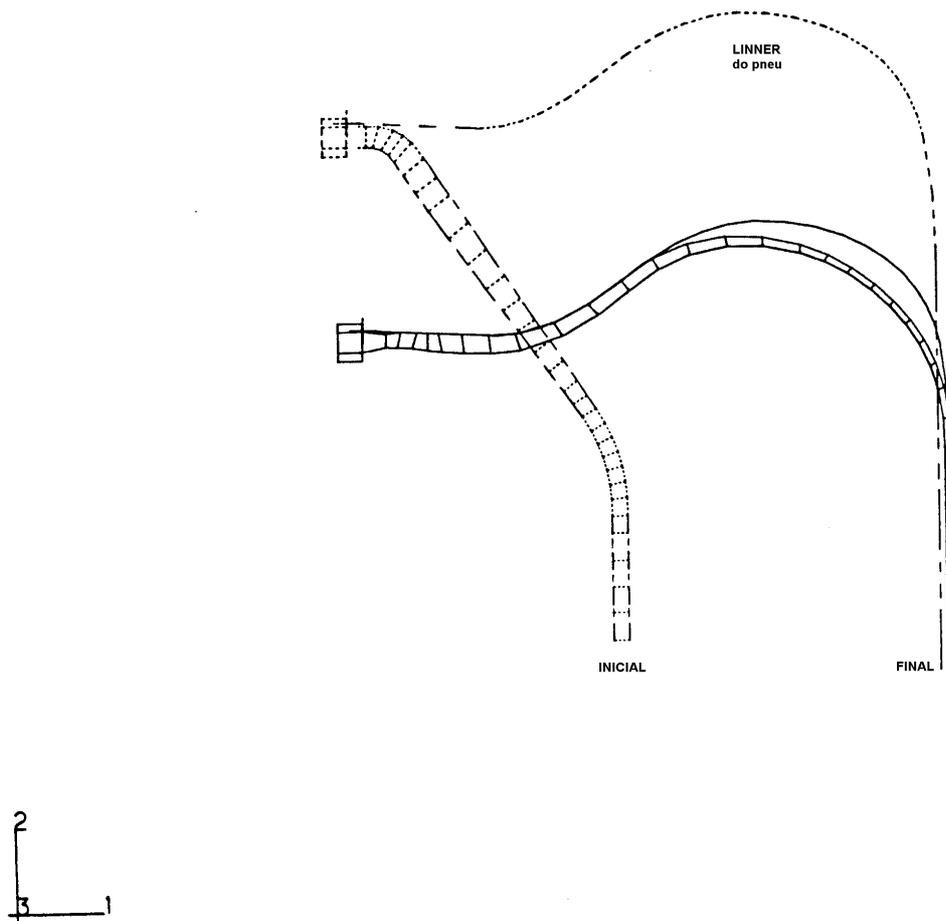


Figura 5.5.10 – Análise por MEF da variação de geometria e espessuras da CV

5.6 Resultados de uma análise completa

Tendo em conta as particularidades da análise térmica de pneus, é possível então unir o *modelo de transmissão de calor* e o *modelo para o problema termo-químico*.

Além da evolução da temperatura em função do tempo em qualquer ponto do pneu, deseja-se também as informações reométricas explicadas e definidas no Capítulo 4. Para isso o programa Abaqus permite fazer chamadas de subrotinas escritas em linguagem Fortran. A cada incremento de tempo o programa Abaqus faz chamada à subrotina, que executa os cálculos da reação termo-química, obtendo o estado de cura α e o torque S' atingidos naquele instante. Para obter-se o estado de cura de cada composto em qualquer ponto, é necessário que esta rotina contenha para cada composto, os dados reométricos obtidos com o MDR-2000, conforme Capítulo 4.

As figuras 5.6.1 a 5.6.3 abaixo, obtidas através do pós-processador do Abaqus, mostram os mapas de temperatura, estado de cura α e torque obtidos a partir da análise de vulcanização de um pneu para automóveis de medida 205/60R15. Os mapas se referem a dois instantes do ciclo de vulcanização, mais precisamente aos 3 minutos e quarenta e cinco segundos do início da vulcanização, instante (a), e aos 12 minutos e 45 segundos, final de cura deste pneu no vulcanizador, instante (b).

Pelo gráfico 5.6.1 das temperaturas se observa que no instante (a) ainda existe uma grande região em baixa temperatura para a vulcanização, ou seja próxima de 115°C. Após 12min:45s do início, observa-se uma homogeneização da temperatura numa faixa entre 170°C e 185°C, mais adequada para a vulcanização.

O gráfico 5.6.2 do estado de cura, mostra que aos 3min:45s a maior parte do pneu ainda não iniciou a vulcanização, permanecendo em $\alpha=0$ (região em cor azul). Porém no instante (b) o pneu atinge valores acima de $\alpha=0,80$ sendo que algumas regiões o composto já superou os 100%, o que como dito anteriormente, deve ser evitado.

O gráfico 5.6.3 do torque S' , mostra no instante (a) valores muito baixos de torque, próximos a zero. Isso porque aos 3min:45s grande parte dos compostos ainda permanece na fase de indução, com baixa viscosidade. Porém, no instante (b), tendo os compostos atingido níveis de cura superiores a 80%, conforme o gráfico 5.6.2, igualmente o nível de torque S' se eleva, passando a indicar este gráfico quais são os compostos mais rígidos. Exemplificando, embora a região do talão e da banda de

rodagem estejam em níveis de cura semelhantes, entre 0,80 e 1,00, cor alaranjada na figura 5.6.2 (b), fica nítido pela análise do gráfico 5.6.3 (b) a maior rigidez do talão através da zona de cor vermelha, indicando valores de torque S' na faixa de 50 dN.m, enquanto na banda de rodagem o torque S' está na faixa de 20 dN.m, zona de cor verde.

Como observação, o retângulo em branco que aparece na região do talão, nas figuras 5.6.2 e 5.6.3 refere-se à área do componente friso, que por ser metálico não sofre vulcanização e conseqüentemente não tem significado valores de estado de cura e de torque para esse componente.

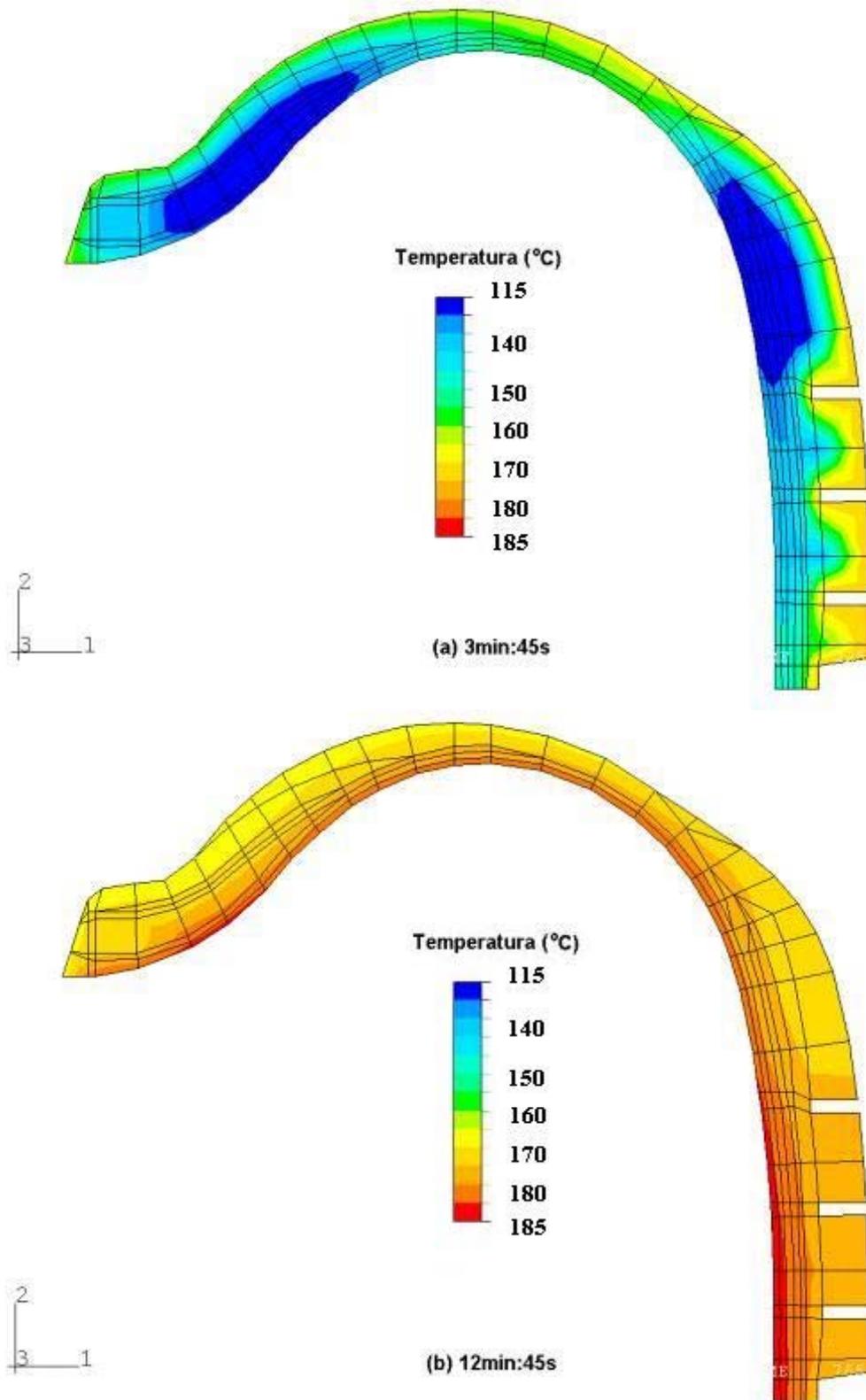


Figura 5.6.1 – distribuição de temperaturas aos (a) 3min:45s e aos (b) 12min:45s

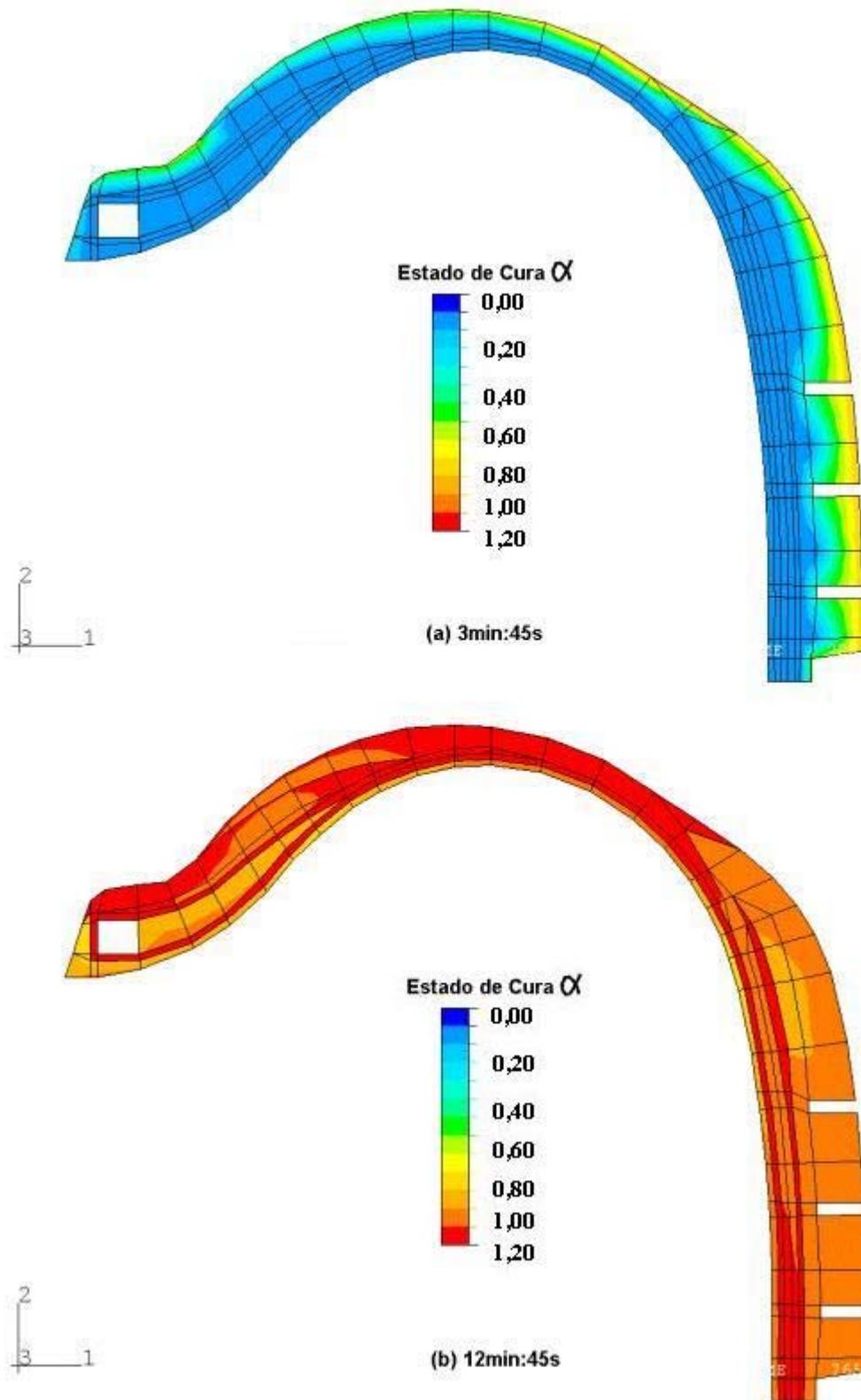


Figura 5.6.2 – distribuição do estado de cura aos (a) 3min:45s e aos (b) 12min:45s

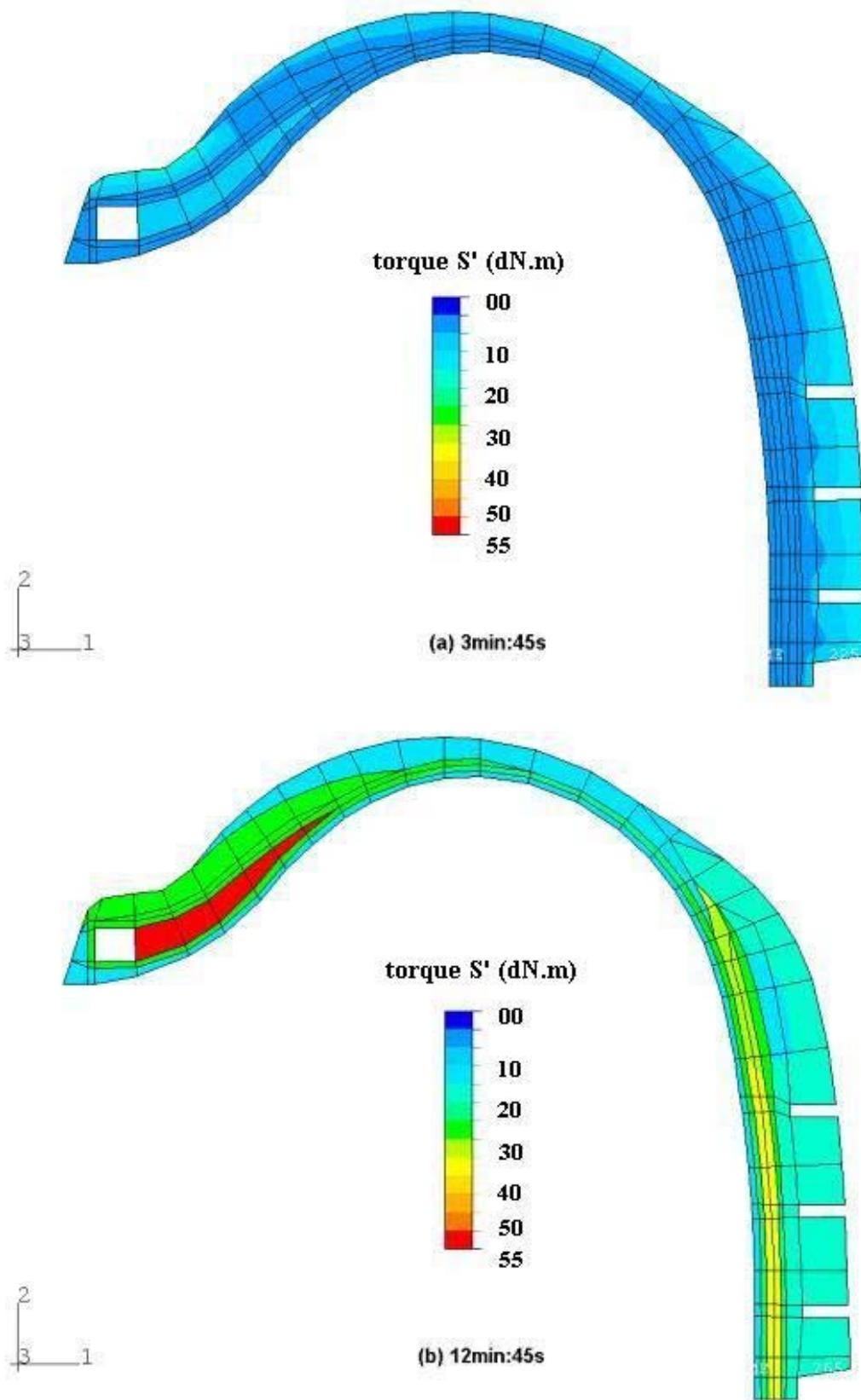


Figura 5.6.3 – distribuição do torque aos (a) 3min:45s e aos (b) 12min:45s

5.7 Validação experimental

Curvas de temperatura x tempo obtidas com o uso de termopares foram utilizadas para a validação do modelo térmico. As figuras 5.7.1 e 5.7.2, obtidas através do pós-processador do Abaqus, mostram a comparação entre o resultado da análise por M.E.F. (linha contínua) e valores de temperatura obtidos por termopares (linhas tracejadas) em quatro pontos distintos do pneu para automóveis 205/60R15, que são os dois talões (BEAD) e as extremidades de cintura (BELT). Convém lembrar que na análise por MEF, devido à simetria do modelo, as temperaturas calculadas para o talão esquerdo e direito são iguais, bem como para as cinturas no lado esquerdo e direito.

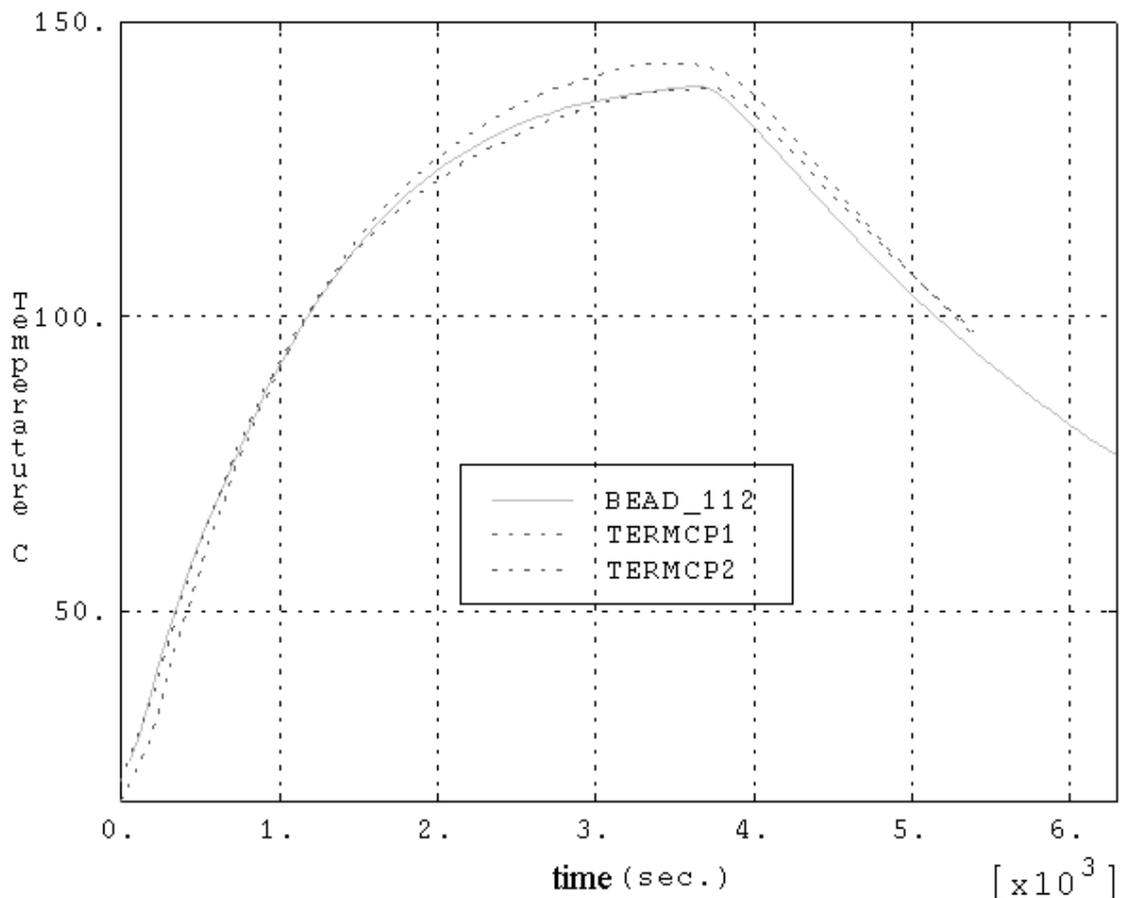


Figura 5.7.1 –comparação de temperaturas medidas por termopares e calculadas para região do talão. (BEAD = talões por MEF; TERMCP1 = termopar do talão do lado esquerdo; TERMCP2 = termopar do talão do lado direito).

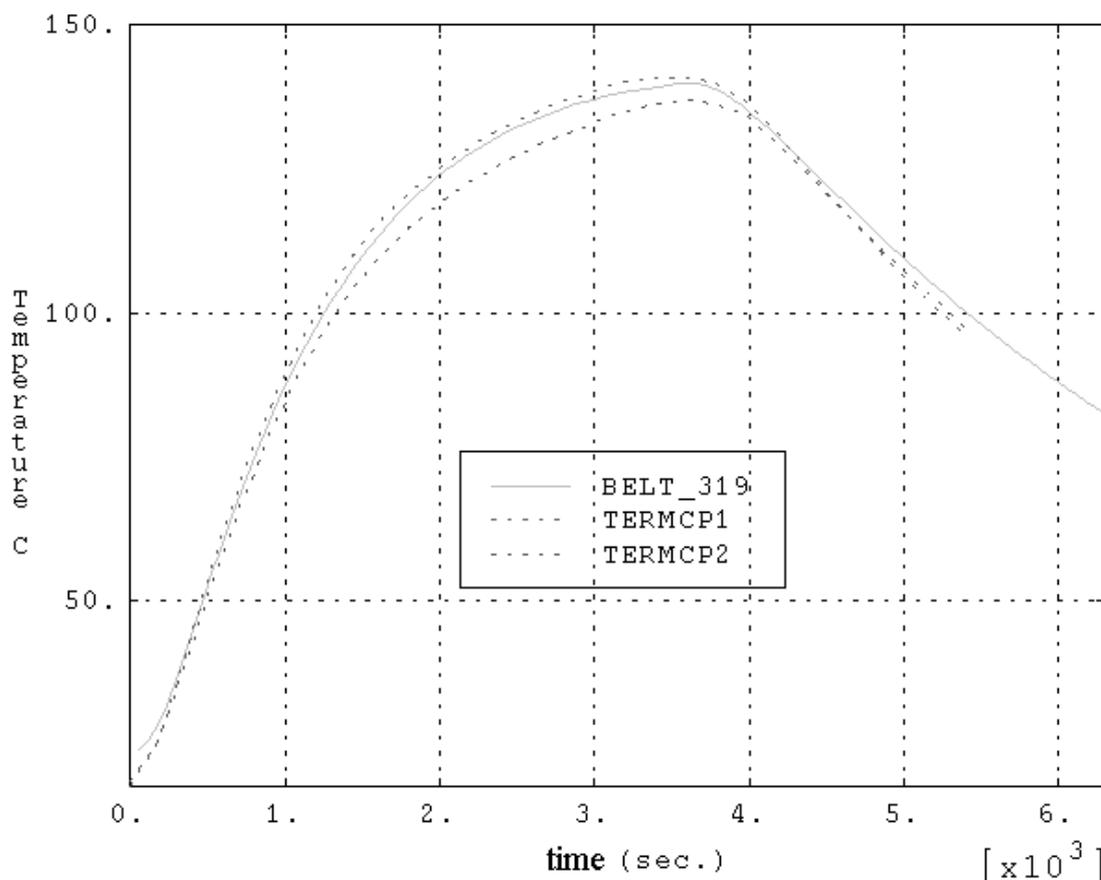


Figura 5.7.2 – comparação de temperaturas medidas por termopares e calculadas para região das cinturas. (BELT=cinturas por MEF; TERMCP1 = termopar da cintura, lado esquerdo; TERMCP2 = termopar da cintura, lado direito).

Apesar das visíveis diferenças que em alguns momentos podem ser de até 5°C, cabe aqui lembrar que: *primeiro*, o posicionamento dos termopares é de precisão limitada uma vez que é colocado no pneu antes da vulcanização e nesta, a conformação provoca movimentação da borracha e por conseguinte dos termopares; *segundo*, como já mencionado anteriormente, devido a problemas de processo (condensação de vapor nas partes inferiores da CV e na superfície superior do molde) o pneu recebe quantidades de calor ligeiramente diferentes provenientes do conjunto inferior e do conjunto superior. Portanto as curvas obtidas com termopares apresentam diferenças entre elas e em relação ao cálculo, como visto nas duas figuras acima.

Contudo, o fato das curvas calculadas via MEF se localizarem entre as curvas dos termopares, é um bom indicativo de que os valores calculados são precisos, uma vez que o cálculo teórico não prevê as diferenças de processo, e calcula portanto segundo um processo ideal, sem tais variações. Sobre este tema em 1991 o trabalho de Costa e

Fernandez⁽²¹⁾ já apresentava os excelentes resultados de comparações entre análises por MEF e valores experimentais.

6. CONCLUSÕES

O dimensionamento do tempo necessário para a vulcanização da borracha é de capital importância para a indústria de pneus. Um ciclo de cura demasiadamente curto não permite à borracha atingir as suas propriedades físicas e químicas ideais para o uso normal no pneu, prejudicando qualitativamente o produto. Por outro lado, um ciclo de cura demasiadamente longo significa desperdício de energia, redução da capacidade produtiva, aumento de custo de produção e queda das propriedades da borracha e por conseguinte do pneu.

Mostrou-se neste trabalho que a vulcanização de pneus depende basicamente de dois fenômenos que acontecem em paralelo: da *reação termo-química* entre o enxofre e as cadeias poliméricas, que promove a cura da borracha; e da *transmissão de calor* entre os fluidos de aquecimento e o conjunto molde-pneu-câmara de vulcanização, e que proporciona a energia necessária para que a reação termo-química aconteça. O estudo destes fenômenos passa por áreas da engenharia como a reologia, transmissão de calor e método dos elementos finitos.

Para o estudo da *reação termo-química* foi proposto um modelo empírico fenomenológico, baseado no comportamento reológico dos compostos de borracha ensaiados em laboratório, em condições isotérmicas, observando-se a variação da resistência ao torque cisalhante imposto ao corpo de prova que se vulcaniza. O modelo utiliza um equacionamento sigmoidal assintótico, com uma correção para atingir a cura total. Nele as vulcanizações que acontecem em regime variável de temperatura são transformadas em vulcanização em isotérmica, numa temperatura de referência, através de equivalência de tempo na temperatura de referência, calculada com a lei de Arrhenius.

Esse modelo mostrou uma grande aderência aos resultados experimentais tanto em condições isotérmicas como em regime variável de temperatura. A validação mostrou também que o modelo sigmoidal pode ser estendido para a fase de reversão. Muito embora a fase de reversão seja indesejável, em certas áreas do pneu ela é inevitável, devendo assim ser calculada.

Já o estudo da *transmissão de calor* só é possível através de modelagem numérica como por exemplo o método das diferenças finitas MDF, ou o método dos elementos finitos MEF. Isso porque a geometria irregular do conjunto molde-pneu-

câmara de vulcanização, com diferentes materiais envolvidos (aço e alumínio para o molde e borracha para o pneu e CV) tornam o campo de variação de temperaturas tão irregular, que somente com métodos numéricos é possível o cálculo de tal campo de temperaturas.

Na aplicação do MEF ao estudo da vulcanização de pneus foi necessário levar em conta particularidades como: a anisotropia térmica devida aos materiais compósitos da estrutura do pneu (cinturas e carcaça), e a variação da condutibilidade térmica com a temperatura de vulcanização. Artifícios como a fixação de temperaturas nodais nas paredes em contato com fluidos de aquecimento, foram utilizados para se superar as dificuldades de obtenção do coeficiente de película, que varia em função da posição da parede, dos fluidos, das temperaturas, entre outras.

Observou-se a validade deste artifício, e dos demais utilizados para as particularidades do caso, quando as curvas experimentais de temperaturas no interno do pneu, obtidos através de termopares, foram comparadas às resultantes da simulação numérica. As diferenças da ordem de 5°C entre os valores experimentais e os de cálculo estão dentro do aceitável, uma vez que as imperfeições do próprio processo de produção justificam boa parte desta diferença. Mostrou-se também, através de cálculo, que diferenças de temperatura desta ordem, podem ocasionar variações no estado de cura de até 20%.

A fim de se medir a influência da densidade da malha de elementos finitos, foram criadas quatro malhas com crescente quantidades de elementos (40, 80, 156 e 493 elementos). Observou-se que para o molde metálico pouca diferença de temperatura existe entre as malhas menos e mais densas, sendo notória apenas nos minutos iniciais. Isso porque a alta condutibilidade do metal leva rapidamente a condições de regime permanente com temperaturas estratizadas. Por outro lado, nos elementos que compõem o pneu, a densidade da malha mostrou ser um fator importante para o resultado do cálculo. As malhas com poucos elementos (40 e 80) não reproduziram de forma correta os transitórios de início e fim do ciclo de vulcanização, provocando diferenças de até 15°C entre as malhas mais e menos densas. Observou-se que entre as malhas de 156 e 493 elementos a diferença de cálculo está dentro de uma faixa aceitável (2°C).

Mostrou-se também, que o acoplamento dos modelos para a *reação termo-química* e para a *transmissão de calor*, via *método dos elementos finitos*, proporciona a confecção de gráficos e mapas de temperaturas, estados de cura α e de níveis de torque,

no interno do pneu, com os quais o engenheiro da indústria de pneus pode interagir e facilmente dimensionar a duração ideal do ciclo de vulcanização dos pneus.

Por fim, vale ressaltar que o modelo apresentado vem sendo utilizado industrialmente há cerca de oito anos, e que a Pirelli Pneumatici S. p. A., Milão-Itália, fez o pedido de patente destes procedimentos junto ao Escritório de Patentes Europeu em julho de 1999⁽⁴⁵⁾.

ANEXO A - Confrontos em isotérmicas entre cálculo do modelo e valores experimentais obtidos do reômetro MDR2000.

Composto C1 a 130°C:

tempo (min)	Torque (dN.m) calculado	Torque (dN.m) experimental
2	2,77	2,50
4	2,78	2,51
6	2,79	2,63
8	2,83	3,04
10	3,28	3,94
12	5,65	5,50
14	8,31	7,58
16	9,97	9,73
18	11,64	11,70
20	13,29	13,24
22	14,24	14,44
24	15,48	15,33
26	15,93	15,98
28	16,72	16,44
30	16,95	16,78
32	17,18	17,03
34	17,63	17,21
36	17,63	17,35
38	17,85	17,45
40	17,93	17,53
42	17,93	17,58
44	17,93	17,63
46	17,93	17,66
48	17,93	17,70
50	17,93	17,66
52	17,93	17,63
54	17,93	17,57
56	17,93	17,53
58	17,93	17,47
60	17,93	17,44

Composto C1 a 151°C:

tempo minutos	Torque (dN.m) calculado	Torque (dN.m) experimental
2	2,59	2,23
4	7,59	9,38
6	14,19	14,13
8	16,16	15,93
10	16,64	16,61
12	16,74	16,50
14	16,53	16,39
16	16,31	16,27
18	16,07	16,05
20	15,84	15,93
22	15,62	15,71
24	15,41	15,59
26	15,21	15,48
28	15,03	15,26
30	14,86	15,14
32	14,70	14,92
34	14,55	14,88
36	14,42	14,69
38	14,28	14,58
40	14,17	14,58
42	14,06	14,44
44	13,96	14,34
46	13,85	14,21
48	13,77	14,11
50	13,68	13,98
52	13,61	13,98
54	13,51	13,98
56	13,45	13,81
58	13,37	13,81
60	13,30	13,68

Composto C2 a 160°C:

tempo minutos	Torque (dN.m) calculado	Torque (dN.m) experimental
0	2,29	2,29
2	2,41	2,97
4	3,62	4,30
6	6,73	8,26
8	10,55	11,56
10	14,02	13,88
12	15,81	15,53
14	16,61	16,19
16	16,98	16,69
18	17,19	16,95
20	17,29	17,02
22	17,36	17,12
24	17,40	17,18
26	17,40	17,18
28	17,38	17,15
30	17,35	16,98
32	17,31	16,98
34	17,27	16,98
36	17,22	16,95
38	17,19	16,92
40	17,15	16,92
42	17,12	16,92
44	17,09	16,92
46	17,05	16,88
48	17,03	16,88
50	17,01	16,85
52	16,98	16,85
54	16,96	16,85
56	16,95	16,82
58	16,93	16,82
60	16,92	16,78

Composto C2 a 170°C:

tempo minutos	Torque (dN.m) calculado	Torque (dN.m) experimental
0	2,15	2,15
2	2,92	3,30
4	8,14	9,65
6	14,22	13,55
8	16,06	15,53
10	16,48	16,19
12	16,61	16,42
14	16,62	16,42
16	16,55	16,26
18	16,48	16,26
20	16,41	16,19
22	16,34	16,19
24	16,28	16,09
26	16,24	15,96
28	16,19	15,96
30	16,16	15,93
32	16,14	15,89
34	16,11	15,86
36	16,09	15,86
38	16,07	15,86
40	16,06	15,86
42	16,05	15,86
44	16,03	15,86
46	16,02	15,86
48	16,01	15,86
50	16,00	15,79
52	16,00	15,79
54	15,99	15,79
56	15,98	15,79
58	15,98	15,79
60	15,98	15,79

ANEXO B - Confrontos em regime variável entre cálculo do modelo e valores experimentais obtidos do reômetro MDR2000.

Composto C1 com CURVA_LN (liner)

tempo (min)	Temperatura (°C)	Torque (dN.m) calculado	Torque (dN.m) experimental
0	40	3,16	10,24
3	87	2,95	3,30
6	101	2,80	2,74
9	110	2,71	2,64
12	127	2,53	2,51
15	136	2,55	2,51
18	141	4,41	3,96
21	143	10,88	9,91
24	144	15,31	14,21
27	145	16,59	15,53
30	146	16,92	16,19
33	145	16,93	16,45
36	145	16,71	16,32
39	146	16,46	16,09
42	146	16,20	15,86
45	146	15,96	15,63
48	146	15,73	15,53
51	146	15,51	15,36
54	146	15,31	15,20
57	146	15,12	15,10
60	145	14,95	15,10

Composto C1 com CURVA_BR (Banda de Rodagem)

tempo (min)	Temperatura (°C)	Torque (dN.m) calculado	Torque (dN.m) experimental
0	40	3,62	13,05
3	50	3,36	8,26
6	67	3,16	3,96
9	81	3,02	3,47
12	93	2,89	2,97
15	104	2,77	2,84
18	112	2,69	2,64
21	118	2,62	2,64
24	123	2,59	2,64
27	127	2,69	2,64
30	130	3,36	2,91
33	132	5,54	5,82
36	134	9,37	9,25
39	136	13,09	12,23
42	138	15,41	14,04
45	139	16,51	15,36
48	140	16,96	16,12
51	141	17,13	16,22
54	141	17,18	16,22
57	142	17,03	16,16
60	142	16,84	15,93
63	142	16,63	15,92
66	141	16,45	15,71

Composto C2 com CURVA_LN (liner)

tempo (min)	Temperatura (°C)	Torque (dN.m) calculado	Torque (dN.m) experimental
0	40	3,73	8,92
3	87	3,49	4,30
6	101	3,27	3,50
9	110	3,12	3,30
12	127	2,84	2,97
15	136	2,70	2,97
18	141	2,69	2,97
21	143	3,02	3,24
24	144	3,97	3,90
27	145	5,75	6,28
30	146	8,26	8,76
33	145	10,88	10,90
36	145	13,05	12,79
39	146	14,75	13,71
42	146	15,97	14,87
45	146	16,77	15,53
48	146	17,30	16,29
51	146	17,65	16,65
54	146	17,89	16,95
57	146	18,06	17,18
60	145	18,26	17,28

Composto C2 com CURVA_BR (Banda de Rodagem)

tempo (min)	Temperatura (°C)	Torque (dN.m) calculado	Torque (dN.m) experimental
0	40	4,43	12,56
3	50	4,10	8,59
6	67	3,82	6,28
9	81	3,59	4,96
12	93	3,39	3,96
15	104	3,21	3,54
18	112	3,08	3,37
21	118	2,98	3,30
24	123	2,90	3,14
27	127	2,85	3,14
30	130	2,83	3,14
33	132	2,88	3,30
36	134	3,04	3,30
39	136	3,41	3,30
42	138	4,14	3,96
45	139	5,33	5,29
48	140	6,97	7,07
51	141	8,90	9,25
54	141	10,88	10,57
57	142	12,62	12,23
60	142	14,17	13,55
63	142	15,33	14,31
66	141	16,24	15,20

**ANEXO C - Arquivo de dados de entrada para programa Abaqus.
Malha com 40 elementos**

```

*****
** CASO40EL.INP
*HEADING
  PNEU 295/80R22.5 Truck - Transmissao de Calor -
MOLDE+PNEU+CV
** Malha com 40 elementos
*****
*PREPRINT,MODEL=NO,ECHO=NO
*NODE,INPUT=CASO40EL.NOD,NSET=NTOTAL
*ELEMENT,TYPE=DCAX4,INPUT=CASO40EL.ELE,elset=ETOTAL
*ELSET,ELSET=PNEU
  01, 02, 05, 06, 09, 10, 13, 14, 18, 22, 23, 27, 28,
*NSET,NSET=PNEU,ELSET=PNEU
*SOLID SECTION,ELSET=PNEU      ,MATERIAL=ELASTOM
**
*ELSET,ELSET=CV
37, 38, 39, 40, 17, 21, 26, 31, 35
*NSET,NSET=CV,ELSET=CV
*SOLID SECTION,ELSET=CV      ,MATERIAL=ELASTOM
**
*ELSET,ELSET=ALUMINIO
  03, 07, 11
*SOLID SECTION,ELSET=ALUMINIO,MATERIAL=ALUMINIO
**
*ELSET,ELSET=ACO
  04, 08, 12, 15, 16, 19, 20, 24, 25, 29, 30, 33, 34, 32, 36
*SOLID SECTION,ELSET=ACO      ,MATERIAL=ACO
*****
***** tabela de materiais *****
*****
**TOP OF MATERIAL TABLE
*****
*MATERIAL,NAME=ELASTOM
*CONDUCTIVITY
0.1950 , 10.
0.1400 , 160.
*SPECIFIC HEAT
0.1000E+01
*DENSITY
0.1000E+01
*****
*MATERIAL,NAME=ACO
*CONDUCTIVITY
13.70, 10.
12.59, 160.

```

```

*SPECIFIC HEAT
0.1000E+01
*DENSITY
0.1000E+01
*****
*MATERIAL,NAME=ALUMINIO
*CONDUCTIVITY
  70.0 , 20.
  100.0, 200.
*SPECIFIC HEAT
0.1000E+01
*DENSITY
0.1000E+01
*****
**BOTTOM OF MATERIAL TABLE *****
*****
***  CONJUNTO DE ELEMENTOS P/ OUTPUT
*****
***  MOLDE -- COMPOSTO DE ACO + ALUMINIO
*****
*ELSET,ELSET=MOLDE
  ACO,ALUMINIO
*NSET,NSET=MOLDE,ELSET=MOLDE
**
**  CONJUNTO DE NODE SETS DE FRONTEIRAS (BOUNDARIES)
*NSET,NSET=CV_NOD
  49, 50,51,52,21,26,31,37,43,47
*NSET,NSET=MOLD_NOD
  5,10,15,20,25,30,36,42
*NSET,NSET=TIREI_NOD
  1,6,11,16,22,27,32,38
*NSET,NSET=TIREO_NOD
  3,8,13,18,23,28,34,40,38
*****
***  CONDICOES INICIAIS
*****
*INITIAL CONDITIONS,TYPE=TEMPERATURE
MOLDE    ,120.0
PNEU     , 24.0
CV       , 70.0
*****
***  HISTORICO TERMICO - INICIO DOS STEPS
*****
*RESTART,WRITE,FREQ=9999
*PREPRINT,ECHO=NO,HISTORY=NO,MODEL=NO
*****
***  STEP 1 - VAPOR INTERNO (5 minutos)
*STEP,INC=1000
*HEAT TRANSFER,END=PERIOD
  20.,300.    , ,20.

```

```

*BOUNDARY
CV_NOD      ,11,11, 180.
*NODE FILE,FREQ=3,NSET=NTOTAL
NT
*EL FILE,FREQ=3,ELSET=PNEU
SDV
*PRINT
*EL PRINT,FREQ=999,ELSET=PNEU
SDV
*NODE PRINT,FREQ=999,NSET=NTOTAL
NT
*END STEP
*****
***   STEP 2 - VAPOR INTERNO & VAPOR EXTERNO (+43 minutos)
*STEP,INC=1000
*HEAT TRANSFER,END=PERIOD
  20.,2580.    , ,30
*BOUNDARY,OP=NEW
CV_NOD      ,11,11, 180.
MOLD_NOD    ,11,11, 140.
*NODE FILE,FREQ=3,NSET=NTOTAL
NT
*EL FILE,FREQ=3,ELSET=PNEU
SDV
*PRINT
*EL PRINT,FREQ=999,ELSET=PNEU
SDV
*NODE PRINT,FREQ=999,NSET=NTOTAL
NT
*END STEP
*****
**  STEP 3 - RESFRIAMENTO ATMOSFERICO (40 minutos)
*STEP,INC=1000
*HEAT TRANSFER,END=PERIOD
  30.,2400.    , ,60
*MODEL CHANGE,REMOVE
  CV,MOLDE
*BOUNDARY,OP=NEW
  TIREI_NOD   ,11,11, 80.
  TIREO_NOD   ,11,11, 40
*NODE FILE, FREQ=2,NSET=NTOTAL
  NT
*EL FILE,FREQ=2,ELSET=PNEU
  SDV
*PRINT
*EL PRINT,FREQ=999,ELSET=PNEU
  SDV
*NODE PRINT,FREQ=999,NSET=NTOTAL
  NT
*END STEP

```

ANEXO D - Arquivo de elementos de entrada para programa
Abaqus Malha com 40 elementos

```

*****
** CASO40EL.ELE
** HEADING
** PNEU 295/80R22.5 Truck - Transmissao de Calor -
MOLDE+PNEU+CV
** Malha com 40 elementos
*****
**elem   no 1    no 2    no 3    no 4
    1,     6,     1,     2,     7,
    2,     7,     2,     3,     8,
    3,     8,     3,     4,     9,
    4,     9,     4,     5,    10,
    5,    11,     6,     7,    12,
    6,    12,     7,     8,    13,
    7,    13,     8,     9,    14,
    8,    14,     9,    10,    15,
    9,    16,    11,    12,    17,
   10,    17,    12,    13,    18,
   11,    18,    13,    14,    19,
   12,    19,    14,    15,    20,
   13,    22,    16,    17,    22,
   14,    22,    17,    18,    23,
   15,    23,    18,    19,    24,
   16,    24,    19,    20,    25,
   17,    26,    21,    22,    27,
   18,    27,    22,    23,    28,
   19,    28,    23,    24,    29,
   20,    29,    24,    25,    30,
   21,    31,    26,    27,    32,
   22,    32,    27,    27,    33,
   23,    33,    27,    28,    34,
   24,    34,    28,    29,    35,
   25,    35,    29,    30,    36,
   26,    37,    31,    32,    38,
   27,    38,    32,    33,    39,
   28,    39,    33,    34,    40,
   29,    40,    34,    35,    41,
   30,    41,    35,    36,    42,
   31,    43,    37,    38,    44,
   32,    44,    38,    39,    45,
   33,    45,    39,    40,    41,
   34,    46,    45,    41,    42,
   35,    47,    43,    44,    48,
   36,    48,    44,    45,    46,
   37,    50,    49,     1,     6,
   38,    51,    50,     6,    11,

```

39,	52,	51,	11,	16,
40,	21,	52,	16,	22,

**ANEXO E - Arquivo de coordenadas de nós de entrada para
programa Abaqus. Malha com 40 elementos**

```

*****
** CASO40EL.NOD
** HEADING
** PNEU 295/80R22.5 Truck - Transmissao de Calor -
MOLDE+PNEU+CV
** Malha com 40 elementos
*****
**  no      Y      X
   1, 490.5   ,   0.0
   2, 504.00  ,   0.0
   3, 526.00  ,   0.0
   4, 576.00  ,   0.0
   5, 755.00  ,   0.0
   6, 488.53  ,  45.8
   7, 501.40  ,  47.2
   8, 523.60  ,  49.6
   9, 576.00  ,  53.0
  10, 755.00  ,  64.1
  11, 480.30  ,  89.8
  12, 495.90  ,  94.0
  13, 517.00  , 112.5
  14, 576.00  , 138.0
  15, 755.00  , 250.0
  16, 459.90  , 123.23
  17, 465.80  , 128.0
  18, 470.70  , 131.8
  19, 486.40  , 176.5
  20, 512.30  , 250.0
  21, 416.4   , 137.3
  22, 416.86  , 145.83
  23, 419.20  , 154.5
  24, 420.00  , 179.4
  25, 422.30  , 250.0
  26, 364.60  , 123.6
  27, 363.70  , 132.46
  28, 359.00  , 152.8
  29, 356.60  , 178.0
  30, 349.60  , 250.0
  31, 330.30  , 100.0
  32, 329.30  , 109.01
  33, 319.8   , 127.
  34, 311.00  , 139.1
  35, 303.00  , 175.0
  36, 286.50  , 250.0
  37, 268.90  ,  87.6
  38, 273.30  ,  96.2

```

39,	281.60	,	110.5
40,	285.70	,	120.2
41,	258.10	,	173.0
42,	217.90	,	250.0
43,	233.00	,	89.0
44,	232.40	,	98.0
45,	242.00	,	135.0
46,	217.90	,	171.7
47,	217.90	,	87.4
48,	217.90	,	98.0
49,	482.71	,	0.0
50,	480.60	,	45.5
51,	472.60	,	87.3
52,	453.50	,	118.0

**ANEXO F - Tabela de Temperaturas x tempo no nó A,
calculadas pelo Programa Abaqus.**

tempo(min)	40 elem. Temperatura (°C)	80 elem. Temperatura (°C)	156 elem. Temperatura (°C)	493 elem. Temperatura (°C)
1	109,6	111	111,7	112,3
4	107,6	111	111	111,5
8	114,2	115,2	115,2	114,5
12	120,2	121,2	121,1	119,5
16	124,8	125,9	125,7	124
20	128,3	129,4	129,3	127,6
24	131	132,1	131,9	130,4
28	133,1	134,1	133,9	132,7
32	134,7	135,6	135,5	134,4
36	136	136,7	136,6	135,7
40	136,9	137,5	137,5	136,7
44	137,7	138,2	138,2	137,6
48	138,3	138,7	138,7	138,2
52	138,3	138,7	138,7	138,2
56	138,3	138,7	138,7	138,2
60	138,3	138,7	138,7	138,2
64	138,3	138,7	138,7	138,2
68	138,3	138,7	138,7	138,2
72	138,3	138,7	138,7	138,2
76	138,3	138,7	138,7	138,2
80	138,3	138,7	138,7	138,2
84	138,3	138,7	138,7	138,2
88	138,3	138,7	138,7	138,2

**ANEXO G - Tabela de Temperaturas x tempo no nó B,
calculadas pelo Programa Abaqus.**

tempo(min)	40 elem. Temperatura (°C)	80 elem. Temperatura (°C)	156 elem. Temperatura (°C)	493 elem. Temperatura (°C)
1	27,82	25,45	25,23	24,53
4	40,19	34,69	34,51	32,16
8	54,84	49,72	50,24	48,58
12	67,89	64,15	65,29	64,65
16	79,37	76,99	78,65	78,67
20	89,4	88,16	90,22	90,64
24	98,14	97,81	100,1	100,8
28	105,7	106,1	108,6	109,4
32	112,3	113,3	115,8	116,6
36	118,1	119,4	121,9	122,7
40	123,1	124,7	127,1	127,8
44	127,4	129,2	131,5	132,1
48	131,1	133,1	135,2	135,8
52	114,6	123,6	125,7	130,2
56	102,8	110,7	111,2	114,6
60	93,88	99,55	98,51	99,71
64	87,01	90,61	88,43	88,13
68	81,61	83,65	80,72	79,66
72	77,35	78,28	74,93	73,63
76	73,97	74,16	70,64	69,35
80	71,29	71	67,48	66,33
84	69,16	68,58	65,16	64,19
88	67,46	66,73	63,47	62,67

**ANEXO H - Tabela de Temperaturas x tempo no nó C,
calculadas pelo Programa Abaqus.**

tempo(min)	40 elem.	80 elem.	156 elem.	493 elem.
	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)
1	27,15	25,8	25,22	24,5
4	39,61	38,25	35,96	33,42
8	55,86	57	53,9	51,14
12	71,12	73,99	70,62	69,1
16	84,7	88,71	85,3	85,21
20	96,41	101	97,77	98,67
24	106,3	111,2	108,2	109,6
28	114,7	119,5	116,8	118,4
32	121,6	126,2	123,8	125,5
36	127,4	131,7	129,6	131,1
40	132,2	136,2	134,3	135,6
44	136,2	139,8	138,2	139,3
48	139,5	142,8	141,3	142,2
52	115,6	121,3	128,8	130,7
56	98,71	98,96	110	110,4
60	86,67	84,15	94,53	93,79
64	78,04	74,66	83,14	81,75
68	71,78	68,51	75,09	73,37
72	67,19	64,43	69,49	67,66
76	63,78	61,65	65,6	63,84
80	61,22	59,72	62,93	61,3
84	59,27	58,34	61,08	59,62
88	57,78	57,33	59,81	58,52

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Sperling, L. H. Introduction to Physical Polymer Science, Nova York, John Wiley & Sons, Inc. 2^a ed. 1992
- (2) Grande Enciclopédia Delta Larrousse. Rio de Janeiro, 1972.
- (3) Hills, D. A. Heat Transfer and Vulcanisation of Rubber, Londres, Applied Science Publishers Ltd. 1971.
- (4) Richards, Y da P., Borracha Natural – Compêndio Pirelli de Tecnologia, 1997.
- (5) Doyle, L. E., Manufacturing Processes and Materials for Engineers. Prentice-Hall, Inc, Nova Jersey.
- (6) Barnes, H.A.; Hutton, J.F.; Walters, K. An Introduction to Rheology. Elsevier Science Publishers – Amsterdam. 1993.
- (7) Norma ASTM 5289-95 do Annual Book of ASTM Standards Section 9 Rubber, 1996.
- (8) Coran, A. Y. The art of Sulfur Vulcanization. Chemtech, Fevereiro 1983.
- (9) Bhowmick, A. K.; Hall, M. M.; Benarey, H. A. Rubber Products Manufacturing Technology, Marcel Dekker, Inc. 1994.
- (10) de Almeida, A. R. Introdução ao Estudo de Ligações Cruzadas. Relatório Técnico 338 da Pirelli Pneus S.A., 1990.
- (11) Toth, W. J., Chang J. P. e Zanichelli C.; Finite Element Evaluation of the State of Cure in a Tire. Tire Science & Technology, TSTCA, Vol.19 n° 4, Out-Dez 1991.
- (12) Isayev, A. I. e Deng, J. S.; Nonisothermal Vulcanization of Rubber Compounds. Rubber Chemistry and Technology, vol.61, N° 2, 1988.
- (13) Levenspiel, O.– Engenharia das Reações Químicas - Ed. Edgar Blücher Ltda, São Paulo,1974.
- (14) Rimondi, G., Toth, J. W., Kounavis, J. Predictive Model for Reversion-type Cures. Tire Science & Technology, TSTCA, Vol.24 n° 1, Jan-Mar 1996.
- (15) Kreith, F. Princípios da Transmissão de Calor. Ed. Edgar Blücher Ltda. São Paulo, 1977.
- (16) Maliska, C.R. – Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional - LTC Editora. Rio de Janeiro. 1995
- (17) Patankar, S. V., Numerical Heat Transfer and Fluid Flow. HPC. 1980.

- (18) Bathe, K-J., Finite Element Procedures in Engineering Analysis. Prentice-Hall, Inc. New Jersey. 1982.
- (19) Buchanan. G. R., Finite Element Analysis. McGraw-Hill. 1995.
- (20) Abaqus Theory Manual, versão 5.7. Hibbitt, Karlsson & Sorensen, Inc. 1997.
- (21) Costa, A. L. A. e Fernandez, C. R., Simulazione della Vulcanizzazione di un Pneumatico com Elementi Finiti. Relatório Técnico Pirelli Pneus S.A. 1991.
- (22) Holland D., Curing by Computing. Periódico: Materials World, pg 269 a 271. Maio 1998.
- (23) Rubin, Y., Waucquez, C., Polyflow S.A., Go with the Flow. Periódico: Tire Technology International, pg. 40 a 45. Março 2000.
- (24) Zanichelli, C. Applicazione del Calcolo con Elementi Finiti alla Vulcanizzazione de Pneumatici. Relatório Tecnico Pirelli 147 de 31 maio de 1991.
- (25) Gehman,S.D, Maxey,F.S, Ogilby,S.R., Vulcameter Determination of Best Cure. Rubber Chemistry and Technology. 1965.
- (26) Shyu, G.D., Chan, T.W., Isayev, A.I., Reduced Time Approach to Curing Kinetics, Part II: Master Curve from Nonisothermal Data. Rubber Chemistry and Technology, vol 67. 1994.
- (27) Rao, S.S., The Finite Element Method in Engineering. Pergamon Press, 1989.
- (28) Prentice, G.A. e Williams, M.C., Numerical Evaluation Of The State of Cure In A Vulcanizing Rubber Article. Rubber Chemistry and Technology, vol. 53 n.5, Nov-Dic. 1980.
- (29) Schlanger, H.P., A One Dimensional Numerical Model Of Heat Transfer In The Process Of Tire Vulcanization. Rubber Chemistry and Technology, vol. 56 n.2, May-Jun. 1983.
- (30) Zienkiewicz, O.C., The Finite Element Method. McGraw-Hill Book Co. Limited, 3^a edição. Londres – 1979.
- (31) Cook, R.D., Concepts and Applications of Finite Element Analysis. John Wiley & Sons. 2^a edição – 1981.
- (32) Kennedy, R.H. e McMinn, M.S., Tire Temperature Prediction During Post-cure Inflation. Tire Science & Technology, TSTCA, Vol.28 n° 4, Out-Dez. 2000.
- (33) Dealy, J.M., Rheometers for Molten Plastics. Van Nostrand Reinhold Co. Nova York, 1982.

- (34) Sezna, J. A. e Pawlowski, H.A., New Test Results From Rotorless Curemeters. Apresentado no encontro da American Chemical Society – Rubber Division, em Detroit, Mi, EUA, 17 a 20 de outubro de 1989.
- (35) DiMauro, P.J., deRudder J. e Etienne, J.P., New Technology Available in Rheometer and Mooney Testing. Apresentado no American Chemical Society – Rubber Division, na Cidade do Mexico, 9 a 12 de maio de 1989.
- (36) Silva, R. B., Manual de Termodinâmica e Transmissão de Calor. EPUSP. São Paulo, 1972.
- (37) Dubbel, H., Manual del Constructor de Máquinas. Editorial Labor, S.A. Barcelona, 1975.
- (38) Pinheiro, E. G. e Costa A. L. de A., Abaqus Aplicado En El Analisis De Neumaticos Pirelli. Primeira Reunião Latino-Americano de Usuários Abaqus. Buenos Aires, Agosto 1999.
- (39) Costa, A. L. de A., Estudo de Desgaste de Pneus de Caminhões e Ônibus Utilizando-se o Método dos Elementos Finitos. Dissertação de Mestrado apresentada à EPUSP. São Paulo, 2000.
- (40) História dos Grandes Inventos. Ed. Seleções do Readerr's Digest. Portugal, 1983.
- (41) World Tyre Report. Do periódico European Rubber Journal. Dezembro de 1988.
- (42) Morrison, R. T. e Boyd, R. N., Química Orgânica, 4^a ed., Fundação C. Gulbenkian, Lisboa, 1972.
- (43) Bandrup, J. e Immergut, E. H., Polymer Handbook, 3^a ed., John Wiley & Sons Inc., E.U.A., 1989.
- (44) Perepechko, I., Low-Temperature Properties of Polymers. Publicações MIR. Moscou, 1980.
- (45) Pirelli Pneumatici S. p. A. Mancosu, F.; Daminelli, G.; Pinheiro, E. G. Method for Vulcanizing a Tyre by Predetermining Its Degree of Vulcanization. Patente nº 00202285.3-2307, Prioridade: EP 99830447 de 14/07/1999.
- (46) Heinisch, K. F., Dictionary of Rubber. Applied Science Publishers Ltd. Essex, 1974.
- (47) Murayama, T., Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material. Nova York, 1982.