

**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Bruno Manuel Ribeiro Alves A41596

## **Relatório de Projecto Individual de Licenciatura em Química – Ramo de Matérias Plásticas**

### **« Optimização de Propriedades de Aglomerados de Borracha »**

**Trabalho Efectuado na Recauchutagem Nortenha SA sob a  
Orientação de :**

Engº Paulo Silva Campos

Professora Doutora Maria Clara Dantes Cramez

**Julho, 2008**

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar queria agradecer à empresa Rechauchutagem Nortenha SA por me ter acolhido no desenvolvimento do meu estudo. Aos meus orientadores, Professora Doutora Clara Cramez agradeço pela atenção e empenho e ao Eng<sup>o</sup> Paulo Silva Campos quero agradecer pela compreensão que teve para comigo. Esteve também presente nas situações mais difíceis.

Ao meu amigo Carlos Jorge Morais, quero agradecer por me ter ajudado a encontrar a esfera em aço que eu necessitava.

Em ultimo lugar quero agradecer aos meus pais e à minha irmã por tudo o que me deram porque se não fossem eles isto não era possível.

# 1 CONTEÚDO

2	Fundamentos Teóricos .....	- 1 -
2.1	Produção de Pavimento Anti - Choque .....	- 1 -
2.2	Reagentes .....	- 2 -
2.2.1	Elastómeros para a Construção de Pneus (Adaptado de [1]) .....	- 2 -
2.2.2	Granulado de borracha .....	- 3 -
2.2.3	MDI .....	- 4 -
2.2.4	Água (Adaptado de [ ] ) .....	- 5 -
2.2.5	Desmoldante Sarcosil (Adaptado de [ ] ).....	- 5 -
2.3	Processo de Aglomeração .....	- 5 -
2.3.1	Adesivo à base de ureia.....	- 5 -
2.4	Modelos de Adesão (Adaptado de [7]) .....	- 8 -
2.5	Definição das Condições Experimentais.....	- 8 -
3	Descrição do Trabalho Experimental .....	- 10 -
3.1	Produção de provetes para ensaio.....	- 10 -
3.1.1	Produção dos aglomerados de borracha.....	- 11 -
3.1.2	Produção dos provetes de tracção.....	- 12 -
3.2	Caracterização dos aglomerados de borracha .....	- 13 -
3.2.1	Ensaio de resiliência.....	- 13 -
3.2.2	Ensaio de dureza.....	- 14 -
3.2.3	Ensaio de tracção.....	- 14 -
4	Apresentação de Resultados .....	- 16 -
4.1	Ensaio de Resiliência.....	- 16 -
4.2	Ensaio de Dureza.....	- 17 -
4.3	Ensaio de Tracção .....	- 19 -
4.4	Resumo dos Resultados.....	- 22 -
5	Interpretação de Resultados .....	- 23 -
5.1	Granulado da Biosafe .....	- 23 -
5.1.1	Efeito dos vários factores na resiliência .....	- 23 -
5.2	Efeito dos vários factores na dureza .....	- 24 -
5.2.1	Efeito dos vários factores na deformação na rotura.....	- 26 -
5.2.2	Efeito dos vários factores na Força na Rotura.....	- 28 -
5.3	Apresentação do conjunto óptimo de factores para o granulado da Biosafe .....	- 30 -
5.3.1	Resistência à tracção .....	- 30 -
5.3.2	Dureza.....	- 30 -
5.3.3	Resiliência.....	- 30 -
5.3.4	Determinação do conjunto óptimo de factores (Ver tabela 13).....	- 31 -
5.4	Granulado da Recipneu .....	- 31 -
5.4.1	Efeito dos vários factores na Resiliência .....	- 31 -
5.4.2	Efeito dos vários factores na dureza .....	- 33 -
5.4.3	Efeito dos vários factores na Deformação na Rotura.....	- 35 -
5.4.4	Efeito dos vários factores na Força na Rotura.....	- 37 -
5.5	Apresentação do conjunto óptimo de factores para o granulado da Recipneu .....	- 39 -
5.5.1	Resistência à tracção .....	- 39 -
5.5.2	Dureza.....	- 39 -
5.5.3	Resiliência.....	- 39 -
5.5.4	Determinação do conjunto óptimo de factores para o granulado da Recipneu.....	- 40 -
5.6	Experiência de confirmação .....	- 40 -
5.6.1	Granulado da Biosafe .....	- 40 -
5.6.2	Granulado da Recipneu .....	- 41 -
6	Conclusão .....	- 42 -

## Resumo

No presente trabalho realizado segundo a metodologia DOE, uma ferramenta da qualidade utilizada na realização de experiências eficientes produziram-se amostras e provetes de tração no laboratório da Recauchutagem Nortenha SA.

Com a realização de ensaios de dureza e tração no laboratório da Universidade de Minho, do Departamento de Engenharia de Polímeros em Guimarães e de Resiliência em ambiente industrial pretende-se compreender o efeito das várias variáveis a estudar nas propriedades do Aglomerado de Borracha.

O Software Design of Experiments permitiu a interpretação dos resultados e a experiência de confirmação era para valores de deformação máximos, valores mínimos de dureza, valores mínimos de resiliência e de dureza (aglomerado mais macio), no entanto alguns problemas surgiram no desenvolvimento deste estudo.

Os objetivos finais deste trabalho são :

- 1) Avaliação do efeito dos vários parâmetros nas propriedades do aglomerado de borracha produzido como por exemplo a quantidade de cola, a proporção água/isocianato, o tempo de cura e a temperatura de cura ;
- 2) Determinação da formulação e das condições de produção que conduzem às propriedades ótimas do Aglomerado.

## **Apresentação do Local de Estagio**

Exercendo em nome individual desde 1960, António José da Silva Gomes funda em 1976 juntamente com a sua esposa, em sociedade, a Recauchutagem Nortenha SA. O pacto social em 1981 foi alterado com a entrada dos seus dois filhos para a sociedade da empresa, José da Silva Gomes e António Fernandes da Silva Gomes. Investimentos consideráveis como a construção de novas lojas em Penafiel e Amarante e a aquisição de equipamentos de dimensões consideráveis permitiram a recuperação da linha de recauchutagem de pneus a molde.

Em 1988 a filha dos fundadores, Maria de Lurdes da Silva Gomes, entra para a gestão da empresa e foram criadas novas filiais em Amarante e Lixa. Mais tarde a unidade industrial muda de instalações para Urrô, no concelho de Penafiel o que permitiria a partir daí a renovação da gama de pneus ligeiros, a existência de uma linha para pneus recauchutados com piso pré-vulcanizado e recauchutagem de pneus industriais de grandes dimensões. Os postos de venda foram alargados a todo o país.

Para um maior controlo do processo a empresa monta a jusante às linhas de produção de pneus recauchutados um laboratório para controlo de qualidade de borracha produzida.

A unidade de valorização energética atualmente está em funcionamento e tem licença de produção de Fevereiro de 2006.

Em 1997 e 1999 o pneu Nortenha ecológico obtém o prémio « Best of Show » no concurso de pneus recauchutados organizado anualmente nos Estados Unidos da América pelo ITRA (International Tire and Rubber Association). A Recauchutagem Nortenha foi ainda distinguida com o prémio PME excelência industria de 1997 a 1999. Atualmente o sistema AQUAL (Sistema de Gestão do Ambiente e da Qualidade) da Recauchutagem Nortenha está de acordo com o âmbito do Decreto-Lei nº 111/2001 de 6 de Abril que estabelece os princípios e as normas aplicáveis à gestão de pneus usados.

A Recauchutagem Nortenha é « produtora », « recauchutadora » e « valorizadora » de pneus por estabelecimento de um contrato com a « ValorPneu – Sociedade de Gestão de Pneus ». O sistema económico - financeiro da Recauchutagem Nortenha de 2006 permitiu ainda à empresa a atribuição de PME líder, no âmbito do programa FINCRESC.

Uma nova aposta em pavimentos anti - choque teve início em 2006, principalmente para aplicações em parques infantis. Durante a realização do projeto individual nas instalações da empresa, decorreu a instalação da maior máquina da Península Ibérica de Recauchutagem de Pneus de grandes dimensões.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 PRODUÇÃO DE PAVIMENTO ANTI - CHOQUE

A Recauchutagem Nortenha SA tenta contribuir de alguma forma para a redução de aproximadamente 4000 acidentes anuais, com crianças que brincam em parques infantis (dados do sistema europeu de vigilância de acidentes domésticos e de lazer), com o desenvolvimento de um pavimento antichoque. Para esse fim o pavimento é construído com recurso a MDI pré-polimérico transparente ou pigmentado.

O tipo de coloração depende do método de produção. Caso a especificação para o pavimento indique a necessidade de coloração a sua manufatura incluirá mistura automática e manual dos reagentes (Ver Anexo I – Fluxogramas). O pavimento Antichoque produzido com MDI transparente tem coloração preta.

Para a produção industrial do pavimento Antichoque é necessário um misturador automático Mescolatore 420, uma prensa com cura a vapor de água e um Misturador manual.



**Figura 1:** Equipamento para a produção industrial de pavimento Antichoque bicolor

O misturador automático Mescolatore 420 é constituído por uma tremonha, um cilindro e um parafuso misturador, todos eles acionados por motores independentes. O painel de controlo do misturador permite o doseamento automático pela introdução dos valores de água e de MDI no painel de controlo. O MDI é bombeado por uma bomba doseadora e a pulverização da mistura com água é segundo o princípio Venturi.

A prensa por seu lado destaca-se pelos seus recuperadores energéticos. O painel de controlo da prensa permite controlar variáveis como o tempo de cura e a temperatura de cura e permite o acionamento do tampo.

## 2.2 REAGENTES

### 2.2.1 Elastómeros para a Construção de Pneus

A borracha utilizada na construção de um pneu flui por aplicação de uma tensão e por isso mesmo é necessária a vulcanização para se assegurar a estabilidade dimensional e o cumprimento das especificações finais do pneu (Ciesielski, 1999).

Na vulcanização ocorre a reticulação das cadeias poliméricas da borracha virgem e obtêm-se as propriedades finais dos elastómeros vulcanizados (Ciesielski, 1999) (Ver tabela 1).

Tabela 1: Características e propriedades de elastómeros vulcanizados

<b>Elastómero vulcanizado</b>	<b>Características</b>	<b>Propriedades</b>
	Elasticidade Entrópica	Deformações superiores a 400%
	$T_g > T$ utilização	Baixo módulo de elasticidade
	Baixas forças de interação entre as cadeias	Recuperação sem histerese
	Grau moderado de Reticulação	

A borracha vulcanizada resiste a temperaturas não muito elevadas desde que a exposição seja por pequenos períodos de tempo. Os produtos químicos de elevada concentração podem promover a degradação.

A modificação das propriedades da borracha virgem designa-se de composição. E consegue-se graças à incorporação de aditivos específicos em borrachas de diferentes composições químicas.

O granulado de borracha da Biosafe e o da Recipneu têm na sua composição diferentes tipos de borracha (Ciesielski, 1999):

**NR (Borracha Natural)** – é incorporada em paredes laterais de pneus ligeiros e de camiões por ser flexível e resistente;

**IR (Poliisopreno)** – Tem via de produção sintética e propriedades comparáveis às da borracha natural;

**BR (Borracha – Butadiénica)** – Esta borracha utiliza-se em misturas com outras borrachas e existe em grades determinados pela arquitectura da unidade repetitiva sendo o SBR um dos mais conhecidos;

**SBR (Borracha de estireno-butadieno)** – é muito utilizada em pisos de pneus ligeiros [ ] e tem piores propriedades que a borracha natural.

**Borracha butílica e halobutilica** – A borracha butílica é um co - polímero de isobutileno e isobuteno, mas a introdução de um elemento halogéneo na composição de uma borracha butílica transforma-a em halobutilica. A borracha halobutilica é muito utilizada em camadas interiores de pneus sem câmara – de – ar porque é boa isolante de ar e adere bem à camada interna do pneu;

Estas borrachas utilizam como agente reticulante o enxofre. Para a eliminação dos pontos fracos da borracha utilizam-se aditivos, cuja natureza sinérgica ou antagónica deve ser tida em consideração. O conjunto de cura é constituído por enxofre, aceleradores e este reato de zinco.

Nas formulações de borracha os aditivos mais utilizados são (Ciesielski, 1999):

**Enxofre** – A mistura do enxofre com a borracha virgem deve ser feita em moinhos dispersores e há um acréscimo da estabilidade dimensional pelo aumento da densidade de reticulação;

**Aceleradores** – Aumentam a velocidade das reações de vulcanização e diminuem o valor da energia gasta em excesso para o início da mesma reação. Possibilitam também a redução do enxofre elementar.

**Óxido de Zinco e Ácido esteárico** – geram estereato de zinco, um ativador da reação;

**Outros agentes reticulantes** – Os peróxidos são utilizados na cura de borrachas sem ligações duplas na sua constituição química, tais como EPDM e não são recomendados para elastómeros butílicos;

**Antioxidantes, Antidegradantes e Antienvelhecimento** – Minimizam a fragilidade e a quebra prematura da borracha durante a utilização;

**Óleos** – os óleos quando em baixos níveis ajudam na dispersão dos pigmentos e reduzem a viscosidade da mistura de borracha. O fluxo na extrusão da borracha é também favorecido com óleos. Depois da vulcanização a borracha tem menor dureza e maior flexibilidade a varias temperaturas;

**Pigmentos** – As partículas de negro de fumo existem na forma de agregados e obtêm-se da queima do petróleo. A sílica é utilizada na preparação de pneus ecológicos, é um material poroso que contém uma grande quantidade de água livre e adsorvida. O negro de fumo e a sílica aumentam a resistência química das borrachas vulcanizadas. O tipo de pigmento pode ainda influenciar a dureza da borracha e a temperatura a que esta pode estar sujeita;

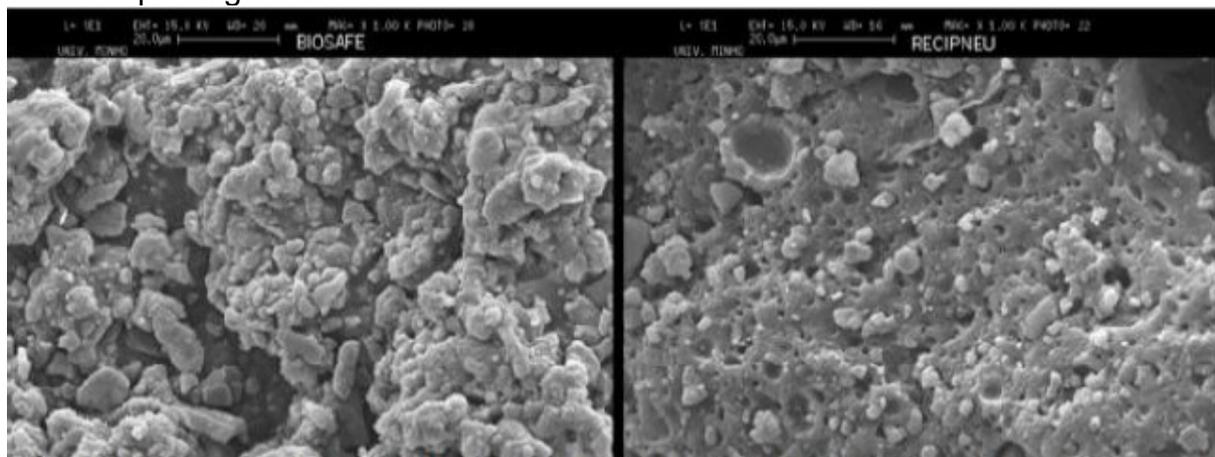
**Pneus reciclados**

**Outros aditivos** – óleos vegetais vulcanizáveis e agentes de expansão;

## 2.2.2 Granulado de borracha

Em Portugal, a Biosafe em Ovar e a Recipneu em Sines competem diretamente com as incineradoras porque fazem valorização material de pneus em fim de vida. A seleção e triagem dos pneus na valorização material são importantes porque as composições dos pneus variam de categoria para categoria (Campos, 2007).

A Biosafe (Campos, 2007) realiza moagem e trituração de pneus em fim de vida à temperatura ambiente gerando-se no final do processo grãos rugosos, como se pode observar pela figura 2.



**Figura 2:** Pormenor das superfícies rugosas (esquerda) do granulado da Biosafe e da Recipneu (direita) numa escala de 20µm (Adaptado de Campos, 2007)

O grão de borracha da Biosafe (Biosafe, 2008) tem dimensões compreendidas entre 1.7 e 2.6 mm, não contém amianto e tem vestígios de partículas de aço (3 ppm) e de fibras têxteis (0.01 % do peso total).

O granulado da Recipneu garante uma maior durabilidade porque o arrefecimento dos polímeros constituintes é por azoto liquido. Não ocorre degradação das cadeias de moléculas de polímeros de borracha e mantêm-se as propriedades da borracha aditivada e são menos porosos que o grão da Biosafe (Ver figura 2). A dimensão dos grãos situam-se entre 2.40 e 6.30 mm.

### 2.2.3 MDI

Para a aglomeração do granulado de Borracha utiliza-se o MDI. O MDI utilizado neste trabalho é um pré-polímero à base de isocianato cujo nome comercial é Voramer MR 1024, com baixa toxicidade e características descritas na tabela 2.

Tabela 2: Características técnicas do MDI e normas a que obedecem [ ]

	Valor	Norma
<b>Teor em grupos isocianato</b>	15%	ASTM D 5155
<b>Viscosidade, 25°C</b>	2000 mPa.S	ASTM D 445
<b>Densidade</b>	1.15	ASTM D 891

A informação fornecida pelo fabricante, apresentada na tabela 2, não permite identificar a constituição do MDI polimérico em causa. No entanto tendo como base o trabalho de Jun Zheng (Zheng, 2002), chegou-se a uma provável constituição para o MDI polimérico utilizado neste trabalho.

Jun Zheng caracterizou adesivos híbridos de Resole e isocianato para aglomerados de madeira utilizando para isso MDI polimérico constituído por monómeros de MDI puro e os seus isómeros cis e trans e oligoisocianatos de elevado peso molecular com percentagem de grupos isocianatos próxima de 33%.

A partir da informação retirada deste trabalho e das equações 1 e 2 determinou-se a constituição provável da cola utilizada.

**Equação 1:** % (NCO) = (Funcionalidade \* massa(NCO))/M(MDI);

**Equação 2:** Teor (NCO) = % formulação \* M<sub>1</sub> (MDI) + % formulação \* M<sub>2</sub> (MDI);

**Funcionalidade** = Número de grupos NCO no MDI;

**Massa (NCO)** = Massa do grupo isocianato (g);

**M** = Massa molar do MDI (g/mol) ;

Assim, concluiu-se que para um índice de isocianato de 15%, o isocianato pré-polímero será constituído por uma mistura de 50% de 4,4-Hexafenilpentametildiisocianato (Ver figura 3) e de 50 % de pentafeniltetrametildiisocianato (Ver figura 4).

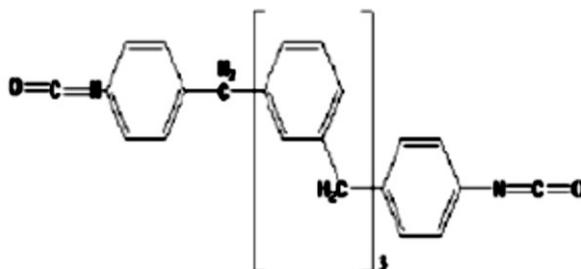


Figura 3: Molécula de 4,4 – Pentafeniltetrametildiisocianato.

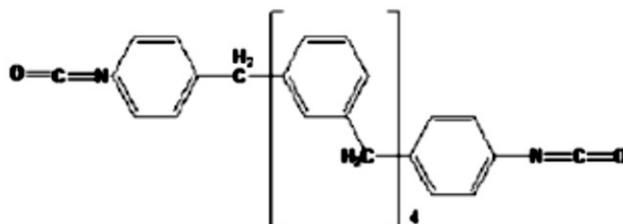


Figura 4: Molécula de 4,4 – Hexafluorodifenilmetilendiisocianato.

## 2.2.4 Água

A molécula de água tem dois pares isolados de elétrons no átomo central de oxigênio que tendem a afastar-se o mais possível um do outro (Chang, 2005). De acordo com o diagrama de fases da água temos 3 estados físicos e propriedades dependentes do nível de interação das suas moléculas (Chang, 2005). Somente no ponto triplo a água existe nos três estados físicos (Chang, 2005).

A alta capacidade que a água tem para suportar temperaturas elevadas é devida ao estabelecimento de pontes de hidrogênio entre as moléculas (Chang, 2005).

## 2.2.5 Desmoldante Sarcosil

O desmoldante utilizado no trabalho prático é um polímero à base de dimetilsiloxano,  $[(CH_3)_2SiO]$  e é dispersável em água (Sarcol, 2001b). O fluido à base de silicone é um líquido branco inerte e leitoso caracterizado por uma elevada estabilidade térmica e por pequenas mudanças na viscosidade por ação da temperatura (Sarcol, 2001b). Ocorre libertação de ácido fórmico se for utilizado a temperaturas superiores a  $120^\circ C$  para o ambiente de trabalho (Sarcol, 2001a).

O desmoldante comercial tem 35% de polidimetilsiloxano diluído em água (Sarcol, 2001b).

## 2.3 PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO

### 2.3.1 Adesivo à base de ureia

A cura, para a formação da rede de Poliureia é Química (Harper, 1998). O adesivo é classificado como termoendurecível.

Prevê-se um aumento das forças intermoleculares entre as cadeias do adesivo com o crescimento da Poliureia com o crescimento da Poliureia pela existência de pontes de hidrogênio entre grupos de ureia, no entanto a diminuição do valor de Tg explica-se pela formação das ligações biureto e pela diminuição da magnitude das forças intermoleculares (Harper, 1998).

No início da cura o elevado valor de cristalinidade da Poliureia deve-se ao elevado número de forças intermoleculares e o estado amorfo deve-se ao estabelecimento de ligações biureto (Harper, 1998).

A cola caracteriza-se pela passagem por duas fases distintas durante a cura. A primeira fase tem o nome de gelificação, forma-se uma rede tridimensional de viscosidade infinita e marca-se a transição entre a fase de líquido e de gel do MDI. A segunda fase, a vitrificação, ocorre quando o valor de Tg do adesivo aumenta até ao nível da temperatura máxima de cura.

No final ocorre a formação de um polímero com reticulações biureto, amorfo, que evita deslizamento da cola pela interface dos grânulos.

O comportamento de cura (Harper, 1998) pode ser descrito com recurso a vários diagramas, no entanto para este trabalho optou-se pela descrição dos diagramas TTT

(Ver figura 5), desenvolvidos por Gilham, que descrevem as interações entre o estado líquido e o comportamento tipo borracha e entre o comportamento tipo borracha e o estado sólido vítreo.

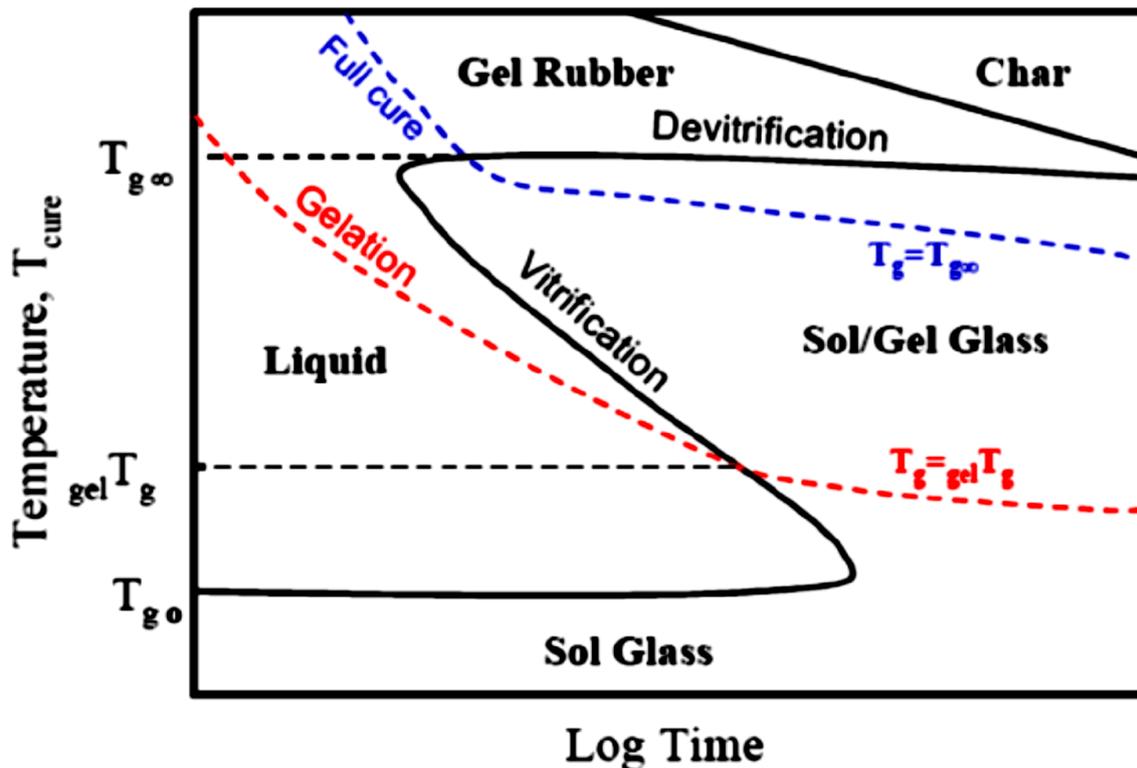


Figura 5: Diagrama generalizado Transformação – Tempo – Temperatura.

$T_{g0}$  = Temperatura de transição vítrea do MDI no estado líquido;  
 $T_{g}^{gel}$  = Temperatura a partir da qual a gelificação e a vitrificação são coincidentes;  
 $T_{g}^{\infty}$  = Temperatura de transição vítrea do material completamente curado;  
 Normalmente para valores abaixo de  $T_{g0}$ , não ocorrem reações de polimerização da cola. Entre  $T_{g0}$  e  $T_{g}^{gel}$  os grupos laterais isocianato do MDI reagem com a água para formarem ácido carbâmico (Ver Figura 6), que perdem moléculas de dióxido de carbono e formam uma amina primária (Ver figura 7) que reage com um grupo isocianato para formar uma ligação ureia (Ver figura 8) devido à reação com um grupo lateral isocianato.

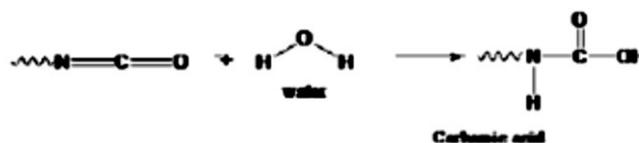


Figura 6: Reação do grupo isocianato com água e formação de ácido carbâmico

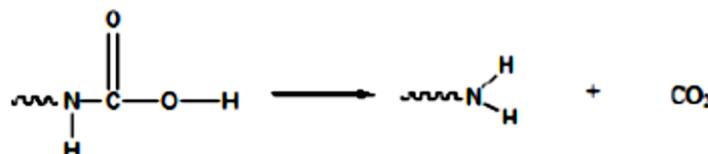


Figura 7: Descarboxilação do ácido carbâmico

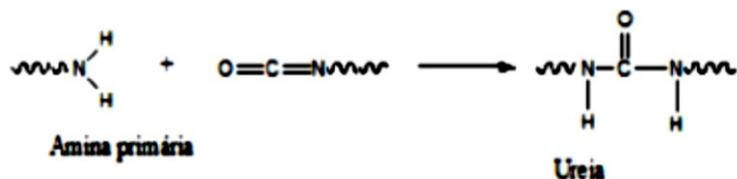


Figura 8: Formação do grupo ureia por reação entre o grupo isocianato e uma amina primária

Para valores de temperaturas entre  $T_{gel}$  e  $T_g^\infty$  o líquido viscoso converte-se por ação da temperatura em material viscoelástico. Formam-se ligações biuretos acima de  $80^\circ\text{C}$  (Harper, 1998), com formação irreversível para temperaturas entre  $100$  e  $150^\circ\text{C}$  (Harper, 1998), mesmo sendo a reatividade do átomo de azoto do grupo ureia menor que a dos grupos isocianatos laterais da cadeia de MDI (Ver figura 9).

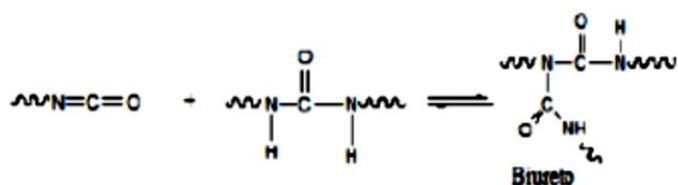


Figura 9: Reação de formação de um biureto

Acima de  $150^\circ\text{C}$  (Harper, 1998) a sua formação é reversível. O líquido viscoso adquire comportamento tipo borracha e no final torna-se um sólido vítreo. Para temperaturas superiores ao valor da cola podem ocorrer reações de degradação do adesivo. O MDI pode ainda reagir entre si para se formarem dímeros solúveis à temperatura de processamento e trímeros de isocianato (Ver Figura 10).

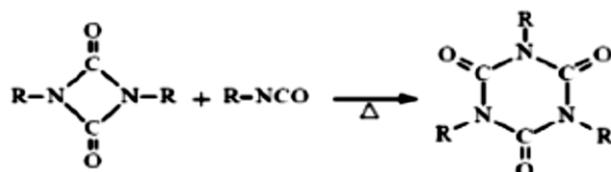


Figura 10: Formação de um isocianurato

O mecanismo para a formação de reticulações biureto está descrito nas figuras 11 e 12.

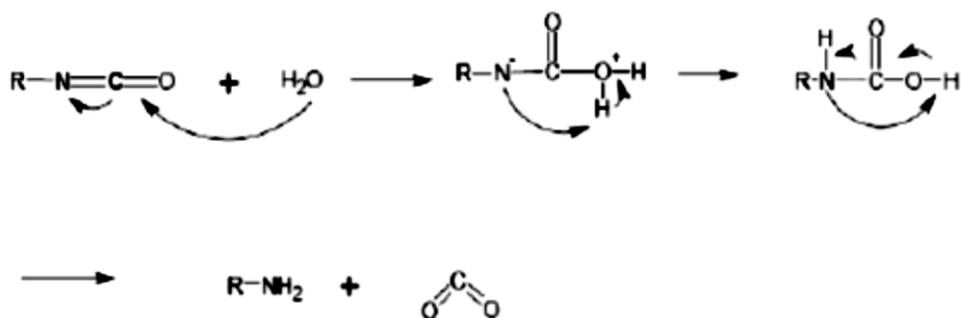


Figura 11: Mecanismo de descarboxilação de ácido carbâmico a amina primária

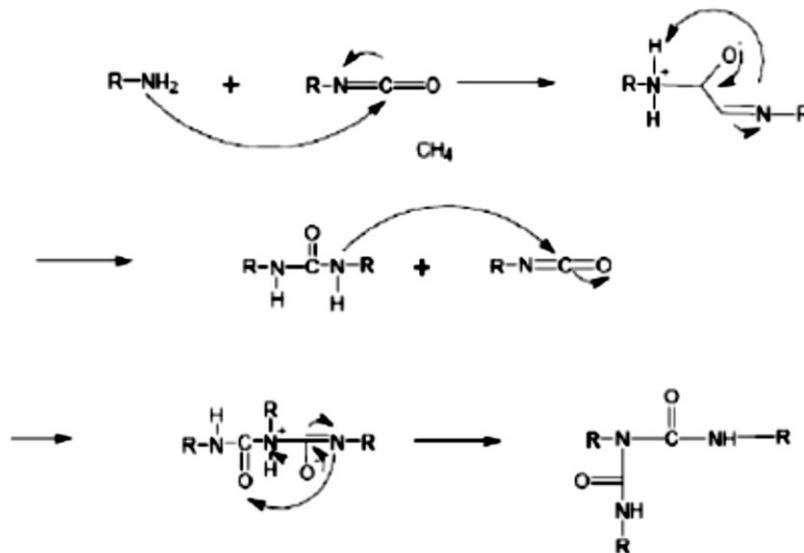


Figura 12: Mecanismo de formação de uma reticulação biureto através de uma amina primária

## 2.4 MODELOS DE ADESÃO

Vários modelos podem ser propostos para a adesão da cola aos grânulos de borracha após a cura. Destacam-se os seguintes modelos de adesão (Comyn, 1997):

**Adesão Mecânica** – Os grânulos de borracha Biosafe têm geometria muito irregular e superfícies angulosas, o que equivale a uma elevada energia superficial. As porosidades da rede tridimensional de borracha e a geometria do granulado são as principais responsáveis pelo encapsulamento dos grânulos e adesão à cola por prensagem. Relativamente ao granulado da Recipneu a forma cubica dos grãos proporciona uma menor energia superficial e conseqüentemente a significância dos modelos de adesão mecânica é inferior.

**Adesão Electroestática** – Os vestígios de metais nos granulados da Biosafe funcionam como um condensador, acumulando na sua interface carga positiva e atraindo para si todas as cargas negativas do ambiente de cura.

**Adsorção física** – Estabelecimento de forças de Van Der Waals na interface das cadeias de borracha e da cola. Existem atrações entre dipolos permanentes e dipolos induzidos e embora sejam as forças mais fracas são as suficientes para garantir uma boa adesão, sendo válido tanto para o granulado da Recipneu como para o da Biosafe.

**Interdifusão** – Válido para o granulado da Recipneu e da Biosafe. Ocorre difusão das cadeias de moléculas de borracha do granulado utilizado para o adesivo e vice-versa, por aplicação de pressão e de temperatura, desde que a temperatura utilizada seja superior ao valor de Tg.

## 2.5 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

As experiências realizadas Adhoc não garantem a independência entre os fatores que se pretendem estudar. No presente trabalho pretende-se avaliar o efeito de vários parâmetros, de um modo independente através da utilização do método DOE (Design of Experiments), uma ferramenta da qualidade utilizada na produção de amostras para a realização de experiências eficientes.

As experiências fizeram-se de acordo com a matriz ortogonal L9 de Taguchi com 3 níveis e 4 fatores (Ver tabela 3), porque se obtém independência entre os fatores com o menor numero de experiências.

**Tabela 3:** Definição das condições experimentais

<b>Fator</b>	<b>Nível -</b>	<b>Nível 0</b>	<b>Nível +</b>
<b>1 - % de cola</b>	6	8	10
<b>2 – Água/iso</b>	1/100	2/100	3.2/100
<b>3 – Tempo de cura (min)</b>	10	15	20
<b>4 - Temperatura</b>	100	110	120

Pela observação da tabela 3 é de prever que quanto maior a quantidade de cola, maior é a densidade de reticulações que é possível formar. Com o aumento da quantidade de água aumenta a probabilidade de ocorrência de ligações biureto. Ao longo do tempo de cura a cola passa por diferentes fases, tal como para diferentes valores de temperatura. Outro importante facto é que a difusão das cadeias da cola para a borracha e vice-versa aumenta com o aumento da temperatura.

### 3 DESCRIÇÃO DO TRABALHO EXPERIMENTAL

#### 3.1 PRODUÇÃO DE PROVETES PARA ENSAIO

A produção de aglomerados de borracha e dos provetes de tração, teve como base as experiências designadas na tabela 4.

Tabela 4: Quadro de experiências realizadas no laboratório da Recauchutagem Nortenha SA

Experiência	Valores dos parâmetros a utilizar			
	% de cola	Água/iso	Tempo de cura (min)	Temperatura (°C)
1	6	1/100	10	100
2	6	2/100	15	110
3	6	3.2/100	20	120
4	8	1/100	15	120
5	8	2/100	20	100
6	8	3.2/100	10	110
7	10	1/100	20	110
8	10	2/100	10	120
9	10	3.2/100	15	100

Duas balanças Cachapuz, modelo C3A permitiram a pesagem do MDI e do granulado de borracha. A prensagem e o aquecimento dos aglomerados foram com uma prensa Gibitre de resolução de 1°C (Ver figura 13).



Figura 13: Equipamento utilizado na produção de provetes para tração e aglomerados de borracha. Balanças Cachapuz (direita) e Prensa Gibitre (esquerda).

A medição da quantidade de água foi feita, no caso dos aglomerados de borracha com uma pipeta graduada de 2 ml e no caso dos provetes de tração com uma pipeta graduada de 1 ml.

A impossibilidade de monitorização de temperatura leva à assumpção de um valor de massa volúmica do laboratório de 1 g/cm<sup>3</sup>. Os cálculos para os valores teóricos descrevem-se pela equação 3 e 4 e fizeram-se de acordo com o quadro de experiências da tabela 4.

Salienta-se também que a cola aderiu ao recipiente de plástico e havia sempre uma pequena porção que ficava agarrada ao recipiente. A impossibilidade de o evitar é que mesmo com copos novos restarão resíduos de MDI no copo em plástico.

**Equação 3:**  $\rho = M/V$

**Equação 4:**  $m_{\text{aglomerado}} (\text{Teórica}) = M(\text{GTR} + (m_{\text{água}} + m_{\text{MDI}}))$

$\rho$  = Massa volúmica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

**mGTR** = Massa do granulado de borracha (g)

A desmoldagem é facilitada com pulverização de uma solução diluída de 29 partes de água para uma parte em solução comercial de Sarcosil na superfície do molde, no tampo.

A mistura do granulado de borracha com MDI e água foi manual num recipiente em plástico com o auxílio de uma barra metálica, que também permitia a compactação dos aglomerados e dos provetes de tração nas superfícies do molde.

Uma faca permitia a desmoldagem das paredes do molde dos aglomerados de borracha. Para o granulado da Recipneu foi necessária a remoção das cordas das telas da cintura do granulado de borracha porque podiam promover a falha prematura dos provetes e do aglomerado quando em condições de ensaio.

### 3.1.1 PRODUÇÃO DOS AGLOMERADOS DE BORRACHA

Para a produção dos aglomerados de borracha construiu-se na serralhia da Recauchutagem Nortenha SA um molde em aço adaptado com base no molde da prensa que permitia valores de compactação na ordem dos 25%. Produziram-se os aglomerados de borracha para um valor teórico de 750 gramas.

A produção dos aglomerados de borracha obedeceu ao seguinte procedimento experimental:

- 1) Acerto e estabilização da temperatura da prensa;
- 2) Pesagem do granulado de borracha num recipiente em plástico;
- 3) Pesagem do MDI num copo em plástico;
- 4) Medição do volume de água numa pipeta graduada para colocação na mistura dos grânulos com MDI;
- 5) Adição da cola ao recipiente com aglomerado de borracha;
- 6) Mistura dos reagentes até completa molhabilidade dos grânulos de borracha;
- 7) Colocação dos grânulos na mistura;
- 8) Colocação do desmoldante Sarcosil no molde, tampo e folha de zinco inferior de suporte;
- 9) Enformagem (Ver figura 14) e distribuição equilibrada dos grânulos com cola na superfície do molde;
- 10) Prensagem com aquecimento e controlo do tempo de cura;
- 11) Desmoldagem dos aglomerados;



**Figura 14:** Molde e tampo utilizada na produção do aglomerado de borracha

### **3.1.2 Produção dos provetes de tração**

Tentou adaptar-se à máquina de tração um provete cortado na perpendicular à superfície do aglomerado. Os resultados obtidos garantiram que por todos os provetes quebrarem na garra não era possível a sua adaptação por corte manual. Desta maneira foi necessário construírem-se provetes para tração.

Os provetes para tração produziram-se para um valor teórico de 40 gramas de acordo com a tabela 4 para o granulado da Recipneu e para o granulado da Biosafe.

Foram produzidos 4 provetes de tração para cada experiência, com um molde em negativo com duas cavidades tendo a secção mais longa aproximadamente 32 mm e a mais curta 26 mm. Conseguia-se valores de compressão na ordem dos 25%.

Os provetes de tração foram produzidos de acordo com o seguinte procedimento:

- 1) Acerto e estabilização da temperatura da prensa;
- 2) Pesagem do granulado de borracha num recipiente em plástico;
- 3) Pesagem do MDI num copo em plástico;
- 4) Medição do volume de água numa pipeta graduada para colocação na mistura dos grânulos com MDI;
- 5) Adição da cola ao recipiente com granulado de borracha;
- 6) Mistura dos reagentes até completa molhabilidade dos grânulos de borracha;
- 7) Colocação de água na mistura;
- 8) Colocação de desmoldante Sarcosil no molde, tampo e folha de zinco inferior de suporte e distribuição com compactação equilibrada pelos dois moldes;
- 9) Enformagem e distribuição equilibrada dos grânulos com cola (Ver figura 15);
- 10) Prensagem com aquecimento e controlo de tempo de cura;
- 11) Desmoldagem do aglomerado;



Figura 15: Molde e faca utilizada na desmoldagem dos provetes de tração

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS AGLOMERADOS DE BORRACHA

### 3.2.1 Ensaio de resiliência

A caracterização dos aglomerados produzidos envolveu a adaptação da norma ASTM D 3574 [ ] para espumas para se compreender qual a energia que o aglomerado consegue devolver.

Um tubo em acrílico (Ver figura 16) com 50 cm de comprimento, 4 mm de espessura e 3.2 cm de diâmetro permitiu o anotamento da altura que a bola em aço de 1.2 cm de diâmetro atingia. Para se evitarem erros de paralaxe a escala foi definida em cm em redor do tubo.

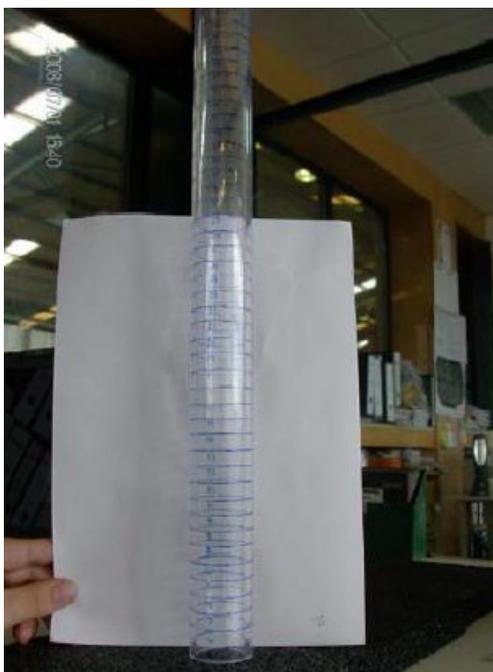


Figura 16: Tubo em acrílico utilizado para ensaios de resiliência

Não foi possível o controlo do movimento de rotação da bola e sempre que a bola tocava nas paredes o ensaio era repetido. Para a obtenção dos resultados utilizou-se o seguinte procedimento experimental:

- 1) Construção da escala em cm em redor do tubo;
- 2) Colocação do tubo em acrílico perpendicularmente ao plano definido pelo aglomerado de borracha;
- 3) Largar a bola em aço, na entrada do tubo de 50 cm, na direção da superfície do aglomerado;
- 4) Anotamento da distância de projeção da bola em aço;
- 5) Repetir três vezes a mesma amostra os passos 1 a 3 para as experiências com o granulado da Recipneu e da Biosafe;

### 3.2.2 Ensaio de dureza

As amostras produzidas experimentalmente no laboratório da Recauchutagem Nortenha SA foram ensaiadas no laboratório da Universidade do Minho do Departamento de Engenharia de Polímeros em Guimarães, utilizando uma máquina Instron 4505.

Para a caracterização da dureza dos aglomerados adaptou-se o procedimento da norma ASTM D 1037 [ ], de materiais celulares flexíveis. Foram realizados ensaios preliminares para (resultados em anexo) para determinar as condições do ensaio. Optou-se por caracterizar os aglomerados a partir da deformação sofrida para uma força de compressão de 0.9KN uma vez que a célula de carga do equipamento é de 1 KN.

OS ensaios realizaram-se de acordo com o seguinte procedimento experimental:

- 1) Colocação do aglomerado de borracha no suporte da máquina;
- 2) Deslocar o indutor até que toque na superfície do aglomerado (posição de deformação de 0%);
- 3) Iniciar o ensaio a velocidade de compressão de 10 mm/min;
- 4) Registrar a deformação correspondente a uma força de 900 N;
- 5) Repetir o ensaio para as diferentes zonas do aglomerado (Ver figura 17);
- 6) Repetir os pontos 1 a 5 para os aglomerados produzidos;



Figura 17: Ordem de ensaio na dureza

### 3.2.3 Ensaio de tração

As amostras produzidas laboratorialmente na Recauchutagem Nortenha SA foram ensaiadas no laboratório do departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho em Guimarães, utilizando uma Zwick/ Roell Z005.

Os provetes foram ensaiados segundo a norma DIN EN ISO 527-1 “determination of tensile properties” a uma velocidade de 100 mm/min e utilizando uma distância entre garras de 80 mm.

Ensaíram-se 4 provetes de cada condição. O procedimento para a realização do ensaio foi:

- 1) Ajuste da distância entre amarras;
- 2) Colocação do provete na máquina de ensaio;
- 3) Ajuste da velocidade de traccionamento;
- 4) Início do ensaio;
- 5) Registo dos valores de tensão e de deformação ao longo do ensaio (até à rotura);

## 4 APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

### 4.1 ENSAIOS DE RESILIÊNCIA

Os ensaios de resiliência foram realizados em ambiente industrial para os aglomerados de borracha produzidos e estão apresentados na tabela 5 e 6. Para a rejeição de valores utilizou-se o teste de Q.

**Tabela 5:** Valores das alturas atingidas pela bola em aço para os aglomerados produzidos com grão da Biosafe

Ensaio	Lançamento	Altura (mm)	Média	Desvio padrão
1	1	—	—	—
	2	—		
	3	—		
2	1	14	13.3	0.4
	2	13		
	3	13		
3	1	17	17	0
	2	17		
	3	17		
4	1	15	14.3	0.4
	2	14		
	3	14		
5	1	17	17	0.7
	2	18		
	3	16		
6	1	16	15.7	0.4
	2	16		
	3	15		
7	1	15	15.3	0.4
	2	16		
	3	15		
8	1	16	15.3	0.4
	2	15		
	3	15		
9	1	16	15.7	0.4
	2	15		
	3	15		

**Tabela 6:** Valores de alturas atingidas pela bola em aço para os aglomerados produzidos com o granulado da Recipneu de acordo com as várias experiências

Ensaio	Lançamento	Altura (mm)	Média	Desvio padrão
1	1	—	—	—
	2	—		
	3	—		
2	1	15	13.3	0.4

	2	16		
	3	16		
3	1	17	17	0
	2	16		
	3	16		
4	1	14	14.3	0.4
	2	16		
	3	15		
5	1	16	17	0.6
	2	16		
	3	15		
6	1	16	15.7	0.4
	2	16		
	3	17		
7	1	15	15.3	0.4
	2	15		
	3	14		
8	1	—	—	—
	2	—		
	3	—		
9	1	15	15.7	0.4
	2	15		
	3	16		

## 4.2 ENSAIOS DE DUREZA

Os resultados do ensaio de dureza, que se realizaram nos laboratórios da Universidade do Minho, no Departamento de Engenharia de Polímeros em Guimarães estão apresentados na tabela 7 para o grão Biosafe e na tabela 8 para o grão Recipneu. No anexo 3 –Gráficos de dureza estão os gráficos para os resultados obtidos.

Tabela 7: Resultados de dureza para o aglomerado com grão da Biosafe

Ensaio	Zona de Medição	Dureza (mm)	Média (mm)	Desvio padrão (mm)
1	1	—	—	—
	2	—		
	3	—		
	4	—		
	5	—		
2	1	7.21184	7.5	0.3
	2	—		
	3	—		
	4	7.49828		
	5	7.8470		
3	1	9.36556	8.4	0.5
	2	8.716		

	3	7.901		
	4	8.38196		
	5	7.70384		
4	1	8.766439	8.1	0.8
	2	7.16684		
	3	7.701		
	4	9.735001		
	5	7.19592		
5	1	—	7.1	0.01
	2	7.05316		
	3	7.03236		
	4	—		
	5	7.07608		
6	1	8.09999	7.9	0.2
	2	7.7506		
	3	7.67548		
	4	8.2936		
	5	7.77732		
7	1	9.03252	7.5	0.8
	2	8.054999		
	3	6.09828		
	4	7.28236		
	5	6.9608		
8	1	6.682559	7.4	0.6
	2	7.8356		
	3	8.53144		
	4	7.282		
	5	8.568359		
9	1	7.2632	7.4	0.4
	2	7.281879		
	3	6.66396		
	4	8.15256		
	5	7.7454		

**Tabela 8:** Resultados de dureza para o aglomerado com grão da Recipneu

Ensaio	Zona de Medição	Dureza (mm)	Média (mm)	Desvio padrão (mm)
1	1	—	—	—
	2	—		
	3	—		
	4	—		
	5	—		
2	1	7.3	7.9	0.9
	2	9.98564		

	3	8.14312		
	4	7.5416		
	5	6.72524		
<b>3</b>	1	7.11684	7.9	1.3
	2	9.76696		
	3	9.16664		
	4	6.21608		
	5	7.09616		
<b>4</b>	1	7.58632	7.1	0.7
	2	6.4412		
	3	6.29952		
	4	8.56152		
	5	6.79748		
<b>5</b>	1	7.842	7.0	0.4
	2	7.017		
	3	6.36704		
	4	6.836319		
	5	7.13456		
<b>6</b>	1	8.028959	7.2	0.6
	2	6.931039		
	3	7.51092		
	4	7.545		
	5	8.16604		
<b>7</b>	1	6.26688	6.7	0.6
	2	6.95268		
	3	6.68752		
	4	5.70876		
	5	7.78636		
<b>8</b>	1	—	—	—
	2	—		
	3	—		
	4	—		
	5	—		
<b>9</b>	1	6.037	6.2	0.3
	2	6.48068		
	3	5.71004		
	4	6.06208		
	5	6.89056		

### 4.3 ENSAIOS DE TRAÇÃO

Os resultados dos provetes de tração estão representados na tabela 9 para o grão da Biosafe e na tabela 10 para o grão da Recipneu. Um gráfico tipo de tração está disponível no Anexo 4 – Gráfico de tração.

**Tabela 9:** Resultados de tração para o grão da Biosafe

Ensaio	Provete	Força na Rotura (N)	Média (N)	Desvio padrão (N)	Deformação na Rotura (mm)	Média (mm)	Desvio Padrão (mm)
1	1		138.7	45.5	50.8472	47.4	9.0
	2	171.493			61.9473		
	3	74.9614			33.438		
	4	111.53			43.313		
2	1	141.906	145.1	13.1	51.3237	49.5	3.8
	2	171.438			49.1972		
	3	195.93			55.3471		
	4	125.401			42.1297		
3	1	141.906	149.9	21.2	43.3631	44.9	1.0
	2	171.438					
	3	195.93			45.0971		
	4	125.401			46.3132		
4	1	232.706	232.0	0.6	62.4302	59.6	6.5
	2				69.714		
	3	231.419			58.897		
	4				47.3307		
5	1	143.99	182.2	29.5	46.463	51.3	6.6
	2	203.642			59.2772		
	3	161.478			43.0141		
	4	219.867			56.4291		
6	1	211.307	213.3	2.0	53.8442	54.1	0.2
	2	215.287			56.6305		
	3				66.9968		
	4				54.3306		
7	1	205.719	208.6	20.8	51.294	54.8	6.6
	2	178.71			45.097		
	3	250.162			62.1627		
	4	199.999			60.4968		
8	1	255.922	265.7	33.1	75.5427	71.5	9.9
	2	279.325			65.1134		
	3	318.349			87.2471		
	4	209.173			58.0608		
9	1	192.977	182.1	10.8	58.2645	61.7	4.6
	2	235.964			70.1466		
	3	237.177			62.4602		
	4	171.332			56.0305		

Tabela 10: Resultados de tração para o grão da Recipneu

Ensaio	Provete	Força na Rotura (N)	Média (N)	Desvio padrão (N)	Deformação na Rotura (mm)	Média (mm)	Desvio Padrão (mm)
1	1		197.7	45.5		39.5	0.6
	2	203.634					
	3	190.643			40.1137		
	4	198.813			38.8975		
2	1	165.888	146.0	21.2	32.646	32.1	0.5
	2	110.711			24.0805		
	3	138.866			31.5142		
	4	168.561			35.2141		
3	1	153.061	169.2	18.3	34.5132	34.4	2.3
	2	142.668			29.7469		
	3	182.9			35.7294		
	4	192.05			37.7942		
4	1	214.765	176.1	0.6	42.4599	36.4	4.1
	2	132.071			31.1796		
	3	202.827			37.7965		
	4	154.8			28.197		
5	1	155.856	157.6	1.8	30.5642	31.5	0.2
	2	159.846			35.4468		
	3				31.6639		
	4				31.3636		
6	1	201.761	186.2	2.0	49.2301	45.7	3.8
	2	184.118			43.8943		
	3	188.244			39.8945		
	4	243.912			49.814		
7	1	135.648	199.2	31.8	27.6801		
	2	200.22			32.494		
	3	244.481			38.4776		
	4	216.904			37.8639		
8	1		221.9	0.9	30.2938		
	2	222.737			40.3598		
	3	220.989			42.7305		
	4				40.0976		
9	1	233.138	235.0	1.8	41.814	44.1	3.8
	2	265.05			50.2266		
	3	236.799			38.8903		
	4	276.801			45.4603		

## 4.4 RESUMO DOS RESULTADOS

O resumo das condições obtidas experimentalmente são as descritas na tabela 11 para o grão da Biosafe e as descritas na tabela 12 para o grão da Recipneu.

**Tabela 11:** Resumo dos resultados obtidos com o grão da Biosafe

Ensaio	Dureza (mm)	Tração Paralela		Resiliência (mm)
		Força na Rotura (mm)	Deformação na Rotura (mm)	
1		178.7	47.4	
2	7.5	145.2	49.5	13.3
3	8.4	149.9	44.9	17
4	8.1	232.0	59.6	14.3
5	7.0	182.2	51.3	17
6	7.9	213.3	54.1	15.7
7	7.5	208.6	54.8	15.3
8	7.4	265.7	71.5	15.3
9	7.4	182.1	61.7	15.7

**Tabela 12:** Resumo dos resultados obtidos com o grão da Recipneu

Ensaio	Dureza (mm)	Tração Paralela		Resiliência (mm)
		Força na Rotura (mm)	Deformação na Rotura (mm)	
1		197.7	39.5	
2	7.9	146.0	32.1	15.7
3	7.9	169.2	34.4	16.3
4	7.1	176.1	36.4	15.0
5	7.0	157.6	31.5	15.7
6	7.3	186.2	45.7	16.3
7	6.7	199.2	34.1	14.7
8		221.9	40.2	
9	6.2	235.0	44.1	15.3

## 5 INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS

### 5.1 GRANULADO DA BIOSAFE

#### 5.1.1 Efeito dos vários factores na resiliência

Nos gráficos das figuras 18 a 21 apresenta-se a análise do efeito dos vários factores na resiliência dos aglomerados. É de salientar que quanto maior for a resiliência, menor é a capacidade de amortecimento do aglomerado, ou seja, a sua capacidade de dissipar energia.

O valor ótimo para a quantidade de cola é o nível 2 porque a densidade de reticulações formadas permite o máximo de elasticidade que pode ser originada no encapsulamento dos grãos. Para baixas quantidades de cola temos baixo número de densidade de reticulações e um número elevado de densidade de reticulações verifica que as propriedades de resiliência diminuem porque aumenta o valor de dureza do aglomerado.

Na análise da quantidade de água, verifica-se um valor máximo para uma quantidade de água/iso=3. E isso explica que o valor máximo é para a Poliureia. A elevada coesão dos grupos ureia garante elevados valores de resiliência, em virtude da rugosidade dos grânulos. Quanto maior o número de reticulações biureto na interface melhor a adesão na interface dos grânulos.

Com o tempo de cura aumentam as propriedades de resiliência. Suspeita-se que a cola passe por três estados físicos neste intervalo de tempo. A 10 minutos de cura, a cola justifica o estado sólido vítreo, porque o valor de resiliência final explica-se pelo baixo movimento molecular da cadeia de adesivo. O valor explica-se pela dissipação do trabalho realizado como calor interno dissipado para o aglomerado (Adaptado de [ ]). Para maiores tempos de cura, a 15 minutos do tempo de cura é plausível dizer que a cola adquire outro comportamento e que pode ocorrer a solubilização de dímeros. Com a desvitrificação da cola com comportamento de borracha, aos 20 minutos, há maior resiliência e o aglomerado torna-se mais elástico.

A explicação para a linearidade do gráfico de temperatura é o aumento da difusão molecular com o aumento da temperatura e a passagem da cola por fases diferentes a temperaturas diferentes.

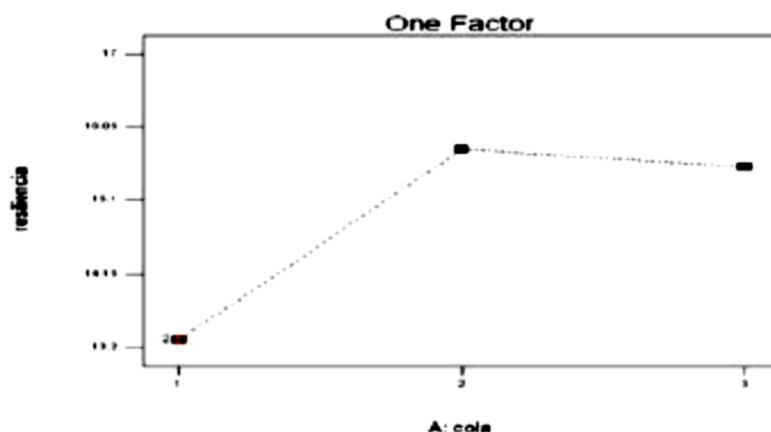


Figura 18: Gráfico de variação da resiliência em função do factor A:Cola

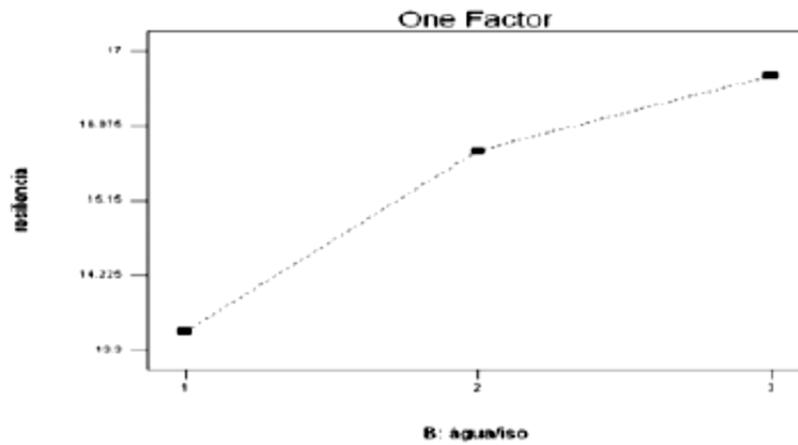


Figura 19: Gráfico de variação da resiliência em função do fator B: Água/iso

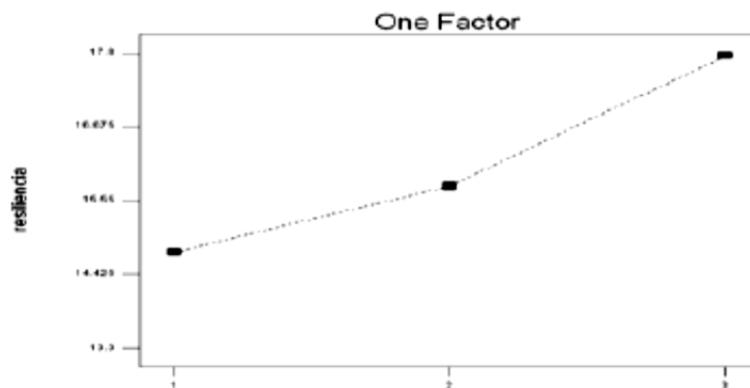


Figura 20: Gráfico de variação da resiliência em função do fator C: Tempo de cura

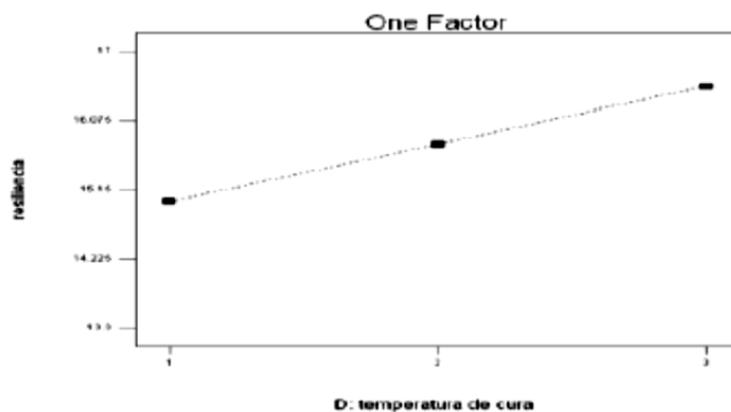


Figura 21: Gráfico de variação da resiliência em função do fator D: Temperatura de Cura

## 5.2 EFEITO DOS VÁRIOS FATORES NA DUREZA

Nos gráficos das figuras 22 a 25 apresenta-se a análise do efeito dos vários fatores na dureza dos aglomerados. É de salientar que quanto maior for a deformação sofrida pelo aglomerado menor é a sua dureza.

Quanto maior a quantidade de cola maior é a dureza, devido ao aumento da densidade de reticulações. Com o aumento da quantidade de cola, há um aumento da espessura do filme na interface dos grãos e será maior a densidade de reticulações e por isso tem-se elevados valores de dureza.

A Água, quando no nível 2 gera um numero de reticulações superior que no nível 1 por ter um maior número de reticulações biuretos na interface dos grãos. No nível 3, o resultado é devido à Poliureia ser altamente linear e sem reticulações que impeçam o deslizamento da cola pela interface dos grânulos.

A dureza é praticamente constante com o aumento do tempo de cura, embora a cola passe por diferentes fases. No entanto, a dureza varia linearmente com a temperatura, porque com o seu aumento, aumenta a difusão molecular e ocorre a passagem da cola por diferentes fases, nomeadamente até adquirir maior mobilidade de movimentos aumenta o valor de maciez.

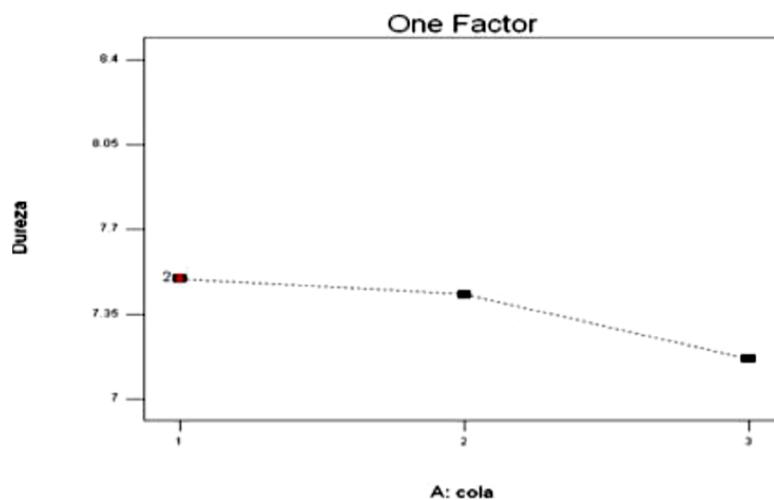


Figura 22: Gráfico de variação da dureza em função do fator A: Cola

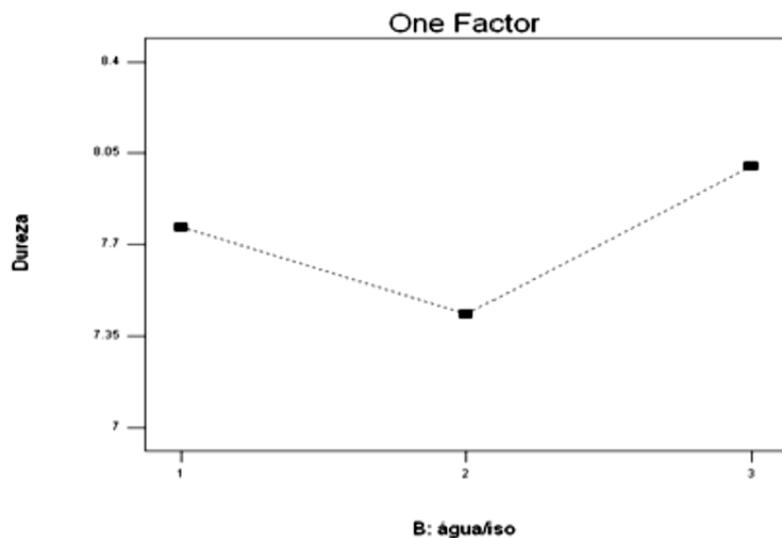


Figura 23: Gráfico de variação da dureza em função do fator B: água/iso

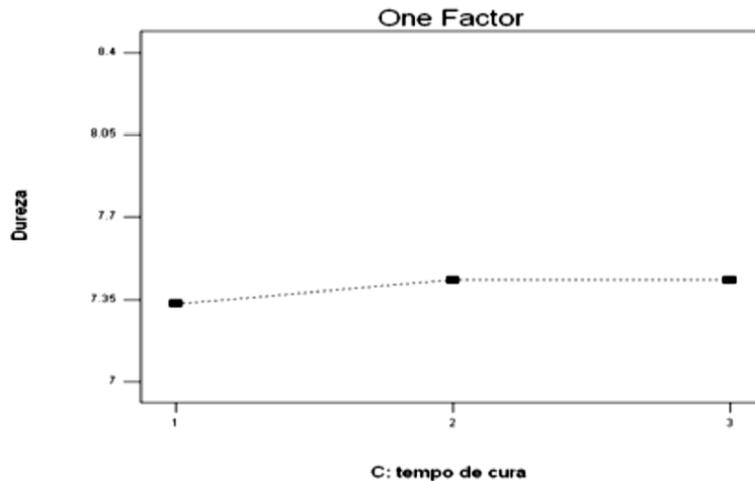


Figura 24: Gráfico de variação da dureza em função do fator C: Tempo de cura

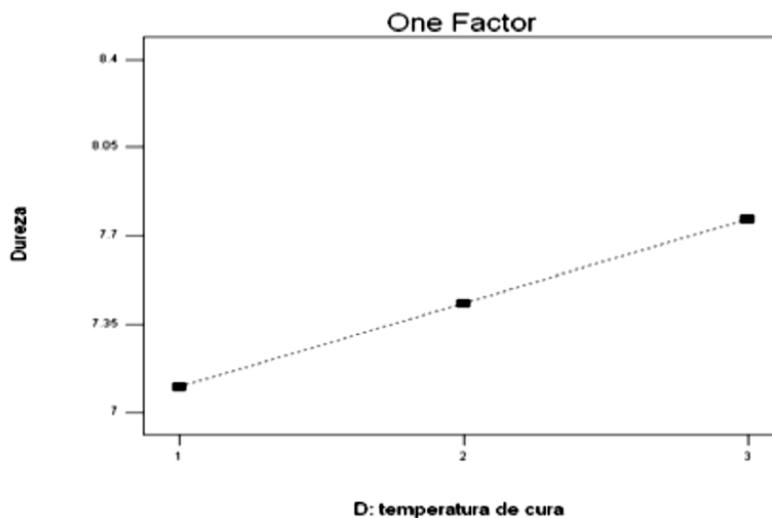


Figura 25: Gráfico de variação da dureza em função do fator D: Temperatura de Cura

### 5.2.1 Efeito dos vários fatores na deformação na rotura

Nos gráficos das figuras 26 a 29, apresenta-se a análise do efeito dos vários fatores na deformação na rotura dos aglomerados. É de esperar que os valores de deformação na rotura sigam as mesmas tendências dos valores registados no ensaio de dureza. Pode no entanto haver desvios uma vez que o ensaio de dureza regista a deformação do material à superfície enquanto que o ensaio de tração mede a deformação do material no interior do aglomerado.

Verifica-se que o valor de deformação na rotura é máxima para uma maior quantidade de cola devido à maior espessura do filme na interface dos grãos, à rugosidade e porosidade e ao aumento da quantidade de reticulações.

A quantidade de água é máxima no nível 2 porque o número de reticulações biureto formadas é superior ao nível 1. A Poliureia, formada no nível 3 tem baixo valor de deformação na rotura, porque é linear e existe deslizamento da cola pela interface dos grânulos rugosos.

As propriedades de deformação na rotura diminuem com o tempo de cura. No nível 1 e 2, existe deformação na rotura aproximada embora o estado da cola varie com o tempo. Para 20 minutos de cura é provável que possa existir formação de dímeros ou

trímeros entre as cadeias de isocianato MDI que não reagiram, porque a perda de coesão pode baixar o valor de deformação na rotura.

Com o aumento da temperatura de cura, aumenta também a difusão molecular e as propriedades de deformação na rotura, do nível 1 para o nível 2 mantêm-se mesmo existindo difusão das cadeias com o aumento da temperatura. É provável a uma temperatura de 120°C, ocorra solubilização de dímeros e aumento a coesão pelo estabelecimento de pontes de hidrogênio o que explica o elevado valor de deformação na rotura.

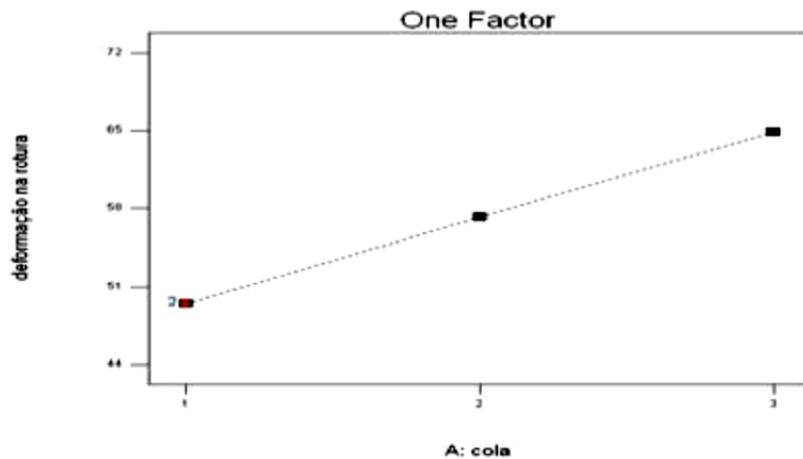


Figura 26: Gráfico de variação da deformação na rotura em função do fator A: Cola

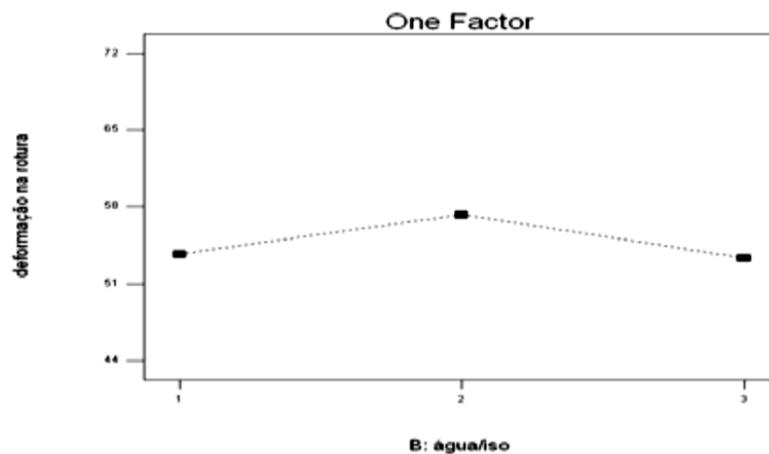


Figura 27: Gráfico de variação da deformação na rotura em função do fator B: Água/iso

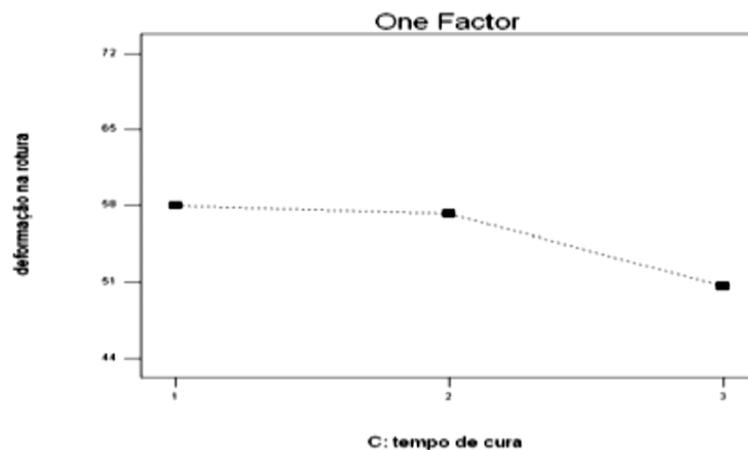


Figura 28: Gráfico de variação da deformação na rotura em função do fator C: Tempo de Cura

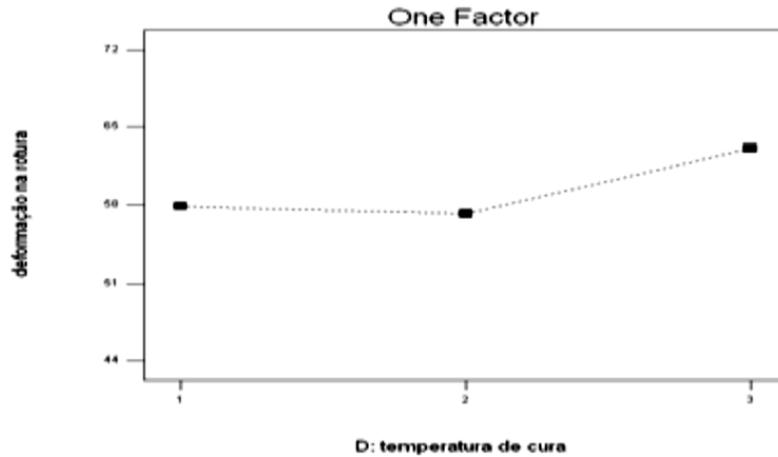


Figura 29: Gráfico de variação da deformação na rotura em função do fator D: Temperatura de Cura

## 5.2.2 Efeito dos vários fatores na Força na Rotura

Nos gráficos da figura 30 a 33 apresenta-se a análise do efeito dos vários fatores na força na rotura dos aglomerados. Esta operação indica-nos a eficácia da operação de colagem pois quanto maior a força na rotura mais bem coladas estão as partículas de borracha no aglomerado.

À medida que aumenta a espessura do filme e a densidade de reticulações biureto, aumenta o valor de força na rotura.

No caso da água, à medida que aumenta a quantidade de água aumenta o número de reticulações biureto. Para um maior número de reticulações biureto formadas os valores de força na rotura são os maiores porque neste caso é possível alongar mais o grão aglomerado devido à sua rugosidade.

Com o aumento do tempo de cura há diminuição do valor de força na rotura. Verifica-se um abaixamento do valor de força na rotura à medida que o tempo de cura avança porque é possível garantir um maior alongamento dos grãos devido à rugosidade se a cola estiver vitrificada. Com a passagem pelos outros estados físicos o valor de força na rotura diminui com o aumento da mobilidade molecular da cadeia da cola.

A temperatura de cura ajuda no aumento da difusão molecular, o que explica a variação quase linear e um maior valor de força na rotura.

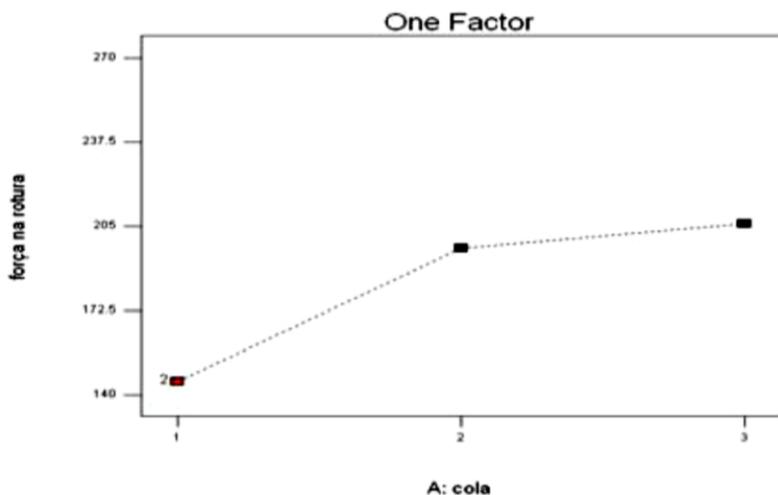


Figura 30: Gráfico de variação da força na rotura em função do fator A: Cola

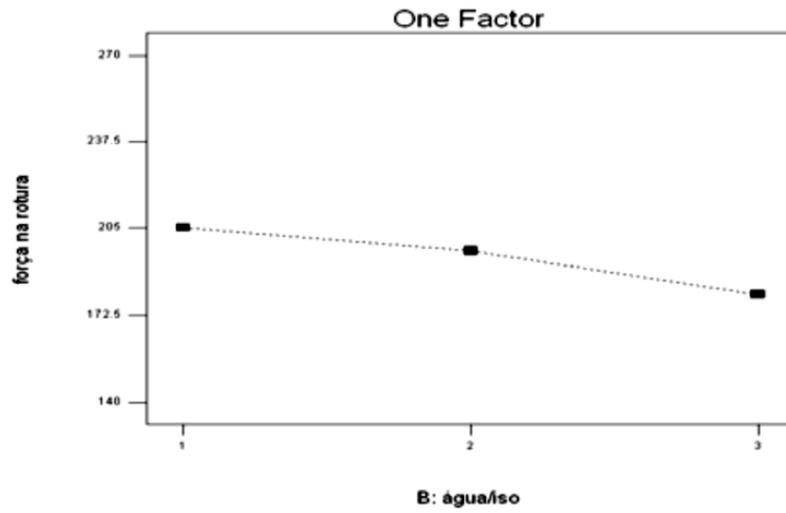


Figura 31: Gráfico de variação da força na rotura em função do fator B: Água/iso

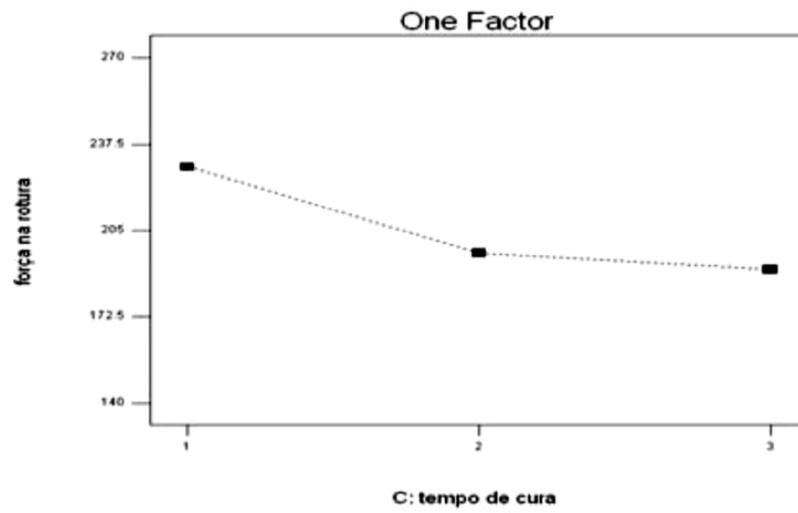


Figura 32: Gráfico de variação da força na rotura em função do fator C: Tempo de Cura

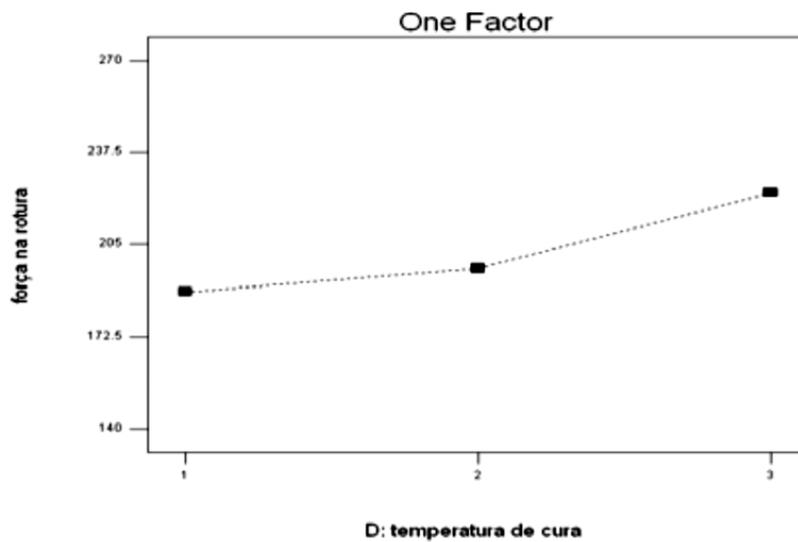


Figura 33: Gráfico de variação da força na rotura em função do fator D: Temperatura de Cura

## 5.3 APRESENTAÇÃO DO CONJUNTO ÓTIMO DE FATORES PARA O GRANULADO DA BIOSAFE

Na tabela 13 temos qual a importância dos fatores nas propriedades do aglomerado.

**Tabela 13:** Determinação do conjunto ótimo de fatores nas propriedades do aglomerado para o grão da Biosafe

	<b>A: %Cola</b>	<b>B: Água/isso</b>	<b>C: Tempo de cura</b>	<b>D: Temperatura de cura</b>
<b>Resistência à tração</b>	60.9 (31.2%)	24.7 (12.6%)	39.0 (24%)	34.9 (17.8%)
<b>Dureza</b>	0.33 (4.3%)	0.57 (7.4%)	0.10 (1.34%)	0.67 (8.6%)
<b>Resiliência</b>	2.5 (16.2%)	3.2 (20.7%)	3.0 (19.4 %)	1.5 (9.9%)

### 5.3.1 Resistência à tração

O fator que mais afeta a propriedade é o A e o C. O ideal será ter um aglomerado com resistência máxima à tração porque isso quer dizer que o aglomerado não se desfaz com facilidade.

A formulação que conduzirá a uma resistência à tração máxima é (Ver gráficos):

1. Fator A: Nível 3
2. Fator B: Nível 1
3. Fator C: Nível 1
4. Fator D: Nível 3

### 5.3.2 Dureza

Os fatores que mais afetam a dureza são o fator B e D. O ideal será ter um aglomerado com a dureza mínima porque isso quer dizer que o aglomerado é mais confortável para o utilizador.

A formulação que conduzirá a uma dureza mínima é (Ver gráficos):

1. Fator A: Nível 1
2. Fator B: Nível 3
3. Fator C: Nível 1
4. Fator D: Nível 3

### 5.3.3 Resiliência

Os fatores que mais afetam a resiliência são os fatores B e C. O ideal será ter um aglomerado com resiliência mínima porque isso quer dizer que o aglomerado dissipa a energia que é fornecida. Quando a resiliência é elevada isso significa que a energia fornecida ao aglomerado é devolvida em grande percentagem ao utilizador, o que limita a capacidade de amortecimento do aglomerado.

A formulação que conduzirá a uma resiliência mínima é (Ver gráficos):

1. Fator A: Nível 1
2. Fator B: Nível 1
3. Fator C: Nível 1
4. Fator D: Nível 1

### 5.3.4 Determinação do conjunto ótimo de fatores (Ver tabela 13)

Os valores dos fatores para a experiência de confirmação estão descritos na tabela 14. Escolhe-se o valor de cola 3 porque a resistência à tração tem 31.2% de importância e é mais importante na tração que na dureza e resiliência. A quantidade de água é 1 porque tem mais importância na resiliência que as outras propriedades (20.7%). O nível de tempo de cura é 1, porque a resistência à tração tem mais importância face às outras propriedades (20.4%). A temperatura de cura utilizada é 3 porque a resistência à tração tem mais importância (17.8%) que as restantes propriedades.

**Tabela 14:** Conjunto ótimo de fatores do granulado Biosafe para a realização da experiência de confirmação

Fator	Nível	Valor
A: % Cola	3	10%
B: Água/iso	1	1/100
C: Tempo de cura	1	10 min
D: Temperatura de cura	3	120°C

## 5.4 GRANULADO DA RECIPNEU

### 5.4.1 Efeito dos vários fatores na Resiliência

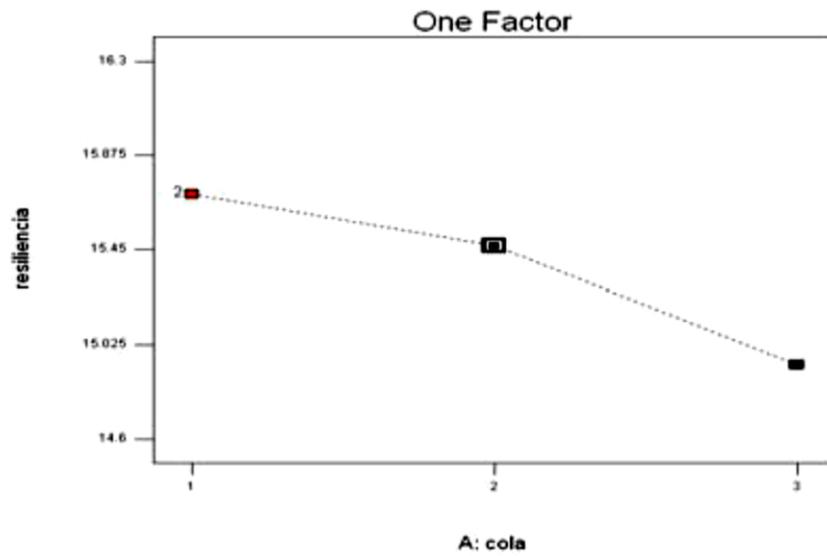
Nos gráficos das figuras 34 a 37 apresenta-se o efeito dos vários fatores na resiliência dos aglomerados. É de salientar que quanto maior a resiliência menor a capacidade de amortecimento do aglomerado, ou seja a sua capacidade de dissipar energia.

As propriedades de resiliência diminuem com o aumento da quantidade de cola, o que se explica por menor rugosidade do grão e uma maior diferença de tamanho relativamente ao granulado da Biosafe, porque nestas condições a densidade de reticulações é a mínima (nível 1).

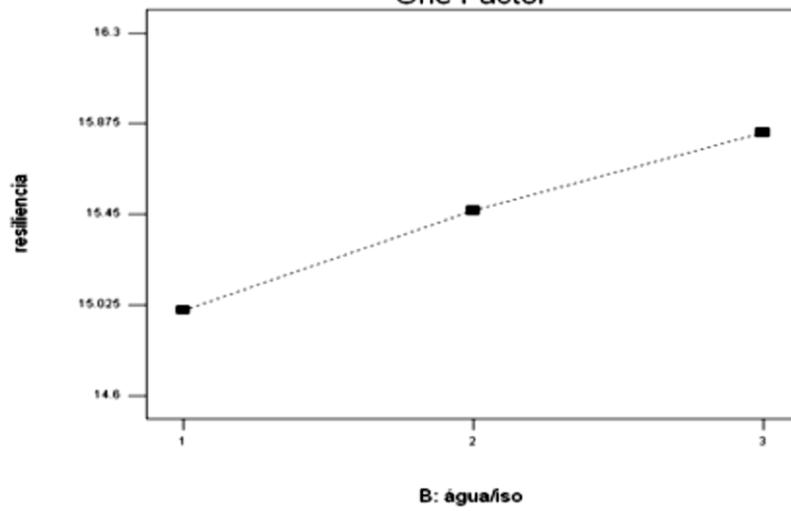
Com o aumento da quantidade de água até ao nível 2 aumenta o nível de reticulações biureto. No nível 3 atinge-se um polímero altamente linear cuja elevada coesão dos grupos funcional ureia, na Poliureia associada à geometria dos grãos e ao enrolamento das cadeias de ureia garante o mais elevado valor de resiliência.

Em relação ao tempo de cura, a resiliência tem valor mínimo para um nível igual a 2. No estado sólido vítreo, a cola tem elevado valor de resiliência. O valor de resiliência é definido pela diferença em elasticidade entre os grãos e a evolução do comportamento da cola. Os valores de resiliência em relação à evolução do comportamento de cola estão dependentes da relação entre a elasticidade da cola e o tamanho e a falta de rugosidade dos grãos. O nível de resiliência máxima é conseguido com a cola no estado de borracha vitrificada.

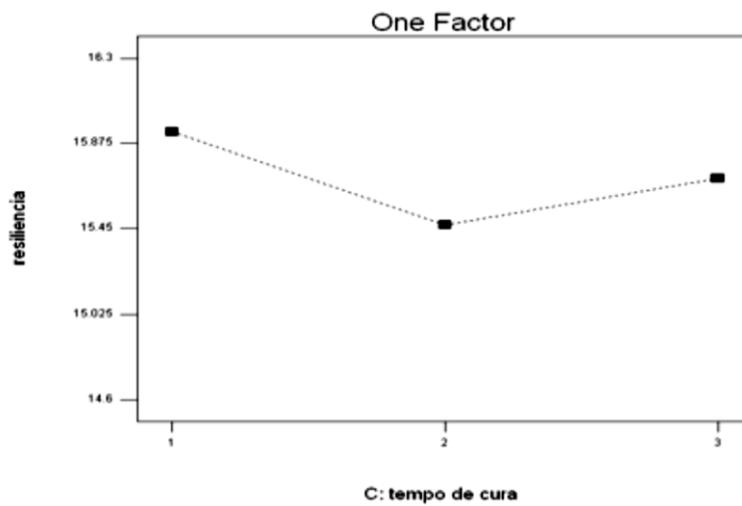
A resiliência por sua vez é independente da temperatura de cura.



**Figura 34:** Gráfico de variação da força na rotura em função do fator A: % cola



**Figura 35:** Gráfico de variação da força na rotura em função do fator B: Água/iso



**Figura 36:** Gráfico de variação da força na rotura em função do fator C: Tempo de Cura

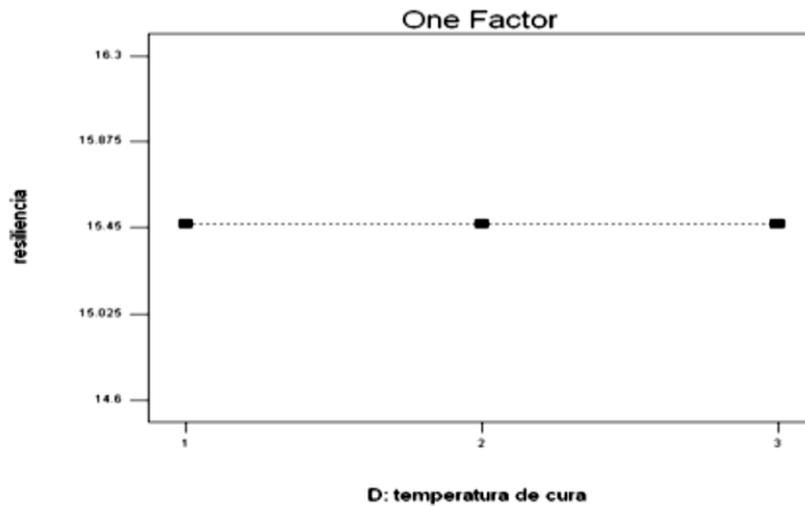


Figura 37: Gráfico de variação da força na rotura em função do fator D: Temperatura de Cura

#### 5.4.2 Efeito dos vários fatores na dureza

Nos gráficos das figuras 38 a 41 apresenta-se a análise do efeito dos vários fatores na dureza dos aglomerados. É de salientar que quanto maior for a deformação sofrida pelo aglomerado, menor é a sua dureza.

Verifica-se que quanto maior a quantidade de cola maior o valor de dureza porque com o aumento do nível de cola aumenta o valor de densidade de reticulações e o aglomerado torna-se mais rijo.

Quanto maior a quantidade de água maior será o valor de dureza, porque aumenta o nível de reticulações na interface dos grãos mesmo havendo falta de poros no grão. No nível 3 forma-se uma Poliureia, altamente coesa que tem maior valor de dureza.

Ao longo do tempo a cola passa por diferentes estados, nos quais o tamanho do granulado e a rugosidade irá influenciar a dureza ao longo do tempo de cura. O aumento de dureza no nível 2 pode dever-se a solubilização de dímeros e ao aumento da coesão. E o valor do nível 3 é mais macia porque as cadeias de isocianato do MDI que não reagiram podem reagir entre si para formarem dímeros ou trímeros de isocianato do MDI e com isso diminui-se o valor de coesão.

As propriedades de dureza são independentes do valor de temperatura utilizada na cura.

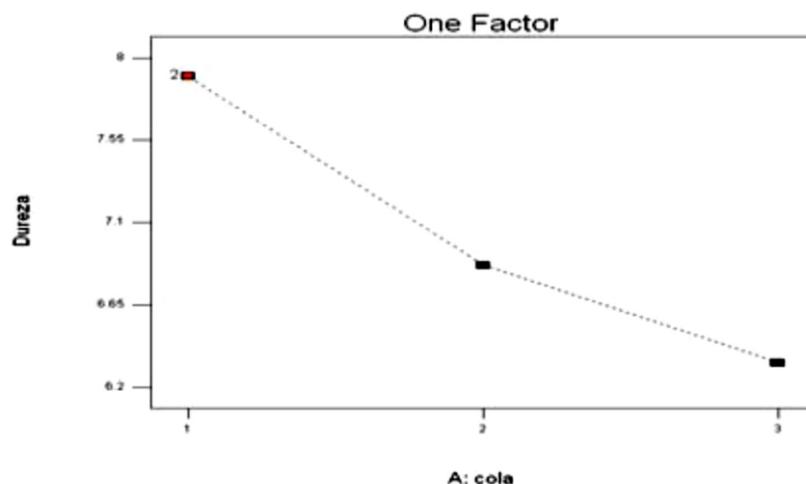


Figura 38: Gráfico de variação da força na rotura em função do factor A: Cola

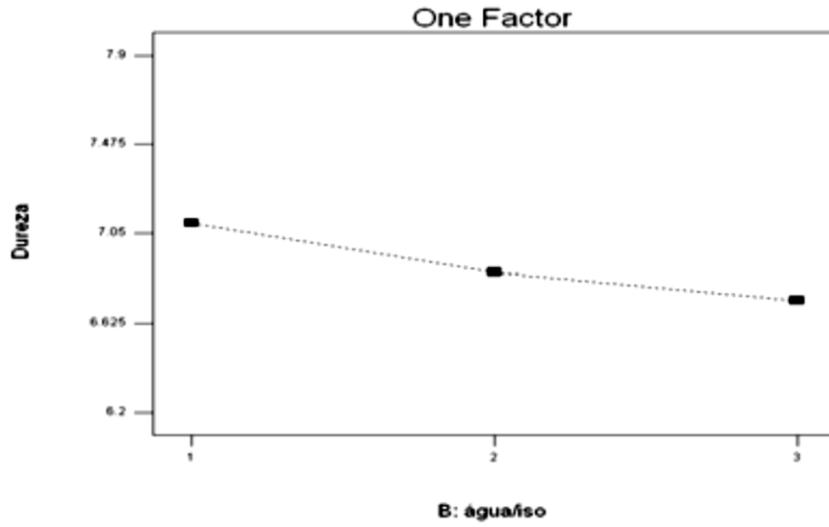


Figura 39: Gráfico de variação da força na rotura em função do fator B: Água/iso

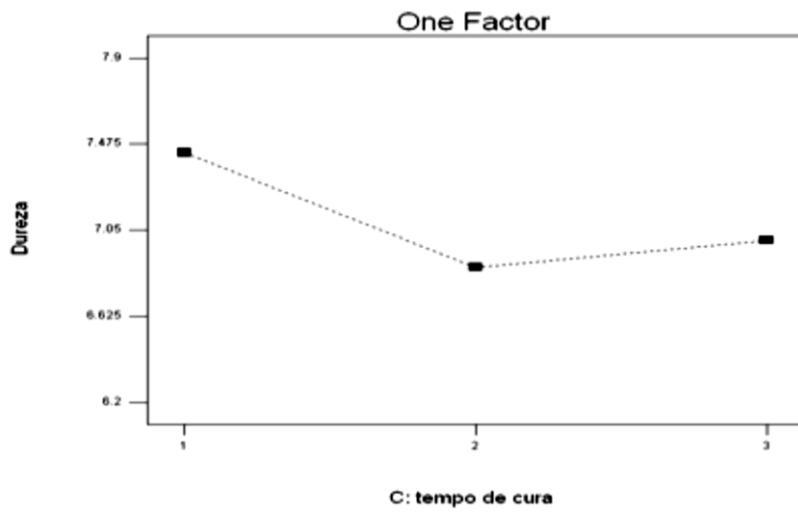


Figura 40: Gráfico de variação da força na rotura em função do fator C: Tempo de Cura

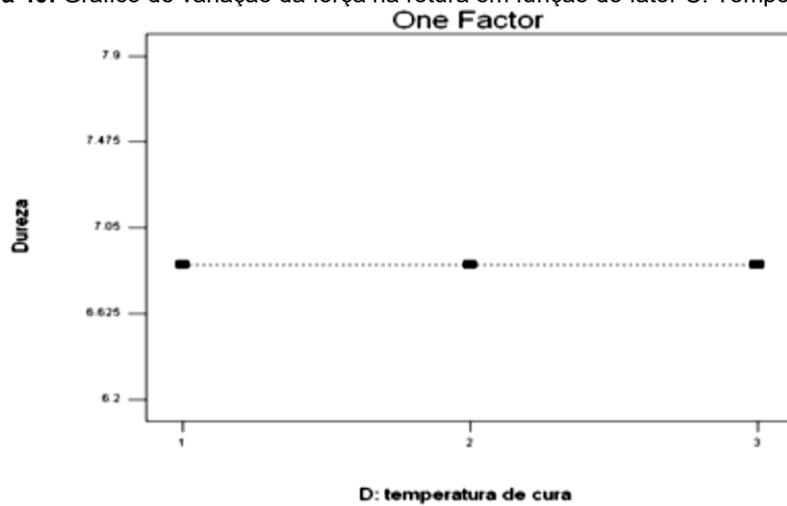


Figura 41: Gráfico de variação da força na rotura em função do fator D: Temperatura de Cura

### 5.4.3 Efeito dos vários fatores na Deformação na Rotura

Nos gráficos das figuras 42 a 45, apresenta-se a análise do efeito dos vários fatores na deformação na rotura dos aglomerados. É de esperar que os valores de deformação na rotura sigam as mesmas tendências dos valores de deformação registados no ensaio de dureza. Pode no entanto haver desvios uma vez que o ensaio de dureza regista a deformação do material à superfície enquanto que o ensaio de tração mede a deformação do material no interior do aglomerado.

Quanto maior a quantidade de cola maior o valor de deformação na rotura porque aumenta a densidade de reticulações e a espessura do filme na interface dos grãos, no entanto a falta de adesão mecânica influencia os resultados finais.

Um baixo nível de água gera menor número de reticulações biureto, mas no nível 2 com o aumento das reticulações, há um abaixamento do valor de deformação na rotura, porque a superfície dos grânulos é praticamente lisa e as reticulações deslizam na interface. A formação de uma Poliureia, um polímero linear, cujos grupos ureia realizam ligações por pontes de hidrogênio, altamente coesa, explicam o elevado valor de deformação na rotura, já que a Poliureia pode formar um novelo coeso em torno dos grãos.

À medida que aumenta o tempo de cura diminui o valor de deformação na rotura devido à passagem da cola de um estado de menor liberdade molecular para um estado de maior liberdade molecular.

A temperatura de cura varia de modo quase constante, no entanto repara-se que no nível 1 provavelmente existe maior difusão devido ao grão de borracha manter as características iniciais dos pneus.

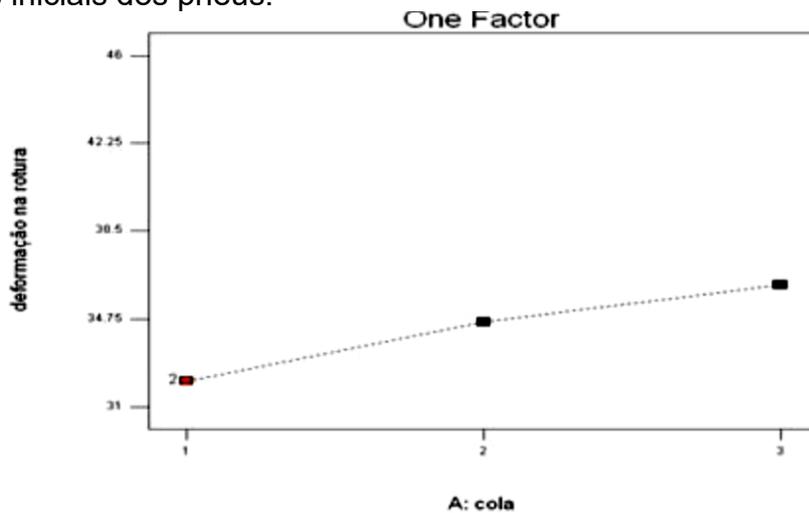


Figura 46: Gráfico de variação da força na rotura em função do fator A: Cola

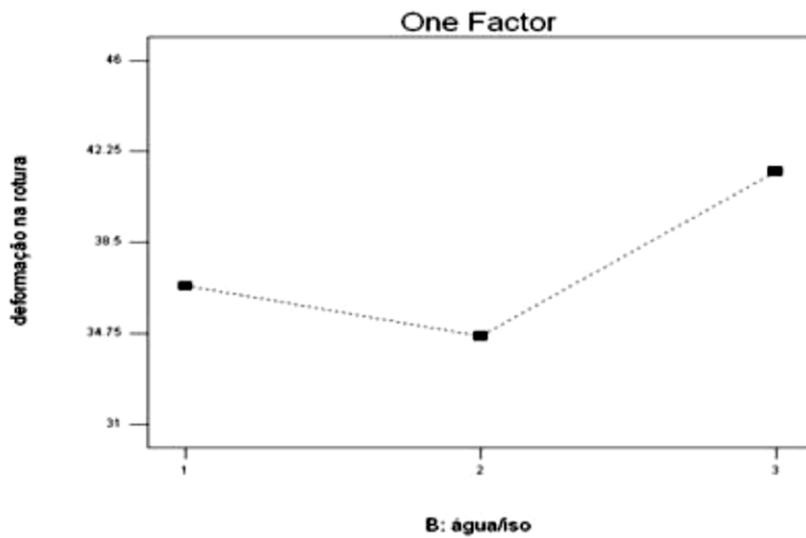


Figura 47: Gráfico de variação da força na rotura em função do fator B: água/iso

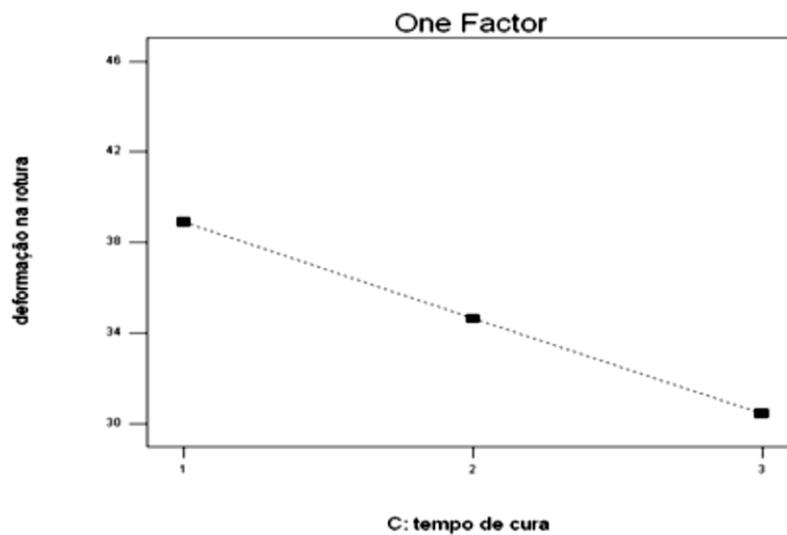


Figura 48: Gráfico de variação da força na rotura em função do fator C: Tempo de Cura

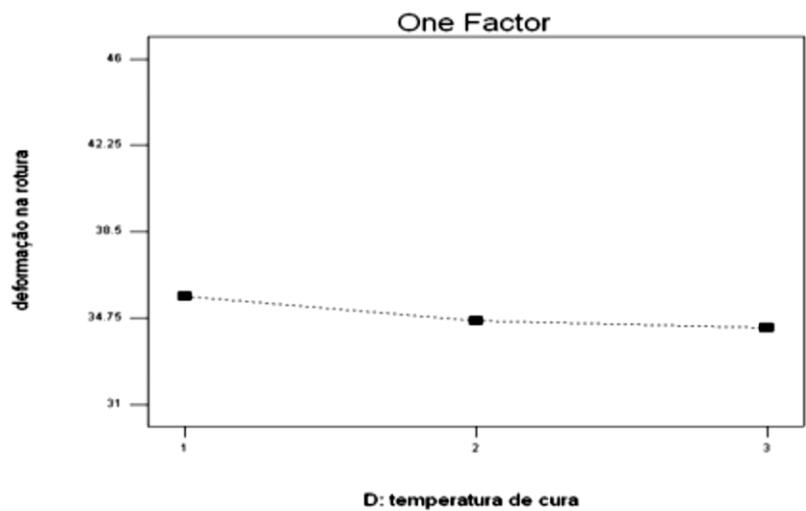


Figura 49: Gráfico de variação da força na rotura em função do fator D: Temperatura de Cura

#### 5.4.4 Efeito dos vários fatores na Força na Rotura

Nos gráficos das figuras 46 a 49 apresenta-se a análise do efeito dos vários fatores na força na rotura dos aglomerados. Estas propriedades indica-nos a eficácia da operação de colagem pois quanto maior a força na rotura mais bem coladas estão as partículas de borracha no aglomerado.

Verifica-se que para valores máximos de quantidade de cola, o valor de força na rotura é o máximo devido à maior densidade de reticulações biureto. Para baixas densidades de reticulações a superfície pouco rugosa e porosa impede a adesão. É necessário elevadas quantidades de cola para impregnar as superfícies do grão.

O nível 2, de água adicionado, garante menor valor de força na rotura, porque é para um nível de água mais baixo que o numero de reticulações biureto garante melhor valor de força na rotura. A Poliureia forma-se para o nível 3 em redor dos grânulos, tal como um novelo de lã e nestas condições é melhor o valor de força na rotura porque as reticulações biureto podem deslizar na interface dos grãos.

Como com o avanço da temperatura de cura a cola passa por diferentes fases e adquire maior mobilidade molecular, o valor de força na rotura diminui com o aumento do tempo de cura.

À medida que aumenta a temperatura aumenta a difusão molecular, no entanto obtém-se um valor mínimo para o nível 2 porque é possível que o aumento no nível 3 do valor de força na rotura se formar os trímeros, porque existe diminuição da coesão e consequentemente do valor de força na rotura.

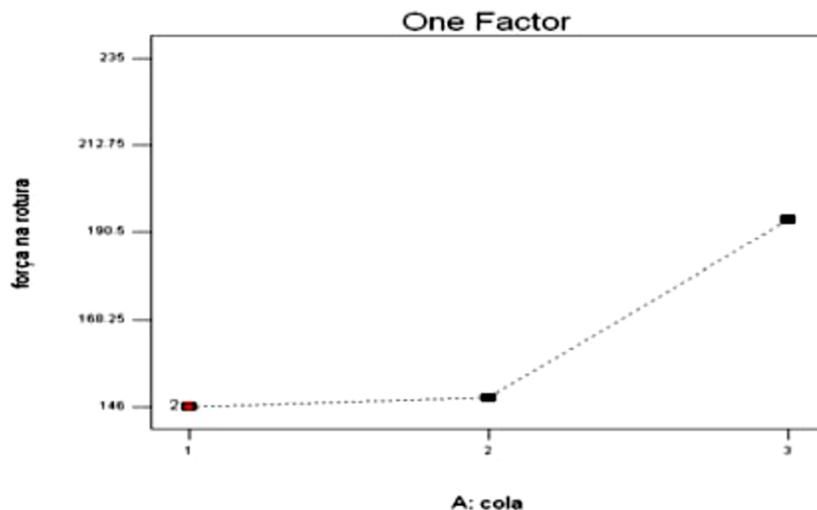


Figura 46: Gráfico de variação da força na rotura em função do fator A: Cola

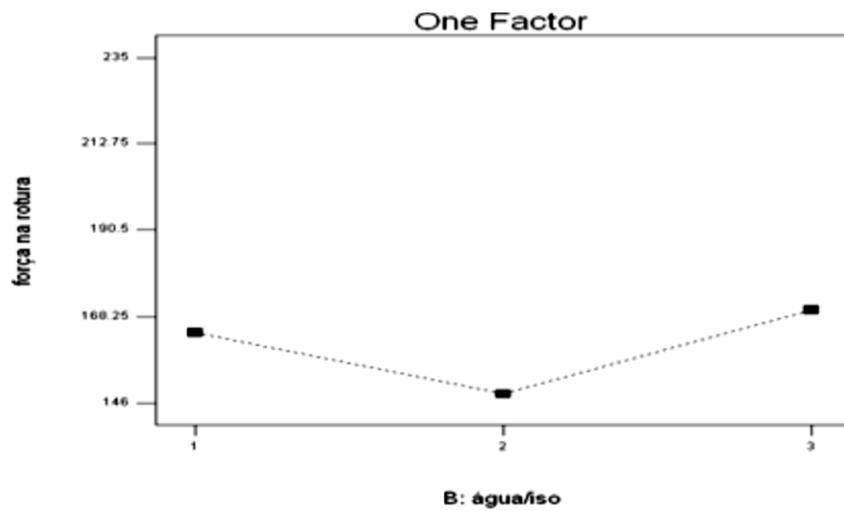


Figura 47: Gráfico de variação da força na rotura em função do fator B: água/iso

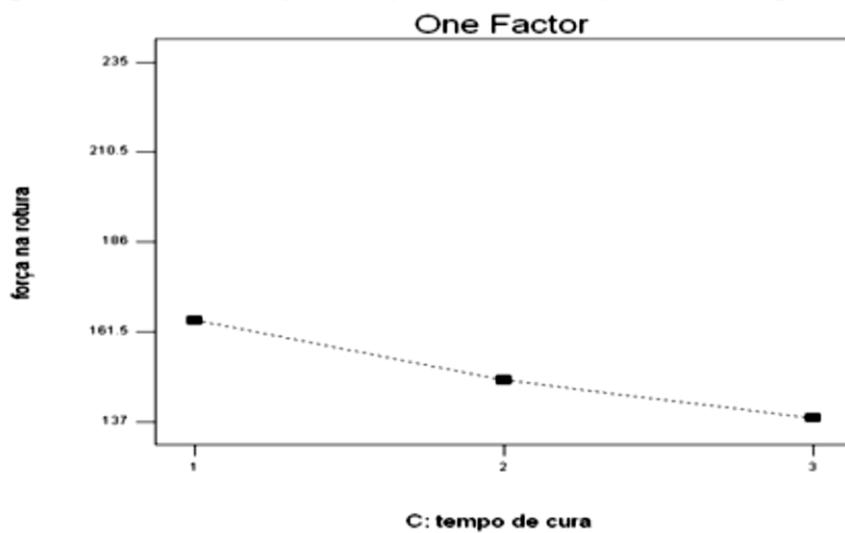


Figura 48: Gráfico de variação da força na rotura em função do fator C: Tempo de Cura

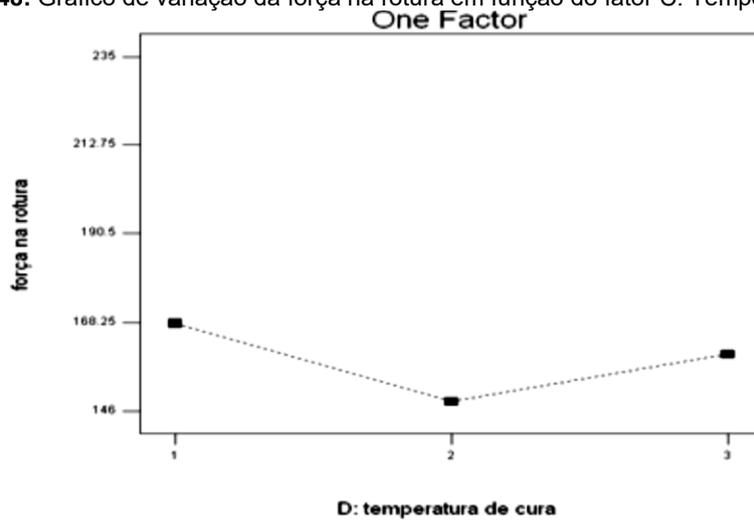


Figura 49: Gráfico de variação da força na rotura em função do fator D: Temperatura de Cura

## 5.5 APRESENTAÇÃO DO CONJUNTO ÓTIMO DE FATORES PARA O GRANULADO DA RECIPNEU

As importâncias dos fatores nas propriedades do aglomerado de borracha estão descritas na tabela 15.

Tabela 15: Importância dos fatores nas propriedades do aglomerado de borracha

	A: % Cola	B: Água/iso	C: tempo de cura	D: Temperatura de cura
Resistência à tração	47.77 (25.5%)	21.6 (11.5%)	26.0 (13.9%)	19.6 (10.5%)
Dureza	1.6 (22.3 %)	0.4 (5.6%)	0.5 (7.0%)	—
Resiliência	0.8 (5.1%)	0.8 (5.1%)	0.4 (2.6%)	—

### 5.5.1 Resistência à tração

O fator que mais afeta a propriedade é o fator A.

O ideal será ter um aglomerado com resistência máxima à tração porque isso quer dizer que o aglomerado não se desfaz com facilidade.

A formulação que conduzirá a uma resistência à tração máxima é (Ver gráficos):

1. Fator A: nível 3
2. Fator B: nível 1 ou 3
3. Fator C: nível 1
4. Fator D: nível 1 ou 3

### 5.5.2 Dureza

O fator que mais afeta a dureza é o fator A. O fator D não tem influência.

O ideal será ter um aglomerado com resiliência mínima porque isso quer dizer que o aglomerado é mais confortável para o utilizador.

A formulação que conduzirá a uma dureza mínima é (Ver gráficos):

1. Fator A: nível 1
2. Fator B: nível 1
3. Fator C: nível 1
4. Fator D: -

### 5.5.3 Resiliência

Os fatores que mais afetam a resiliência são os fatores A e B. O fator D não tem influência.

O ideal será ter um aglomerado com resiliência mínima porque isso quer dizer que o aglomerado dissipa a energia que lhe é fornecida. Quando a resiliência é elevada isso significa que a energia fornecida ao aglomerado é devolvida ao aglomerado em grande percentagem, o que limita a capacidade de amortecimento do aglomerado.

A formulação que conduzirá a uma resiliência mínima é (Ver gráficos):

1. Fator A: nível 3
2. Fator B: nível 1
3. Fator C: nível 2

4. Fator D: -

### 5.5.4 Determinação do conjunto ótimo de fatores para o granulado da Recipneu

Escolhe-se o nível de cola 3 porque é importante para a tração (25.5%), face às outras propriedades. A escolha do nível de água 1, reflete que para quantidades de cola 3 as propriedades de dureza e de resiliência não são as esperadas porque queremos dureza máxima e resiliência mínima. A temperatura de cura escolhida é 1 porque é mais importante para a tração (13.9%).

Tabela 16: Valores do conjunto ótimo de fatores para o granulado da Recipneu

Fator	Nível	Valor
A: %Cola	3	10%
B: Água/iso	1	1/100
C: Tempo de cura	1	10 min
D: Temperatura de cura	1	100°C

## 5.6 EXPERIÊNCIA DE CONFIRMAÇÃO

### 5.6.1 Granulado da Biosafe

Para confirmar os resultados procedeu-se à moldação de aglomerados utilizando o conjunto ótimo de fatores. No entanto só foi possível produzir o aglomerado mais fino, utilizado para os ensaios de tração. Na produção de aglomerados mais espessos, utilizado nas medições de dureza e de resiliência verificou-se que a dificuldade na homogeneização de uma quantidade superior de grânulos de borracha resultou em aglomerados com falta de consistência.

Os resultados obtidos apresentam-se na tabela 17.

Tabela 17: Valores de força na rotura e de deformação na rotura, para a experiência de confirmação com o granulado da Biosafe.

	Provet e	Força na Rotura (N)	Média (N)	Desvio padrão (N)	Deformação na Rotura (N)	Média (N)	Desvio padrão (mm)
Experiência de confirmação	1	166.2	199.7	33.8	49.3	53.0	8.2
	2	165.6			40.4		
	3	260.1			65.5		
	4	206.7			56.8		

No caso dos provetes para tração para o granulado da Biosafe existe uma maior densidade de reticulações e o filme em torno dos grãos é mais espesso com número de reticulações biuretó mais baixo em relação à quantidade intermédia (nível 2) em número suficiente para a rugosidade da superfície do grão de borracha. Para um tempo de cura de nível 1 a cola está no estado sólido vítreo e a sua menor mobilidade molecular adaptada à porosidade e rugosidade dos grãos garante valores elevados de deformação na rotura e bons resultados de força na rotura. A maior temperatura a que se utiliza o aglomerado deve-se a ser necessária uma maior temperatura para ocorrer difusão das cadeias, já que a borracha do grão foi cortada e rasgada.

### 5.6.2 Granulado da Recipneu

Para confirmar os resultados procedeu-se à moldação de aglomerados utilizando o conjunto ótimo de fatores. No entanto só foi possível produzir o aglomerado mais fino, utilizado para os ensaios de tração. Na produção de aglomerados mais espessos, utilizado nas medições de dureza e de resiliência verificou-se que a dificuldade na homogeneização de uma quantidade superior de grânulos de borracha resultou em aglomerados com falta de consistência.

Os resultados obtidos apresentam-se na tabela 18.

**Tabela 18:** Valores de força na rotura e de deformação na rotura, para a experiência de confirmação com o granulado da Recipneu.

	Provet e	Força na Rotura (N)	Médi a (N)	Desvio padrã o (N)	Deformaçã o na Rotura (N)	Médi a (N)	Desvio padrã o (mm)
<b>Experiência de confirmaçã o</b>	1	234.2	219.7	11.7	40.2	39.2	1.9
	2	222.8			41.1		
	3	202.2			36.4		
	4						

Nesta experiência, existe uma maior densidade de reticulações e o filme em torno dos grãos é mais espesso com numero de reticulações biureto mais baixo em relação à quantidade intermédia (nível 2) e em numero suficiente para a pouca rugosidade e poros da superfície do grão de borracha. Para um tempo de cura de nível 1 a maior dureza da cola devido a estar no estado vítreo fornece melhores propriedades devido às diferenças de elasticidade. Verifica-se também que dado o grão ter as mesmas características da borracha de um pneu a difusão da borracha do grão dá-se a menores temperaturas.

## 6 CONCLUSÃO

---

O valor obtido para a força na rotura, parâmetro maximizado na escolha do conjunto ótimo de fatores, não foi o esperado. Este valor deveria ser superior ao máximo obtido nas experiências realizadas, o que não se verificou. A justificação está relacionada com o facto de a matéria prima (grânulos) ser muito heterogênea. De qualquer modo, os aglomerados produzidos com o conjunto ótimo de fatores apresentam uma boa resistência à tração.

Quanto à dificuldade em produzir os aglomerados mais espessos, o que levou à impossibilidade de obter os valores de dureza e de resiliência está relacionada com a baixa quantidade de água utilizada. Já na realização das experiências do plano se tinha verificado que com a quantidade de água mais baixa era muito difícil e por vezes impossível produzir os aglomerados mais espessos.

O que se deveria ter feito era reiniciar o plano utilizando como quantidade mínima de água um valor superior a 1. Assim, embora o conjunto ótimo de fatores obtido através da metodologia DOE não tenha permitido obter os aglomerados ótimos, pelas razões já discutidas, este trabalho permitiu compreender os fenómenos envolvidos na produção.

A partir de todos os resultados obtidos e da análise do trabalho realizado para o granulado da Biosafe podemos antever que as condições a utilizar em escala industrial deveriam ser: 10% cola, 2/100 de água/iso, 120°C de temperatura e quinze minutos de cura.

Para o granulado da Recipneu, pode-se antever que as condições em escala industrial deveriam de ser 10% de cola, 2/100 água/iso, 100° de temperatura de cura e 10 minutos de cura.

Com estas condições conseguir-se-ia obter aglomerados com boas propriedades porque é maior a quantidade de água e a mistura é mais fácil de realizar pelos grãos.

Infelizmente o tempo disponível para a realização do trabalho não permitiu confirmar estas conclusões.

## 7 BIBLIOGRAFIA

---

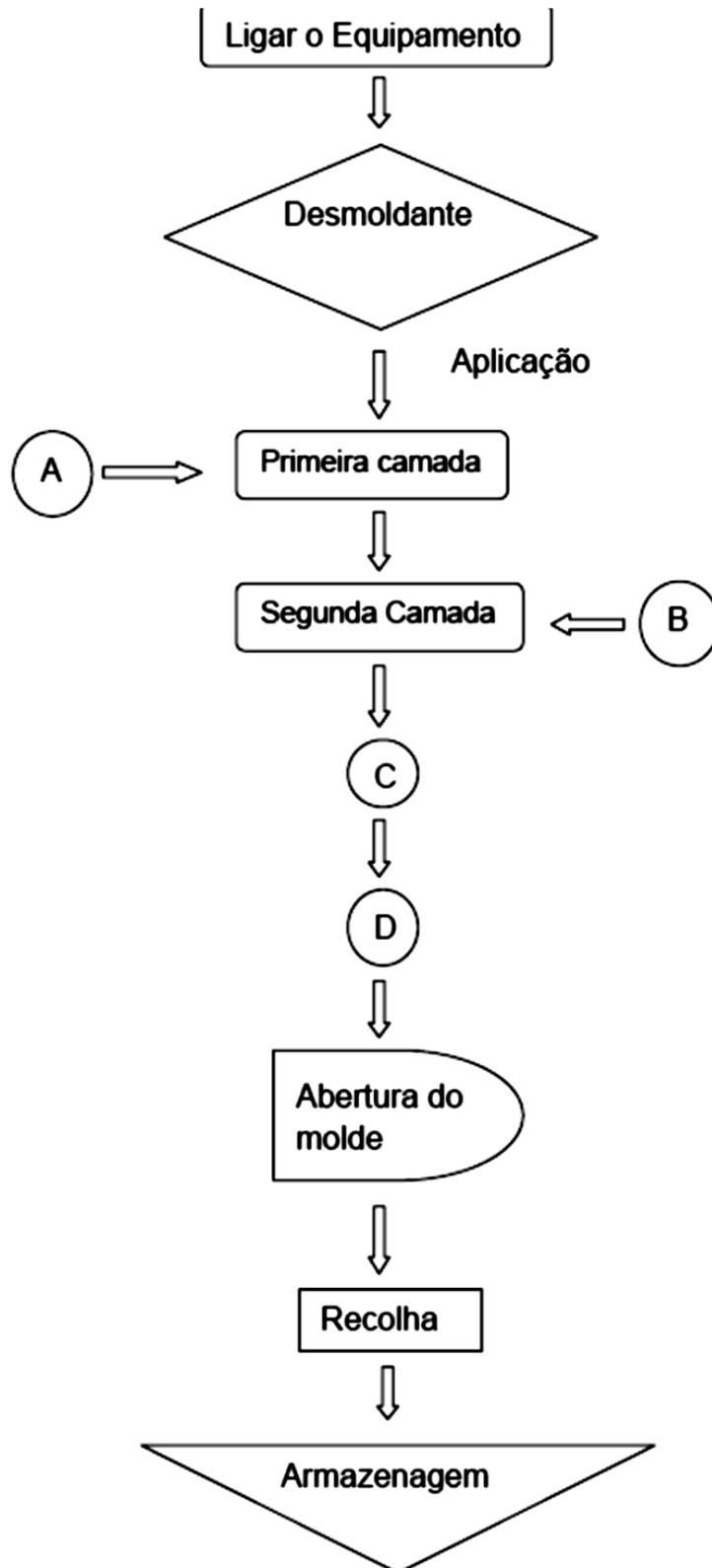
- Biosafe. (2008). Informação Técnica. Biosafe.
- Campos, P. (2007). *Aproveitamento Industrial da Borracha Reciclada de Pneus Usados ( a reciclagem do resíduo Objectivos ( relativos ao SGPU )*. Universidade do Minho.
- Chang, R. (2005). *Quimica* (5th Editio). McGraw-Hill.
- Ciesielski, A. (1999). *Introduction to Rubber Technology*. (R. Technology, Ed.) (Vol. 44). Rapra Technology Limited.
- Comyn, J. (1997). *Adhesion Science*. Royal Society of Chemistry.  
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1039/9781847550064>
- Harper, D. P. (1998). THE EVALUATION OF 4-4 ' DIPHENYLMETHANE DIISOCYANATE CURE IN A SATURATED STEAM ENVIRONMENT By A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Department of Civil and Environmental Engineering May 1998, (May), 92.
- Sarcol. (2001a). Ficha Segurança.pdf. S. Mamede de Infesta: Sarcol.
- Sarcol. (2001b). Ficha Técnica.pdf. S. Mamede de Infesta: Sarcol.
- Zheng, J. (2002). *Studies of Pf Resole / Isocyanate Hybrid Adhesives*. Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University in.

## **Anexos**

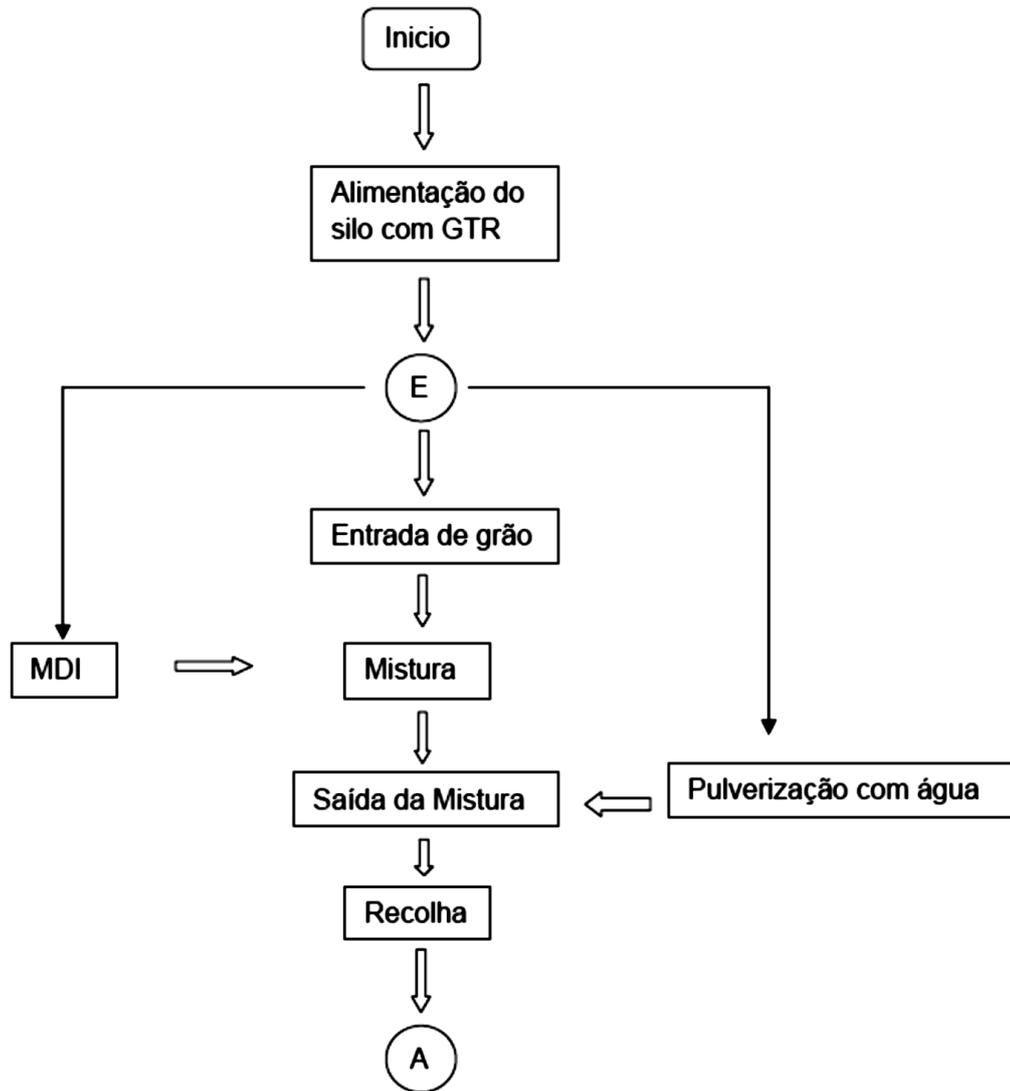
### Anexo 1 – Fluxogramas

Através do fluxograma pretende-se demonstrar qual a ordem das actividades do processo de produção, algumas delas conseguidas electronicamente e outras com a ajuda de um colaborador. Como fluxograma geral temos o fluxograma 1, o fluxograma 2 é respeitante à produção da primeira camada de MDI para deposição no molde. A mistura do reagente para a formação da camada colorida descreve-se no fluxograma 3. O fluxograma 4, 5 e 6 são respeitantes ao controlo electrónico do processo de prensagem, aquecimento e doseamento electrónico da quantidade de MDI e água adicionada á mistura.

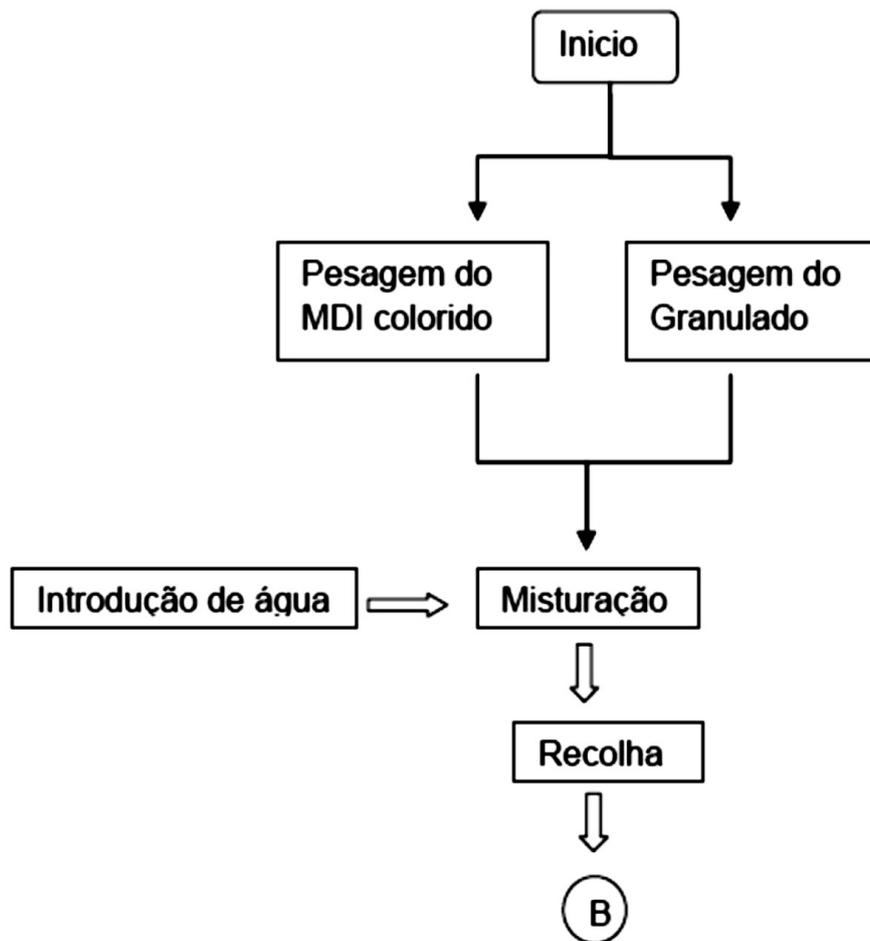
**Fluxograma 1:** Produção de pavimento Anti-Choque Bicolor



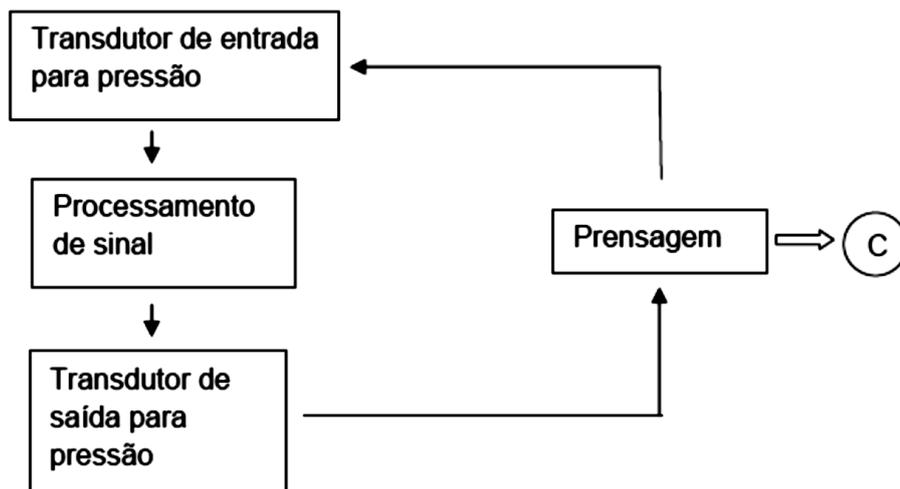
**Fluxograma 2:** Produção da camada transparente por doseamento electrónico de MDI



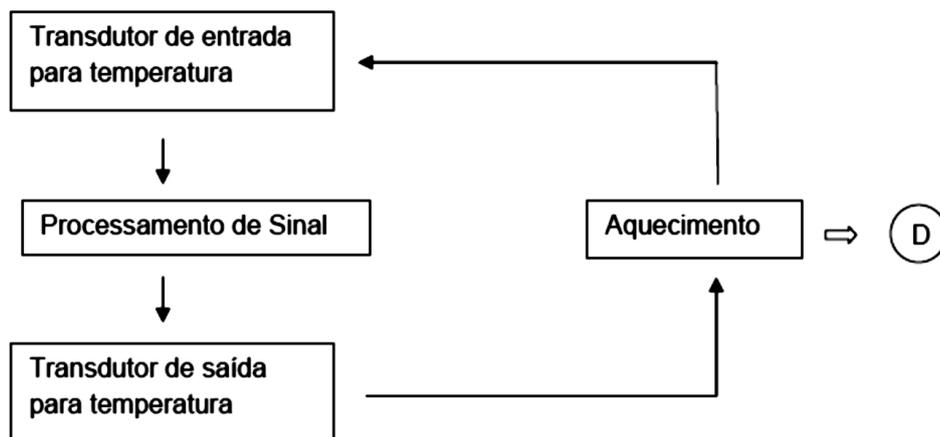
Fluxograma 3: Produção da camada colorida



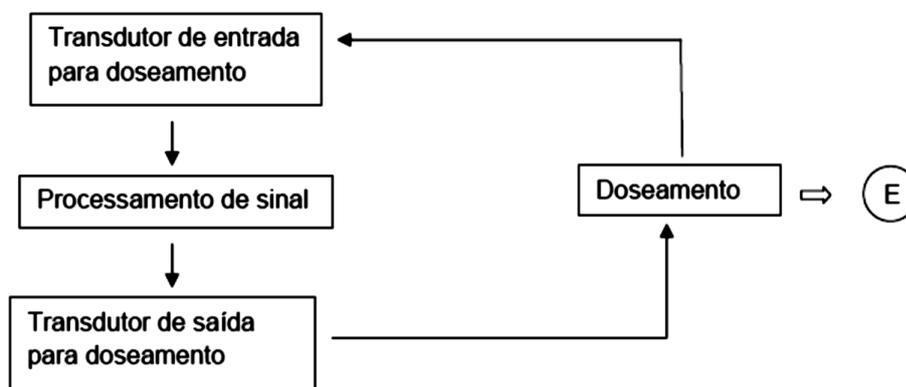
Fluxograma 4: Processo de prensagem de mistura



Fluxograma 5: Aquecimento da mistura de grão de borracha com cola



**Fluxograma 6:** Processo de doseamento electrónico do MDI transparente e da água para a formação da camada transparente



## Anexo II – Tabelas

Valores das quantidades utilizadas na produção de aglomerados de borracha e dos provetes de tracção, teóricos e práticos.

**Tabela 1:** Valores teóricos das quantidades de reagentes utilizadas na produção de aglomerados de borracha

	Exper iência 1	Exper iência 2	Exper iência 3	Exper iência 4	Exper iência 5	Exper iência 6	Exper iência 7	Exper iência 8	Exper iência 9
<b>Massa de aglomerado de borracha (g)</b>	–	704.1	703.5 6	689.4	688.8	688.1	674.2 5	673.5	672.6
<b>Massa de MDI (g)</b>	–	45	45	60	60	60	75	75	75
<b>Volume de água (ml)</b>	–	0.90	1.44	0.60	1.20	1.92	0.75	1.50	2.40

**Tabela 2:** Valores práticos das quantidades utilizadas para a produção de aglomerados de borracha com grão da Recipneu

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9
<b>Massa de granulado de Borracha</b>	–	704	703.5	689.4	689	688	674.3	–	672.1
<b>Massa do recipiente em plástico</b>	–	110	112	113	116	142	119	–	118
<b>Massa do copo em plástico</b>	–	3	8	8.5	9	3	6	–	8
<b>Massa de MDI</b>	–	45	45	60	60	60	75	–	75
<b>Água</b>	–	0.90	1.44	0.60	1.20	1.92	0.75	–	2.40

**Tabela 3:** Valores práticos da quantidade de reagentes e recipientes utilizados na produção de aglomerados de borracha com grão da Biosafe

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9
Massa de granulado de borracha (g)	–	704	703.5	689.4	689	688	674	673.5	672.5
Massa do recipiente em plástico (g)	–	111	111.5	112	112	112	112	115	114
Massa do copo em plástico (g)	–	2	6	5	5	6	3	8	8
Massa de MDI (g)	–	45	45	60	60	60	75	75	75
Água (ml)	–	0.90	1.44	0.60	1.20	1.92	0.75	1.50	2.40

**Tabela 4:** Valores teóricos para a produção de um provete de tracção com granulado da Biosafe e da Recipneu

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Massa de grão (g)	37.57 6	37.55 2	37.52	36.76 8	36.73 6	36.69 8	35.9 6	35.9 2	35.87 2
Massa de MDI (g)	2.4	2.4	2.4	3.2	3.2	3.2	4.0	4.0	4.0
Volum e de água (ml)	0.024	0.048	0.076 8	0.032	0.064	0.102 4	0.04 0	0.08 0	0.128

**Tabela 5:** Valores de peso dos provetes de tracção com o grão da Recipneu

Experiência	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A (g)	38.30 0	40.13 1	37.78 6	41.11 1	38.24 7	36.59 3	38.52 6	37.76 5	38.80 4
B (g)	40.18 4	40.34 2	39.73 5	37.14 7	39.57 5	36.06 3	40.37 0	41.34 1	39.57 4
C (g)	39.32 0	38.64 4	40.46 0	39.64 4	39.79 6	37.88 0	40.25 4	39.57 2	38.60 6

<b>D (g)</b>	39.83 7	39.31 1	39.93 7	39.54 0	39.96 6	39.76 5	37.72 5	39.54 7	41.24 0
--------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------

**Tabela 6:** Valores práticos das quantidades utilizadas na produção de provetes de tracção com aglomerado da Biosafe

<b>Experiência</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
<b>A (g)</b>	41.44 4	36.57 0	38.27 2	42.04 1	37.28 4	39.37 5	38.31 8	38.38 4	36.12 0
<b>B (g)</b>	38.07 9	39.26 9	40.00 6	40.79 3	39.86 7	39.60 4	37.53 9	40.09 7	36.28 1
<b>C (g)</b>	38.03 5	40.52 0	37.15 2	40.43 0	38.07 9	40.28 0	38.78 9	39.70 2	37.05 5
<b>D (g)</b>	37.88 4	39.79 2	39.87 6	37.91 3	40.64 2	37.93 7	38.29 2	35.87 7	36.86 8

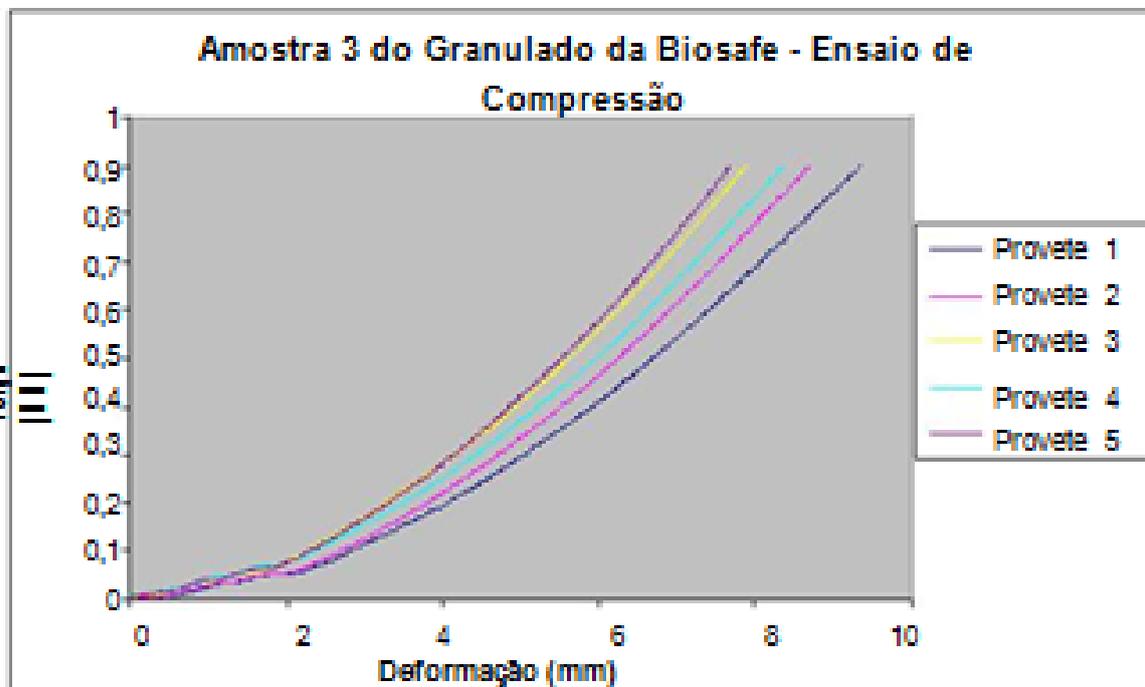
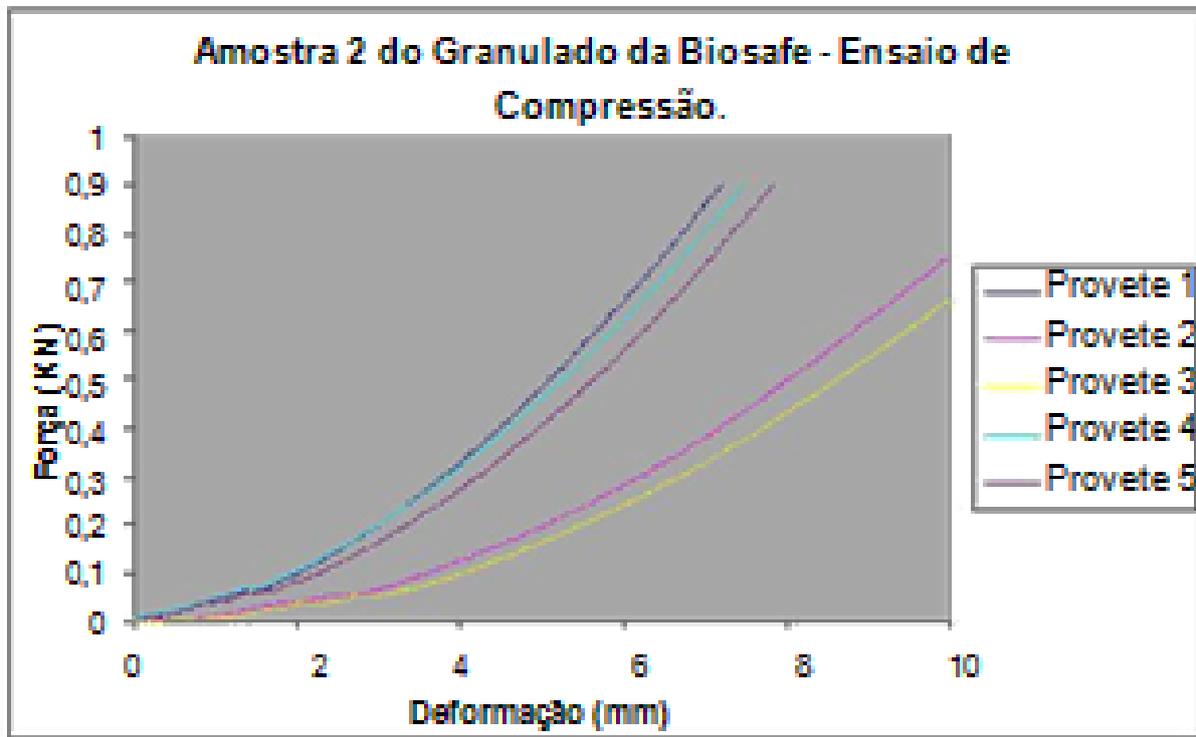
**Tabela 7:** Valores práticos das quantidades de grão, MDI, água utilizadas na realização de experiências com grão da Biosafe e recipientes contentores

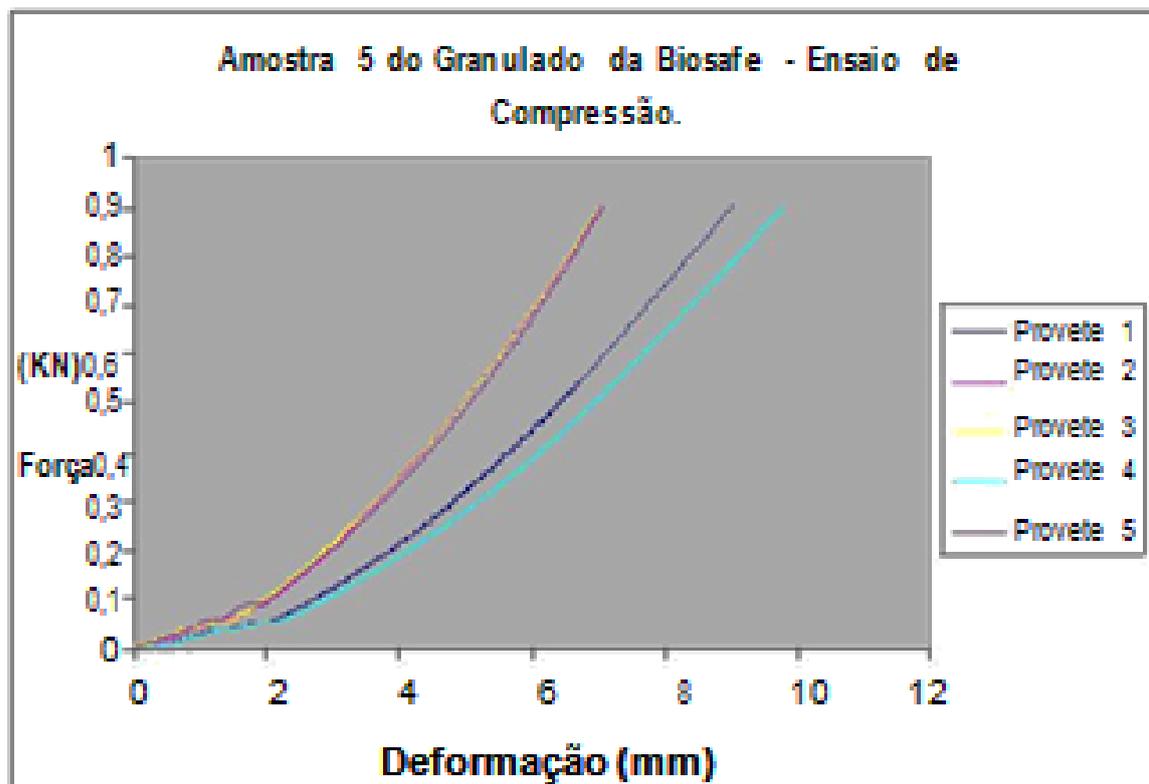
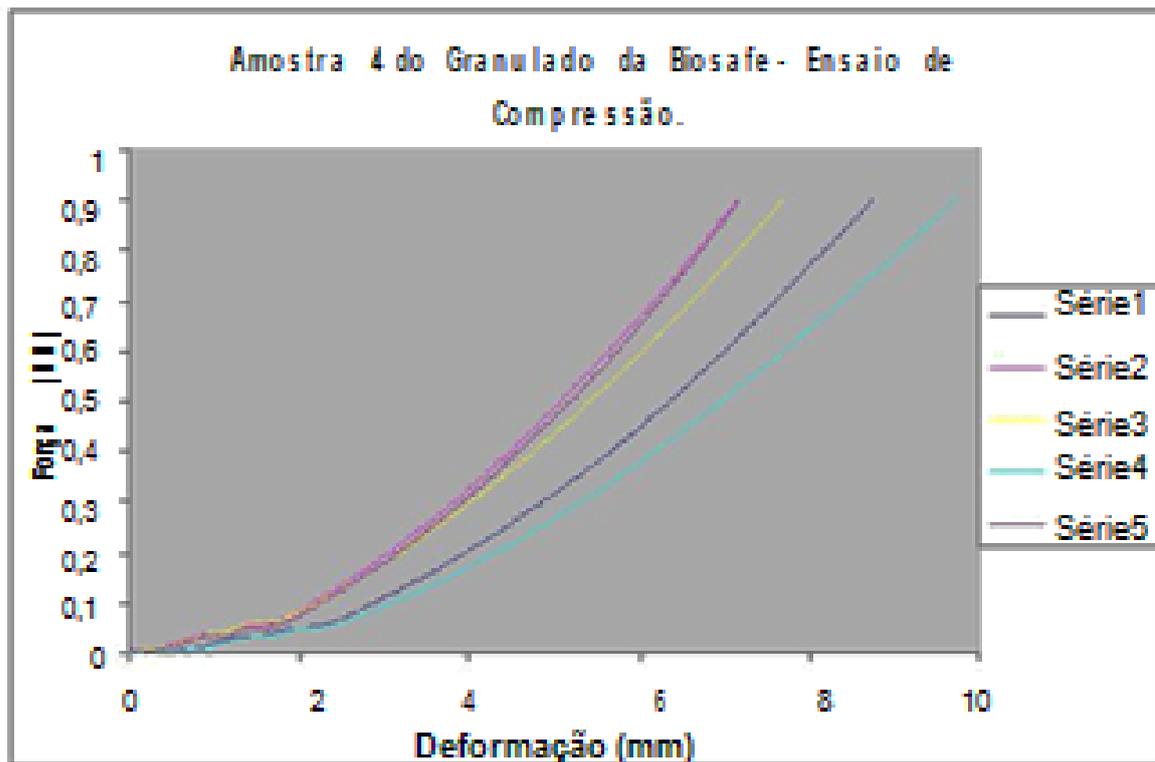
<b>Experiência</b>	<b>Provete</b>	<b>Massa do copo (g)</b>	<b>Massa de MDI (g)</b>	<b>Volume de água (ml)</b>	<b>Massa do recipiente em plástico (g)</b>	<b>Massa de grão (g)</b>
<b>1</b>	1 e 2	2.0	5.5	0.05	149.5	75.2
	3 e 4	3.0	4.8	0.05	150.0	75.2
<b>2</b>	1 e 2	3.0	4.8	0.09	151.0	75.1
	3 e 4	3.0	4.8	0.09	151.5	75.1
<b>3</b>	1 e 2	3.5	4.8	0.15	152.0	75.0
	3 e 4	4.0	4.8	0.15	155.0	75.0
<b>4</b>	1 e 2	4.0	6.4	0.06	154.0	73.5
	3 e 4	4.0	6.4	0.06	155.0	73.5
<b>5</b>	1 e 2	2.0	6.4	0.13	141.0	73.5
	3 e 4	3.0	6.4	0.13	142.0	73.5
<b>6</b>	1 e 2	5.0	6.4	0.21	145.5	73.4
	3 e 4	5.0	6.4	0.21	154.8	73.4
<b>7</b>	1 e 2	3.0	8.0	0.08	142.0	71.9
	3 e 4	3.5	8.0	0.08	142.0	71.9
<b>8</b>	1 e 2	3.5	8.0	0.16	146.0	71.8
	3 e 4	3.5	8.0	0.16	144.0	71.8
<b>9</b>	1 e 2	4.5	8.0	0.26	144.0	71.8
	3 e 4	5	8.0	0.26	144.5	71.8

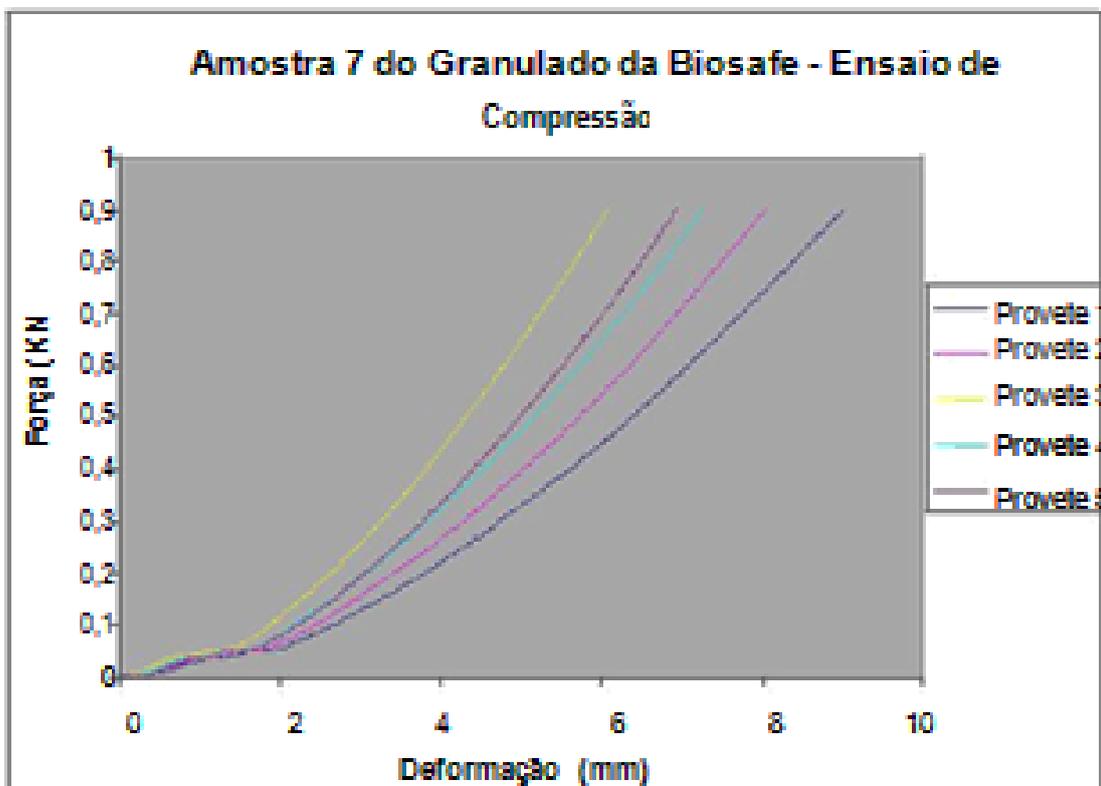
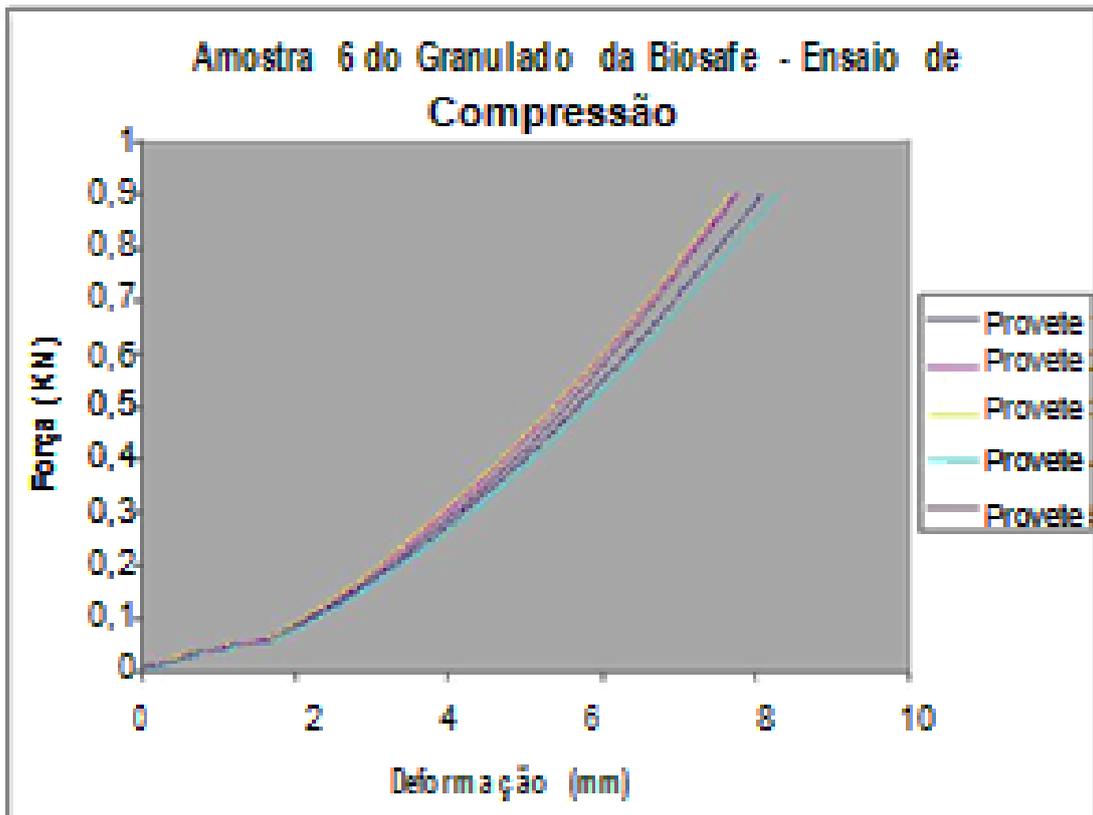
**Tabela 7:** Valores práticos das quantidades de grão, MDI, água utilizadas na realização de experiências com grão da Biosafe e recipientes contentores

<b>Experiência</b>	<b>Provete</b>	<b>Massa do copo (g)</b>	<b>Massa de MDI (g)</b>	<b>Volume de água (ml)</b>	<b>Massa do recipiente em plástico (g)</b>	<b>Massa de grão (g)</b>
<b>1</b>	1 e 2	5.5	4.8	0.05	146.0	75.2
	3 e 4	5.5	4.8	0.05	146.0	75.2
<b>2</b>	1 e 2	4.0	4.8	0.10	145.5	75.1
	3 e 4	5.0	4.8	0.10	148.5	75.1
<b>3</b>	1 e 2	5.0	4.8	0.15	147.0	75.0
	3 e 4	5.0	4.8	0.15	148.0	75.0
<b>4</b>	1 e 2	5.0	6.4	0.06	151.0	73.5
	3 e 4	6.0	6.4	0.06	146.0	73.5
<b>5</b>	1 e 2	2.0	6.4	0.13	145.5	73.5
	3 e 4	3.5	6.4	0.13	146.0	73.5
<b>6</b>	1 e 2	3.0	6.4	0.21	146.5	73.4
	3 e 4	5.0	6.4	0.21	147.0	73.4
<b>7</b>	1 e 2	4.0	8.0	0.08	147.0	71.9
	3 e 4	5.0	8.0	0.08	149.0	71.9
<b>8</b>	1 e 2	3.5	8.0	0.16	150.0	71.8
	3 e 4	3.5	8.0	0.16	149.0	71.8
<b>9</b>	1 e 2	5.0	8.0	0.26	145.0	71.8
	3 e 4	6.0	8.0	0.26	146.0	71.8

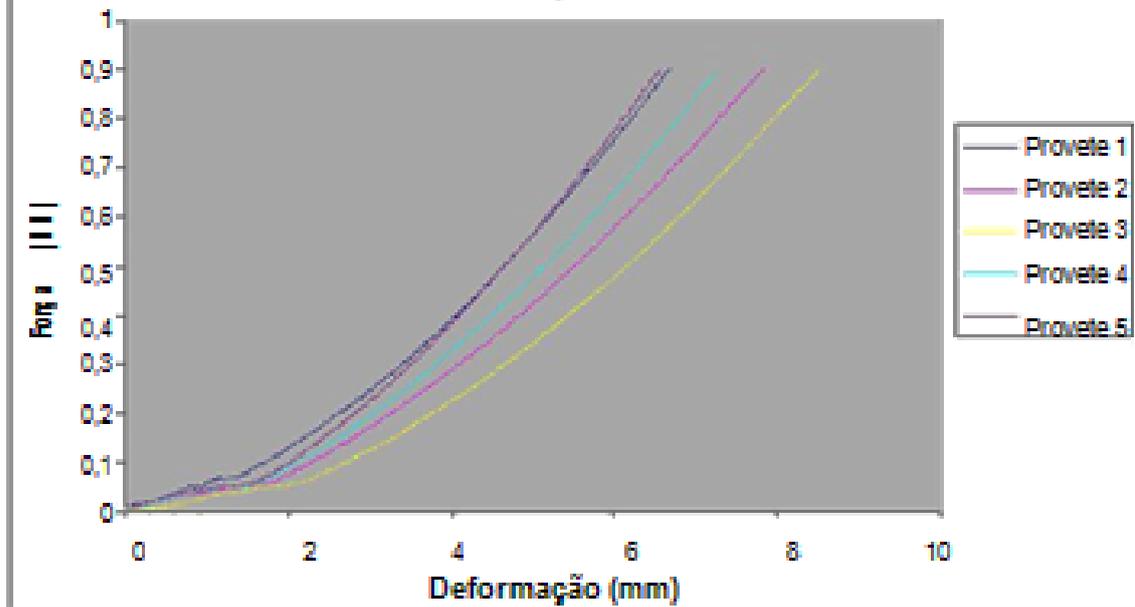
## Anexo III – Gráficos de Ensaio de Dureza



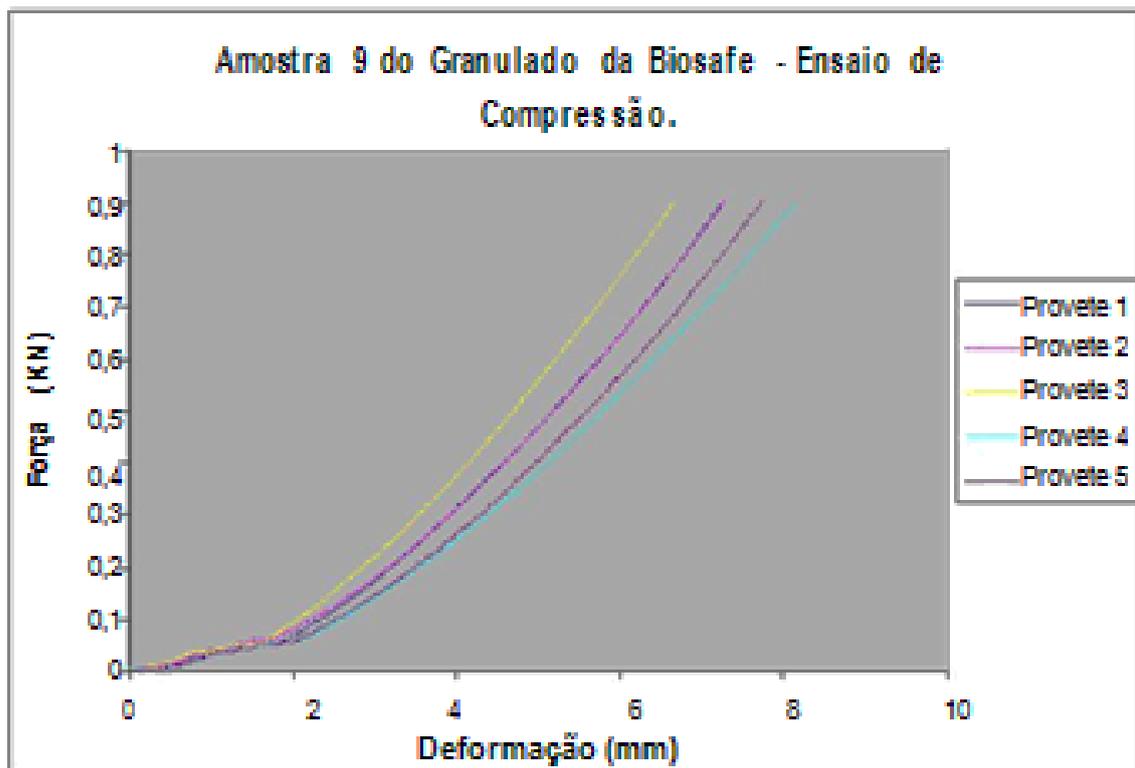


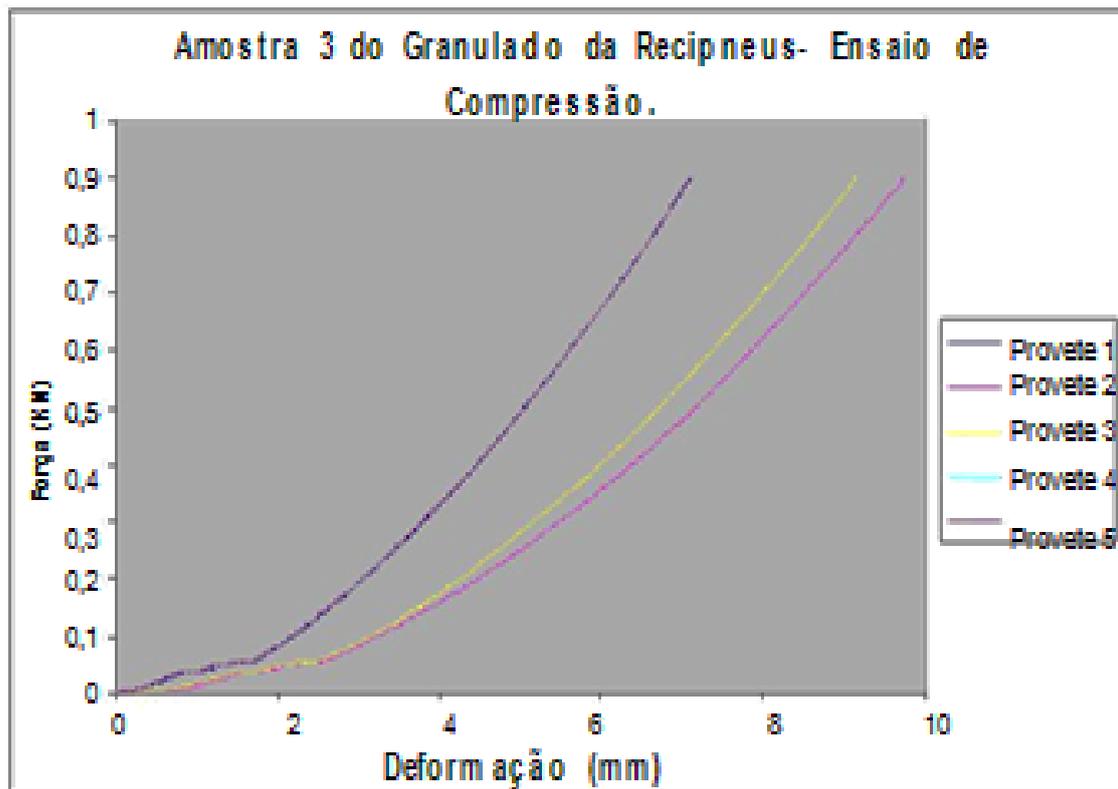
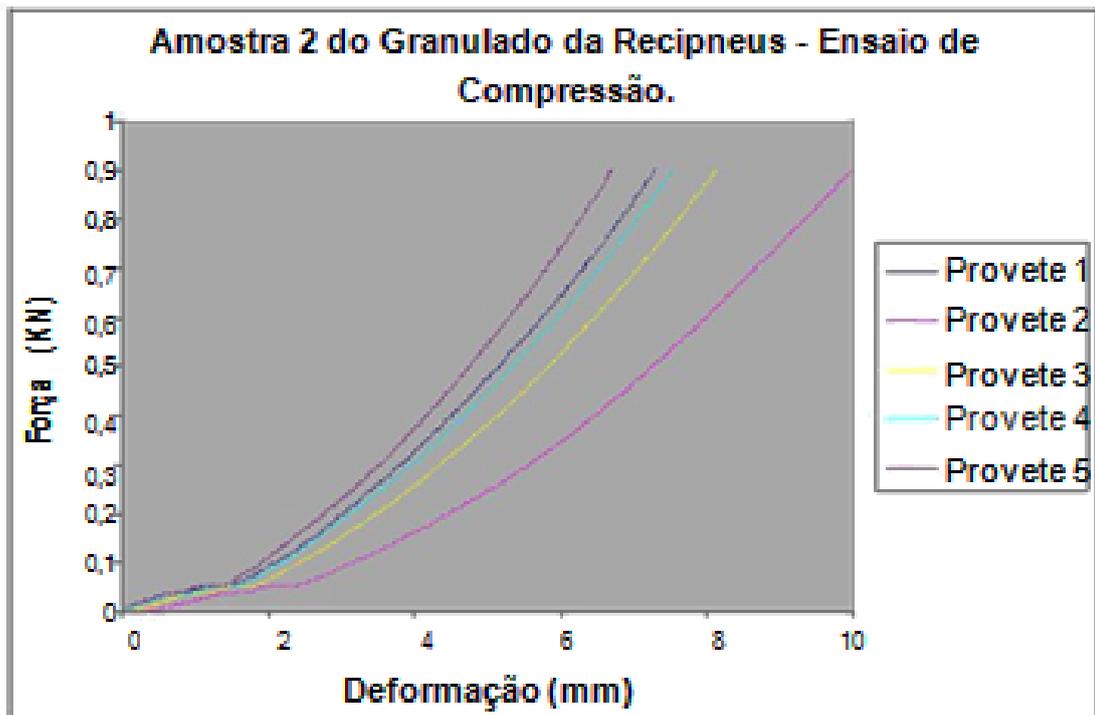


**Amostra 8 do Granulado da Biosafe - Ensaio de Compressão.**

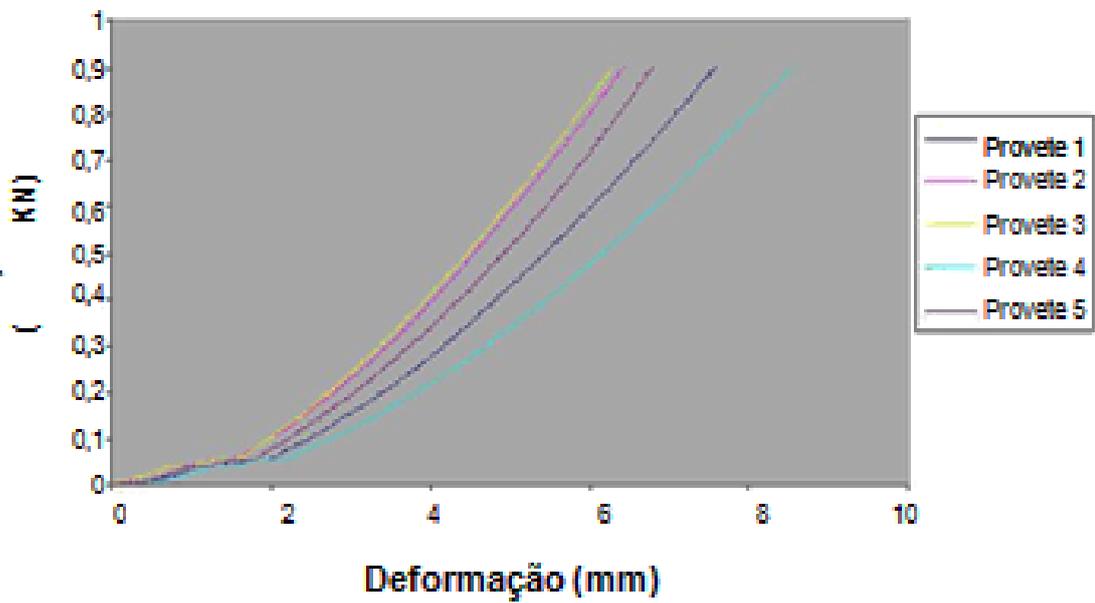


**Amostra 9 do Granulado da Biosafe - Ensaio de Compressão.**

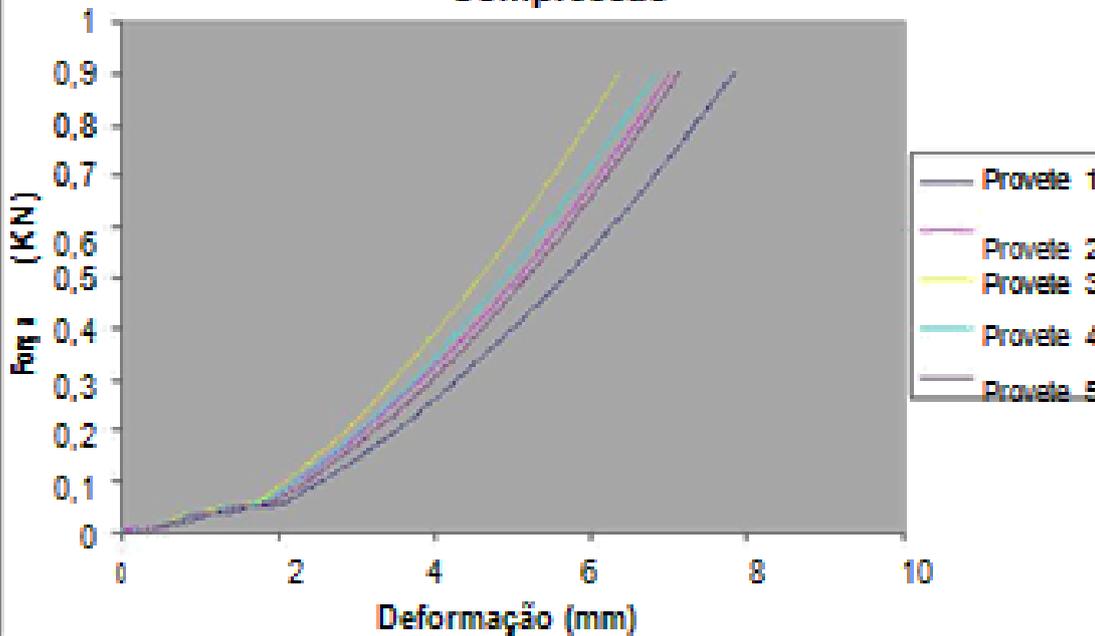




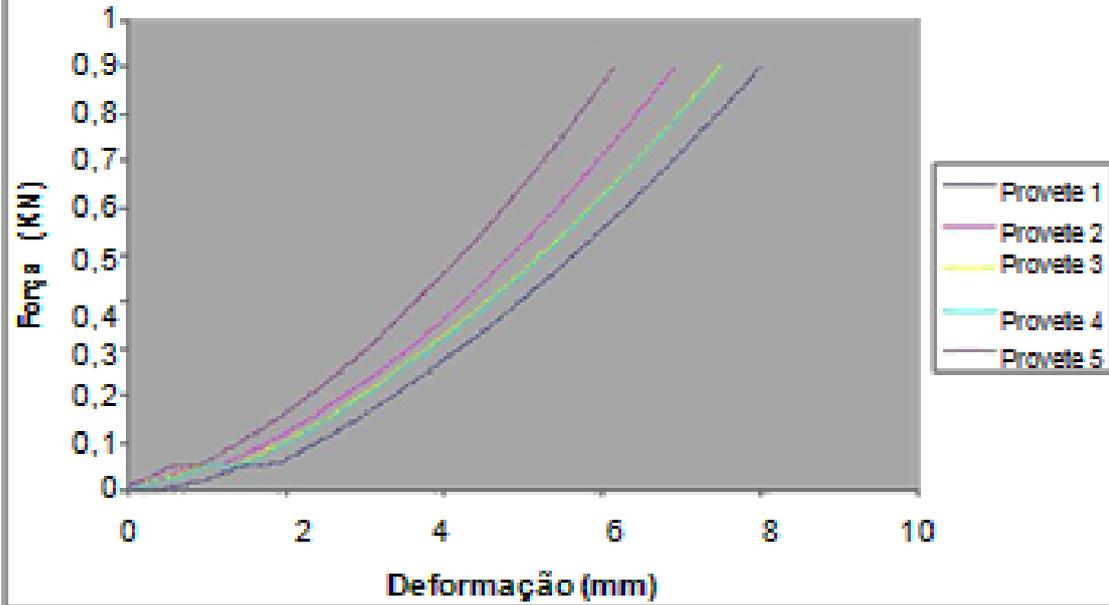
### Amostra 4 do Granulado da Recipneu - Ensaio de Compressão



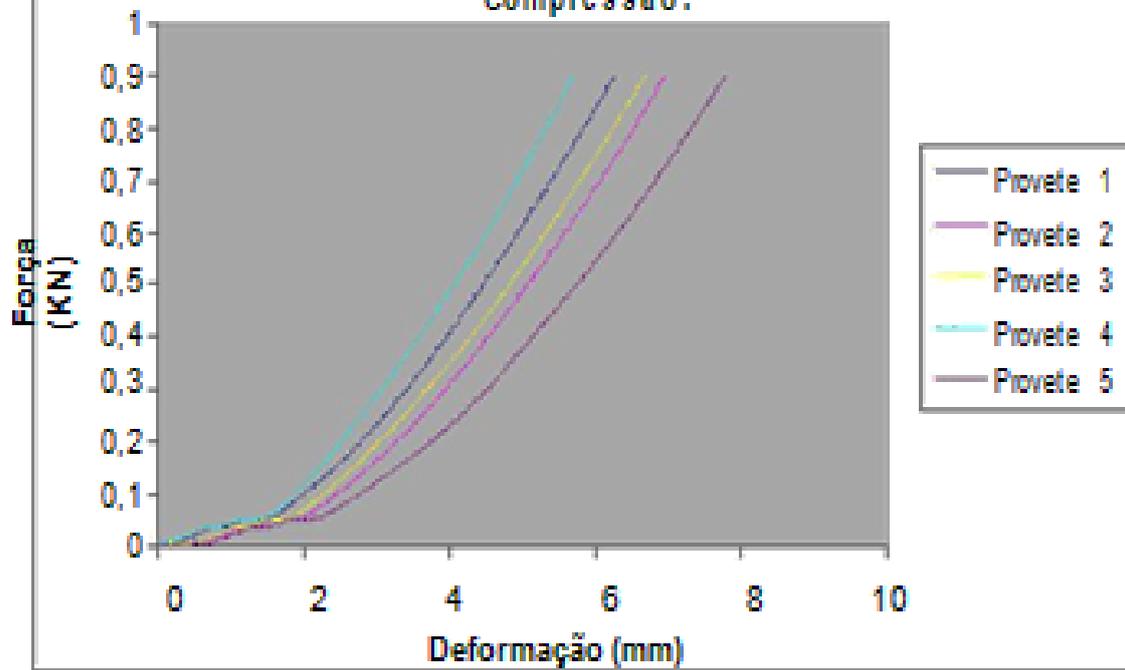
### Amostra 5 do Granulado da Recipneu - Ensaio de Compressão



**Amostra 6 do Granulado da Recipneu - Ensaio de Compressão.**



**Amostrra 7 do Granulado da Recipneus - Ensaio de Compressão.**



### Amostra 9 do Granulado da Recipneus - Ensaio de Compressão.

