

A utilização de enxofre insolúvel na Indústria da Borracha

Lima, Ana Sofia (Rubber Production & Lab Manager at Aloft)

Caetano, Mário J. L. (Consultor na Aloft)

RESUMO

O enxofre insolúvel é utilizado na Indústria da Borracha na prevenção da ocorrência de migrações em compostos de borracha não vulcanizada. Uma outra vantagem da sua utilização reside no aumento da estabilidade dos compostos de borracha durante a sua armazenagem, traduzida num prolongamento do seu período de utilização, retardando, de forma significativa, a redução do seu tempo de pré-vulcanização. Com este trabalho pretendemos evidenciar este interessante aspecto, nem sempre devidamente apreciado.

INTRODUÇÃO

O enxofre insolúvel é utilizado na Indústria da Borracha na prevenção da ocorrência de migrações (**blooming**). Isto é particularmente importante em muitos compostos de borracha utilizados no fabrico de pneus, revestimentos, compostos de borracha ligados a outros substratos, preformas, calandrados de borracha ou de borracha sobre telas (materiais utilizados em operações de confecção manual, semiautomática ou automática), onde a perda de pegajosidade origina, por regra, graves problemas nos processos.

A sua utilização é também importante em compostos de borracha que são fornecidos “**em verde**” (compostos no estado de não vulcanizados), onde o tempo e condições de transporte/armazenagem são deveras críticos.

Um aspecto decorrente da sua utilização, mas menos apreciado, diz respeito à maior segurança que confere aos compostos de borracha que permanecem em armazém ou em processo de fabrico, sem utilização imediata, e que se traduz numa ampliação do tempo de vida do composto ou, por outras palavras, numa redução muito mais lenta do tempo de pré-vulcanização.

Com efeito, depois de adicionados o acelerador (es) e o agente de vulcanização (enxofre), os compostos de borracha iniciam, mesmo à temperatura ambiente, um lento processo de reticulação (**crosslinking**) contributo para a sua história térmica.

Se a temperatura do local de armazenagem não for minimamente controlada, ou o arrefecimento do composto for deficitário, ocorrerá, num período relativamente curto (dependendo da composição de cada composto), uma pré-vulcanização do composto de borracha (*bin scorch*), inviabilizando o seu processamento.

O objectivo do presente trabalho é de quantificar os vários parâmetros reométricos em dois compostos de borracha, com a mesma constituição base e com o mesmo sistema de aceleração, mas possuindo um, como agente de vulcanização, enxofre normal (composto M-1); o outro, como agente de vulcanização, um tipo de enxofre insolúvel (composto M-2).

MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA UTILIZADOS

A. Materiais utilizados:

1. Composto base em borracha SBR (com sílica como carga reforçante);
2. Enxofre Pré-Disperso, S80;
3. Enxofre insolúvel IS 70;
4. Acelerador TMTD.

B. Equipamentos utilizados:

1. Misturador aberto de laboratório, Guix;
2. Reómetro ODR, Gibitre.

C. Metodologia:

1. Produção do composto base em SBR, em misturador interno;
2. Finalização do composto base (Compostos M-1 e M-2) em misturador aberto de laboratório, de acordo com a **Tabela 1**:



	Composto M-1: 	Composto M-2: 
Composto base:	200,0 g	200,0 g
Acelerador TMTD:	0,6 g	0,6 g
Enxofre S-80:	2,0 g (correspondente a 1,6 g de enxofre activo)	-
Enxofre insolúvel IS-70:	-	2,3 g (correspondente a 1,6 g de enxofre activo).

Tabela 1 – Finalização dos compostos M-1 e M-2

- Os compostos foram mantidos nas mesmas condições de armazenagem durante todo o tempo que decorreu este trabalho;
- Todos os ensaios reométricos foram realizados a 180°C. O primeiro ensaio foi realizado 30 minutos após a fase de mistura (Data: 2016-06-14); os valores de todos os parâmetros reométricos obtidos no decurso do estado são mostrados na **Tabela 2**. Nos **Gráficos 1 e 2** são mostradas as suas evoluções. Na **Figura 1** são apresentadas as curvas reométricas obtidas 24 horas após a fase de finalização (2016-06-15).

RESULTADOS

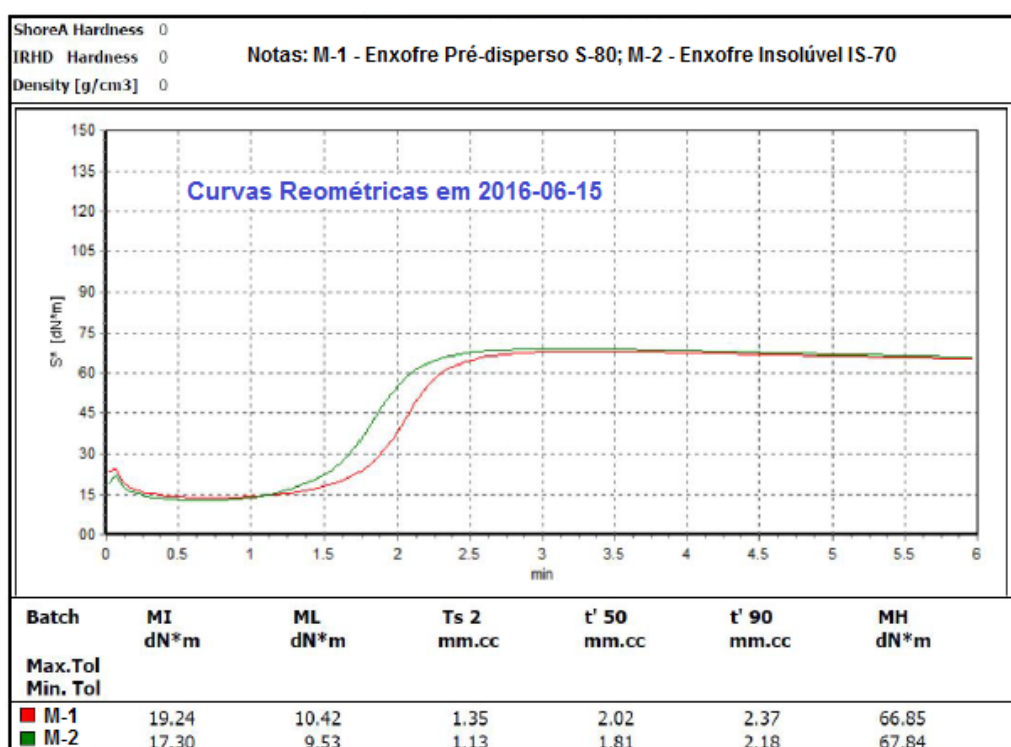


Figura 1 – Curvas reométricas obtidas 24 horas após a operação de finalização (2016-06-15)

Data ensaio	Composto M-1: ■			Composto M-2: ■		
	ts ₂ (min)	t ₅₀ (min)	t ₉₀ (min)	ts ₂ (min)	t ₅₀ (min)	t ₉₀ (min)
14-jun	1,43	2,13	2,48	1,31	2,02	2,39
15-jun	1,35	2,02	2,37	1,13	1,81	2,18
21-jun	1,30	1,99	2,34	1,09	1,76	2,11
28-jun	1,21	1,95	2,33	1,13	1,80	2,17
05-jul	0,85	1,57	2,01	1,08	1,74	2,11
08-jul	0,59	1,25	1,85	1,04	1,68	2,04
11-jul	0,29	0,75	1,45	1,10	1,76	2,13

Tabela 2 – Valores dos parâmetros reométricos obtidos ao longo do estudo.

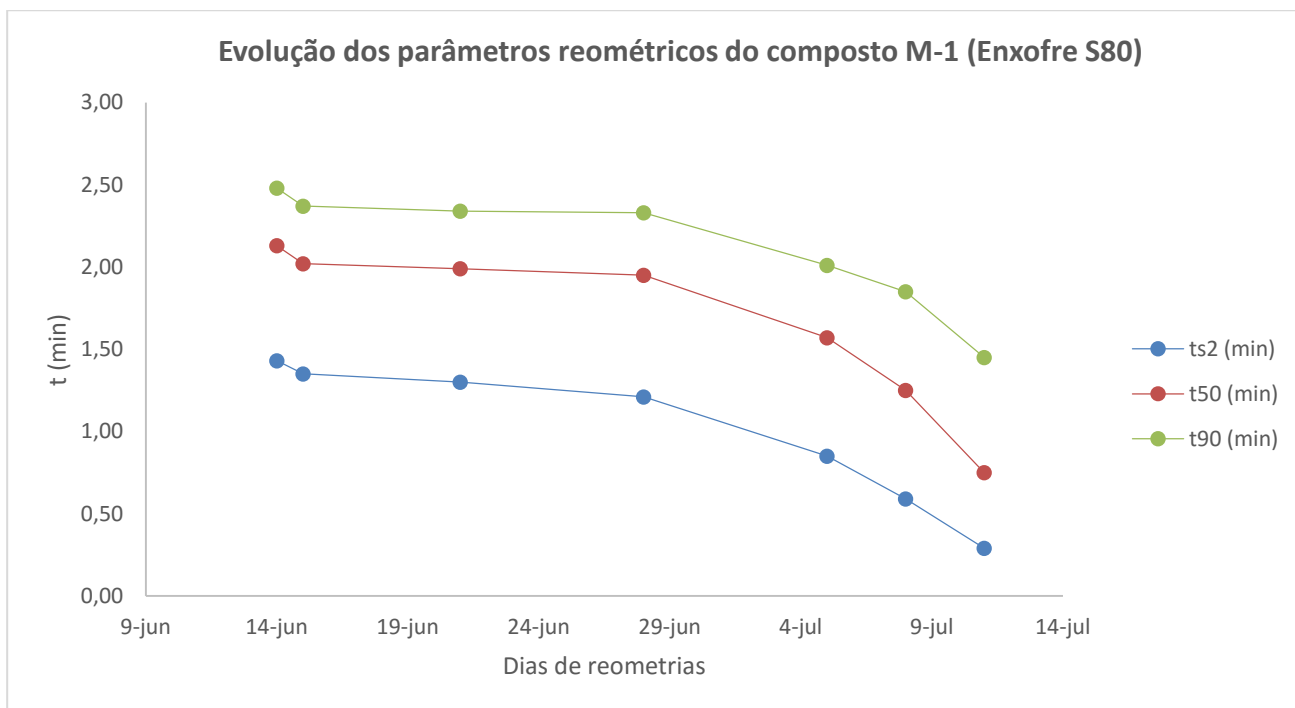


Gráfico 1 – Evolução dos parâmetros reométricos do composto M-1

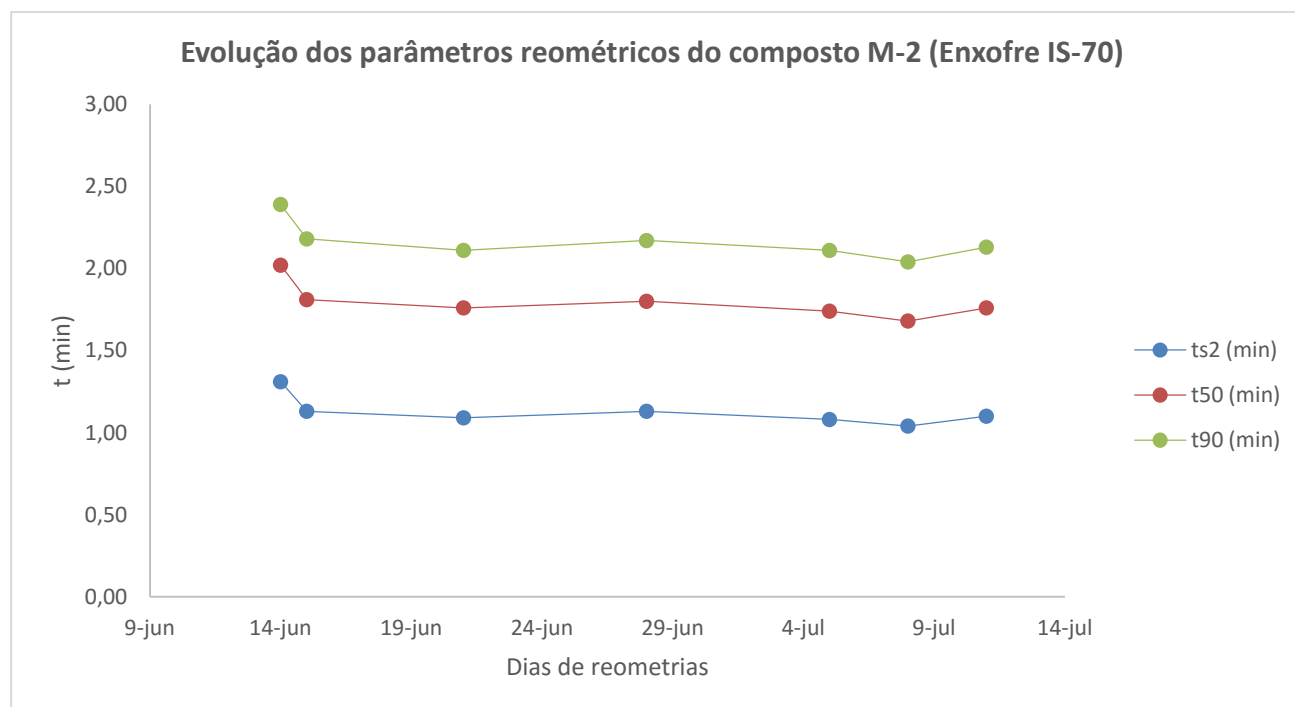


Gráfico 2 – Evolução dos parâmetros reométricos do composto M-2

Como pode ser observado nas representações gráficas 1 e 2, a partir do dia 28 de Junho (segunda semana após o início dos ensaios), ocorre uma apreciável redução do tempo de pré-vulcanização (t_{s2}) no composto M-1 (cerca de 59% em 2016-07-08). A partir da mesma data, o composto M-2 apresenta uma redução muito menos pronunciada (cerca de 20,6%, em 2016-07-11) e o composto mantém ainda características de razoável processabilidade.

Na **Figura 2** são apresentadas as curvas reométricas obtidas com os dois compostos no último ensaio, efectuado em 2016-07-11. O aspecto da curva relativa ao composto M-1 revela bem o seu estado de pré-vulcanização. A curva relativa ao composto M-2 apresenta ainda um tempo de pré-vulcanização que permite o seu processamento.

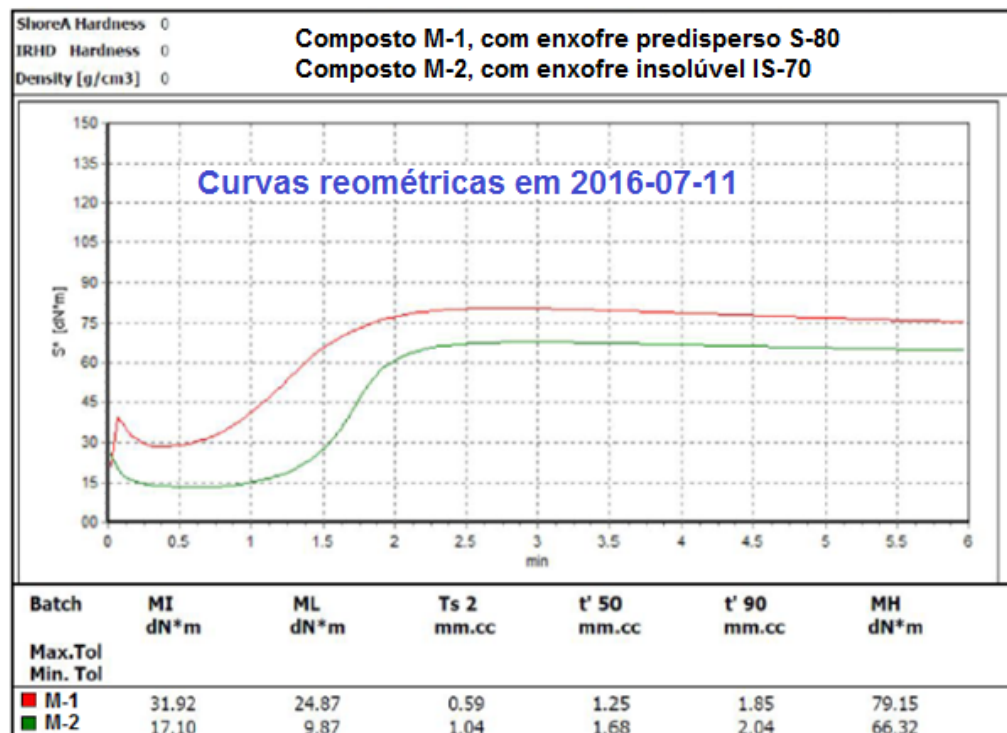


Figura 2 – Últimas curvas reométricas, obtidas em 2016-07-11

ASPECTOS TÉCNICO-ECONÓMICOS DECORRENTES DA REDUÇÃO DO TEMPO DE PRÉ-VULCANIZAÇÃO (*BIN SCORCH*) E DO APARECIMENTO DE MIGRAÇÕES (*BLOOMING*)

A vulcanização prematura dos compostos de borracha (ou pré-vulcanização) está na origem dos seguintes problemas de produção:

- I. Impossibilidade de processamento dos compostos, originada por apreciável redução do tempo de pré-vulcanização;
- II. Os compostos com algum grau de pré-vulcanização originam uma deficiente moldagem e, portanto, produtos defeituosos;
- III. Mesmo que o processo de moldagem seja crítico mas ainda possível, os produtos vulcanizados apresentam uma quantidade excessiva de rebarba (por regra, com maior espessura), os artefactos ficam mais pesados e, seguramente, fora das suas tolerâncias dimensionais e eventualmente geométricas.

As vantagens técnico-económicas que decorrem da sua utilização de enxofre insolúvel tornam-se mais visíveis quando é efectuado um controlo da ineficiência dos processos de produção, traduzidos nos seguintes controlos:

- I. Controlo da quantidade de compostos de borracha inutilizados durante a armazenagem e em processo;
- II. Controlo de materiais defeituosos, em curso de fabrico, com origem em problemas de migrações ou de pré-vulcanizações;
- III. Controlo da quantidade de produtos vulcanizados defeituosos, com origem em problemas de migrações ou de pré-vulcanizações;
- IV. Controlo da quantidade de rebarbas produzidas. Constituindo resíduos inevitáveis da generalidade dos processos de fabrico é necessário, contudo, verificar se excede o valor considerado normal e se a causa deste excesso foi a pré-vulcanização dos compostos de borracha.

A migração de enxofre para a superfície da borracha no estado de não vulcanizada é uma outra causa de ineficiências observadas nos processos produtivos. Este tipo de problema afecta, sobretudo, a pegajosidade dos compostos de borracha (*green tack*), característica fundamental nos ciclos produtivos de determinados tipos de produtos, em que operações de confecção (ou de construção) constituem fases determinantes, não somente na sua execução, como também na qualidade final dos produtos. Os produtos em curso de fabrico são calandrados de borracha ou calandrados/friccionados de borracha e tela e também extrudidos. Exemplos deste tipo de problema são-nos proporcionados, por exemplo, pelos fabricos de pneumáticos, de correias transportadoras e de calçado (processo DV – *direct vulcanization*).

As migrações presentes em preformados podem, também, dar origem à produção de produtos com defeitos superficiais e má ligação entre camadas de borracha. Também a união de borracha a outros substratos (por exemplo, metais ou plásticos) pode ser comprometida por este tipo de problema.

A quantificação, em valor, de todos estes tipos de ineficiências representa o custo da Não-Qualidade associado à utilização de enxofre do tipo normal como agente de vulcanização. Apesar do preço do enxofre insolúvel ser mais elevado do que o preço do enxofre normal, as vantagens técnicas e económicas resultantes da utilização de enxofre insolúvel justificam a sua utilização, pelo menos na produção de determinados tipos de produtos, cujos ciclos produtivos apresentem maior sensibilidade a fenómenos de migrações e de pré-vulcanizações.

As pré-vulcanizações são mais prevalentes quando as condições de armazenagem relativamente à temperatura são deficientes (não são de todo controladas), o que torna a situação ainda mais crítica nas regiões de temperaturas mais elevadas.

As migrações são mais prevalentes quando as condições de armazenagem não são controladas e as temperaturas são baixas. Mais graves ainda em climas mais frios. A solubilidade do enxofre normal no composto de borracha diminui e a sua migração é mais intensa.

CONCLUSÕES

A utilização de enxofre insolúvel como agente de vulcanização apresenta indiscutíveis vantagens como forma de evitar as indesejáveis migrações de enxofre (*sulphur blooming*) e como forma de atenuar a redução dos tempos de pré-vulcanização durante os ciclos produtivos e, sobretudo, em armazenagem (*bin scorch*), aumentando assim o tempo de vida dos compostos de borracha e a sua boa processabilidade.

Estas vantagens serão bem mais fáceis de quantificar com determinados tipos de compostos os quais, pela sua constituição, possam proporcionar condições mais favoráveis à ocorrência dos fenómenos em causa (migrações e pré-vulcanização). Serão também bem mais fáceis de quantificar no fabrico de produtos de borracha, cujos ciclos produtivos ofereçam uma maior sensibilidade à ocorrência desses mesmos fenómenos.