CETEA INFORMATIVO
BOLETIM DE TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGENS
ITAL
INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
ISSN 0104 - 3781
VOL. 21 - N°1
JANEIRO / FEVEREIRO / MARÇO – 2009

COMPOSTOS DE BORRACHA

Daniela M. Yamashita

A partir de setembro de 2009, as panelas de pressão comercializadas no Brasil por fabricantes e importadores deverão estar em concordância com os requisitos estabelecidos no Regulamento de Avaliação da Conformidade para Panela de pressão de uso doméstico, publicado em setembro de 2008.

O mecanismo para avaliar a conformidade do produto é sua certificação compulsória, a qual é obtida através da submissão do produto aos ensaios e requisitos estabelecidos pela norma ABNT NBR 11823:2008. Os ensaios da norma abrangem as avaliações das pressões de trabalho, pressão de funcionamento das válvulas de segurança, pressão hidrostática, desempenho de cabos e alças e capacidade volumétrica, além dos acessórios elastoméricos como o anel de vedação e em alguns casos a válvula de segurança.

O anel de vedação auxilia na eficiência de aumento da pressão da panela e a válvula de segurança garante a sua integridade, assim como do usuário, no caso de não funcionamento da válvula reguladora de pressão (pino central). Caso isso aconteça, a válvula de segurança é acionada aliviando a pressão interna e evitando que a panela estoure.

Dessa forma, fica evidente a importância do uso de uma borracha de qualidade nos componentes elastoméricos das panelas de pressão, garantindo assim um bom desempenho e a segurança do consumidor. Consequentemente torna-se necessário o aprofundamento no conhecimento desses materiais para escolha do composto que atenda aos requisitos da norma.

Definição

“As borrachas (elastômeros) são materiais com características “visco-elásticas” e que tem um comportamento intermediário entre os sólidos rígidos e os fluidos líquidos.” (GARBIM, 2008)

São materiais que fornecem propriedades mecânicas, químicas e térmicas muito interessantes à engenharia, isso devido à sua composição e ao arranjo de suas cadeias poliméricas, que serão explicados a seguir.

Para visualizar mais facilmente o que é esse material, podemos fazer as seguintes considerações iniciais sobre ele:

- Existem apenas dois tipos de borracha: a natural e a sintética.
- Apresentam-se em dois estados: como borracha crua ou vulcanizada.
- Apresentam-se sob duas características estruturais típicas: cadeias saturadas e cadeias insaturadas.
- Três são os principais agentes que provocam a mudança de estado das borrachas: o enxofre, os peróxidos e os óxidos metálicos.
- Sua constituição estrutural básica é formada por carbono e hidrogênio (hidrocarbônica), como mostra a Figura 1.

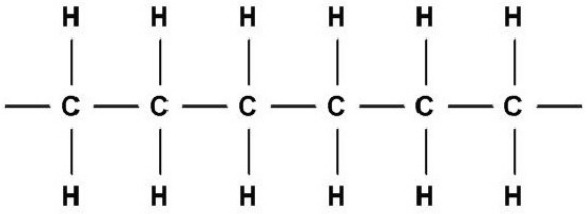

FIGURA 1. Estrutura química básica de um elastômero.

ITAL
INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
ISSN 0104 - 3781
VOL. 21 - N°1
JANEIRO / FEVEREIRO / MARÇO – 2009

A seguir estão algumas aplicações de artefatos de borracha:

- Banda de rodagem e laterais de pneus;
- Mangueiras para condução de óleos, solventes, combustíveis e gases;
- Anéis, gaxetas, O´rings, retentores para óleos e graxas;
- Peças para tecelagens;
- Colas e adesivos;
- Mangueiras para bombeiros;
- Almofadas e batentes para pontes e viadutos;
- Câmaras de ar para automóveis e caminhões;
- Impermeabilização de lajes e muros;
- Vedações diversas e peças para aplicação em altas temperaturas;
- Peças para aeronaves;
- Artigos médico-farmacêuticos;
- Artigos em contato com produtos alimentícios;
- Outras aplicações.

História da borracha

A história da borracha remonta aos tempos de Cristóvão Colombo, na época do descobrimento das Américas. Em uma de suas viagens, ele observou que nativos da América Central confeccionavam objetos como bolas, revestimentos para impermeabilização de barcos, botas, entre outros, a partir de uma seiva colhida de escoriações feitas na casca de determinadas árvores, o que eles chamavam de *Cauchuc* (árvore que chora) e que ficou conhecida como o látex ou borracha natural.

Trazido para a civilização, o látex passou a ser aplicado por espalmação sobre tecidos de algodão, tornando-o mais resistente à água e ao tempo. Entretanto, foi percebido que em épocas mais frias, o tecido espalmado se tornava mais rígido, assim como no calor ficava muito pegajoso. Nesse último caso, para amenizar o problema, eram aplicadas finas camadas de talco, carbonato de cálcio ou ainda enxofre sobre o látex.

Em 1839, Charles Goodyear observou que adicionando o enxofre à borracha natural e submetendo essa mistura a altas temperaturas num intervalo de tempo, o material apresentava características totalmente modificadas, tornando-se elástico a ponto de alongar-se mais de 1000% do seu tamanho original sem se romper. Além disso, o aspecto pegajoso não mais ocorria e o material se tornou, a partir de então, muito mais estável a variações climáticas.

Desde então, a borracha foi sendo testada e desenvolvida de acordo com a necessidade do momento, fato que gerou grande número de técnicas de fabricação, vulcanização e adição de diferentes ingredientes para melhoria de suas propriedades, dependendo de sua atuação.

Além do incremento da borracha natural, foram desenvolvidas também as borrachas sintéticas, que são aplicadas em inúmeros setores industriais e no nosso dia-a-dia.

Para elaboração de um composto elastomérico, são necessários os seguintes ingredientes essenciais, classificados funcionalmente:

- Polímero básico (elastômero);
- Agentes de vulcanização;
- Ativadores de vulcanização;
- Aceleradores;
- Cargas reforçantes ou inertes;
- Agentes plastificantes;
- Agentes de proteção;
- Auxiliares de processo;
- Produtos específicos como: pigmentos, retardadores, agentes antichama, esponjantes etc.

Serão abordados os ingredientes principais de um composto elastomérico, as formas de obtenção de peças finais e alguns exemplos dos materiais mais utilizados atualmente.

ITAL
INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
ISSN 0104 - 3781
VOL. 21 - N°1
JANEIRO / FEVEREIRO / MARÇO – 2009

O primeiro passo é a escolha da família do polímero e, dentro da família, o tipo, considerando as características de processamento como a moldagem, a extrusão, calandragem etc. O tipo de polímero é definido a partir das características de viscosidade, proporção de monômeros, entre outros. Essas diferenças acarretarão não apenas nas características finais distintas, como também nos sistemas de processamento ideais.

O polímero é constituído da repetição de partes (poli = muitas, mero = partes) de monômeros formados por carbono e hidrogênio, essencialmente. Um homopolímero é constituído de apenas um tipo de monômero, assim como o dipolímero (ou bipolímero) é composto por dois tipos de monômeros e o terpolímero, por três tipos de monômeros, assim por diante. Podemos também usar a definição “copolímero” para denominar um polímero formado de dois ou mais monômeros. Um monômero precisa, necessariamente, possuir insaturações em sua estrutura (ligações duplas), para que a ligação entre eles possa ocorrer. As ligações duplas se quebram e o monômero vizinho fica disponível para fazer uma ligação simples (Figura 2).

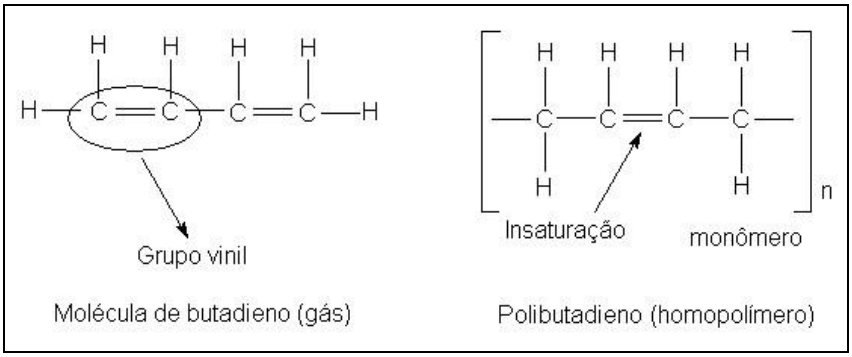

FIGURA 2. Molécula de butadieno (à esquerda) e monômero do polibutadieno, à direita.

Num polímero, atuam forças de ligação covalente entre os elementos constituintes do polímero, assim como as forças de ligação intermolecular, que são as forças de atração entre as cadeias poliméricas. O primeiro tipo de ligação é muito mais forte que o segundo obviamente para manter unidos os átomos da molécula. A fim de potencializar a força de ligação entre grupos moleculares existentes em um composto, é possível utilizar a técnica de vulcanização, a qual promove união das cadeias poliméricas (força de ligação de encadeamento). Essa técnica foi usada já na época do descobrimento do látex e depois nas experiências de Charles Goodyear.

Vulcanização

A vulcanização (cura) pode ser definida como uma mudança de estado da borracha crua, passando de caráter plástico e altamente deformável para um caráter elástico, perdendo a sua viscosidade, através da submissão à alta temperatura e pressão, durante certo período de tempo.

A vulcanização acontece na presença de agentes, ativadores e aceleradores de vulcanização. Os agentes de vulcanização são substâncias que são misturadas à borracha quando da sua preparação e agem diretamente nas suas insaturações, fazendo com que elas sejam quebradas e aconteça ligação à cadeia vizinha, ou seja, promovem as reticulações das cadeias (Figura 3), quando feita via enxofre. O agente de vulcanização mais comum é o enxofre, doadores de enxofre ou ainda compostos não sulfurosos, como os óxidos metálicos e os peróxidos, e a escolha do agente vai depender da necessidade da formulação e propriedades desejadas para o artefato final. Os óxidos metálicos e os peróxidos são usados em compostos saturados.

ITAL
INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
ISSN 0104 - 3781
VOL. 21 - N°1
JANEIRO / FEVEREIRO / MARÇO – 2009

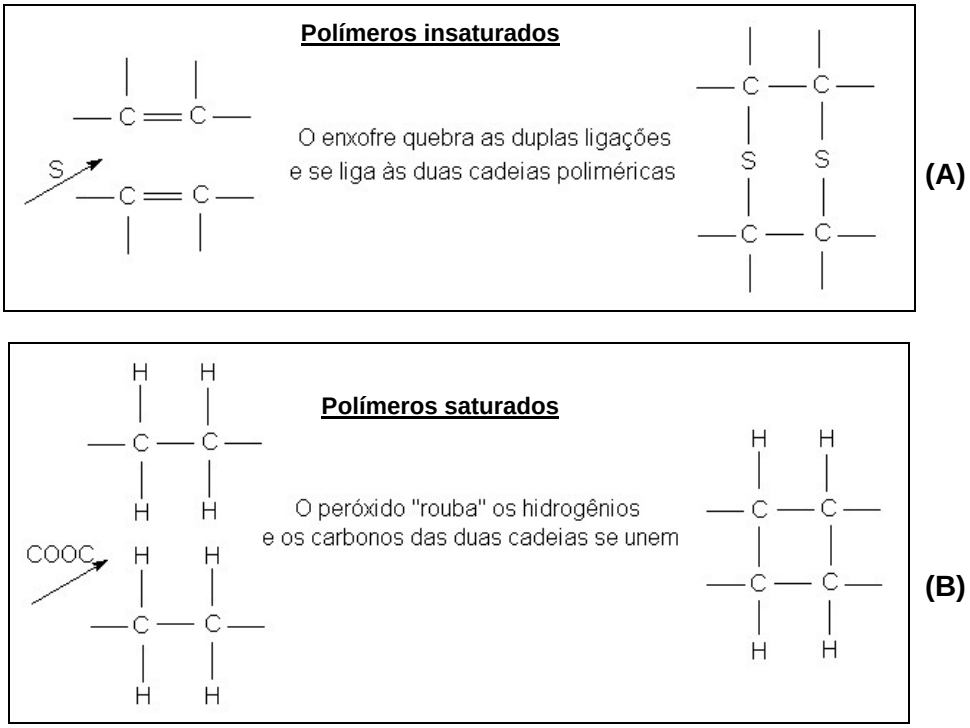

FIGURA 3. Reação de vulcanização via enxofre (A) e via peróxido (B).

As ligações cruzadas (*cross-link*) ocorrem nos pontos de insaturação entre dois ou mais átomos de carbono pertencentes a diferentes macromoléculas insaturadas, ou na mesma cadeia molecular. No caso de polímeros saturados, as ligações cruzadas ocorrem nos sítios onde os hidrogênios foram retirados.

Para visualizar melhor o efeito físico-químico da vulcanização, suponha-se uma mistura de várias cadeias poliméricas emaranhadas como cordas que deslizam umas sobre as outras sem nenhuma ligação que as unam. Após o procedimento da vulcanização, porém, existirão certos pontos das macromoléculas que estarão reticulados, amarrando-se entre si, formando uma enorme rede tridimensional.

Os aceleradores de vulcanização (geralmente compostos orgânicos) irão reduzir significativamente o tempo de reação, sem a perda de suas características ótimas requeridas, melhorando ainda mais suas propriedades, em especial a resistência ao envelhecimento. Os ativadores da vulcanização vão atuar como catalisadores dos aceleradores nesta reação e geralmente são utilizados um óxido metálico e um ácido graxo.
Existem alguns fatores predominantes para que uma vulcanização seja eficiente e isso irá variar para cada tipo de polímero tratado. O tempo e a velocidade de vulcanização, assim como a quantidade de calor fornecida para o processo, são elementos que interagem entre si. Um aumento de temperatura pode influenciar no tempo de cura da borracha, fazendo com que a velocidade de reação aumente significativamente. Entretanto, um aumento excessivo de temperatura (acima de 210ºC) pode provocar a queima da superfície do artefato, antes da ocorrência da reação físico-química desejada. Por outro lado, podemos inferir que uma temperatura insuficiente demandará largos períodos de tempo para a vulcanização, podendo ainda comprometer algumas características do artefato pela cura incompleta. Faixas entre 135ºC e 200ºC oferecem melhores resultados para a grande maioria dos tipos de borracha.

A partir da tríade tempo, velocidade e temperatura, chegou-se a um coeficiente de temperatura de vulcanização, que se trata de um artifício empírico (irá depender da composição da borracha) usado pelos tecnologistas para iniciarem seus ensaios em busca da taxa ótima de cura: a razão tempo/temperatura. Esse coeficiente define que a cada 10ºC de aumento de temperatura, a cura é duplicada.

Outro artifício empírico usado para calcular o tempo de cura de um artefato prensado (moldado) é o método da espessura da parede do artefato, que é dado em função da propagação de calor na espessura da parede da peça. Deve-se considerar que a uma temperatura de 150ºC aplicada pelos platôs da prensa ou molde são demandados 5 minutos para se conduzir a uma espessura de parede de borracha de 6 mm até a linha de centro. Isso ocorre, pois os dois platôs estão aquecidos, ou todo o molde está aquecido, podendo-

ITAL
INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
ISSN 0104 - 3781
VOL. 21 - N°1
JANEIRO / FEVEREIRO / MARÇO – 2009

se usar a equação (1). Caso a peça tenha outros formatos, a equação acima não poderá ser usada. Mas de qualquer forma, a melhor opção seria construir dispositivos específicos em que seja possível o controle de temperatura interno e um minucioso acompanhamento na evolução do gradiente de temperatura.

$$T_tv = \left[\frac{(e-6).5}{6}\right] + T_0 \qquad (1)$$

Onde:
T_tv = tempo total de vulcanização (min)
e = maior espessura de parede do artefato (mm)
T_0 = tempo ótimo de vulcanização do corpo-de-prova, ou do reômetro (min)

Cargas

Usadas nas composições de borrachas como ingredientes de reforço ou de enchimento. Têm como finalidades proporcionar determinadas propriedades físico-mecânicas, reduzir o custo do composto e facilitar o processamento. Podem ser de dois tipos:

- Cargas ativas ou reforçantes: quanto maior o tamanho da partícula, maior será o poder de reforço da carga. Melhora as características físico-mecânicas como dureza e tensão de ruptura, por exemplo. Podem ser pretas, como o negro-de-fumo (constituído de 90% a 99% de carbono sendo o restante hidrogênio, oxigênio, enxofre e cinzas) ou brancas, como a sílica.
- Cargas inertes ou de enchimento: têm como função principal baixar o custo do composto, mas também favorecem muito nos processamentos de mistura. Alguns tipos apresentam um ligeiro poder de reforço quando utilizados em grandes quantidades, mas ainda assim são considerados como cargas de enchimento. Outra propriedade das cargas inertes é a de manter estáveis as características dimensionais das peças, principalmente artigos extrusados contínuos e peças de ebonite (borracha natural de alta dureza). Exemplos de cargas de enchimento: carbonatos, silicatos e sulfatos.

Plastificantes

Ingredientes fundamentais num composto de borracha, os plastificantes são basicamente óleos de diversas naturezas. Eles podem ser de ação física ou de ação química (peptizante). Os plastificantes podem atuar como auxiliares de processamento, redutores de custo ou podem conseguir ainda algumas propriedades especiais do composto cru ou depois de vulcanizado.

Como auxiliar de processamento, os plastificantes catalisam a quebra das moléculas no momento da preparação da borracha, fazendo com que haja melhor incorporação dos demais ingredientes na composição. Melhoram a extrusão, injeção, moldagem e calandragem (processos de conformação dos artefatos).

Como extendedores, são usados em grande quantidade em combinação com altos teores de carga para redução de custo.

No composto cru, os plastificantes ajustam a viscosidade, aumentam a fluidez e alguns tipos intensificam o *tack* (efeito de uma borracha crua aderir à outra borracha crua).

No composto vulcanizado, alguns plastificantes podem melhorar a resistência à flexão em baixas temperaturas, diminuir a deformação permanente à compressão (DPC), melhorar a dureza, melhorar a resiliência (memória elástica) etc.

Processos de mistura

Os materiais elastoméricos apresentam a propriedade “elástica” – entende-se como a capacidade de certos corpos de se deformarem quando submetidos a algum esforço externo e retornar à sua forma original tão logo o esforço seja removido – como sendo o principal motivo de escolha desse material para um determinado fim. Entretanto, essa mesma característica pode ser um empecilho durante a preparação do

ITAL
INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
ISSN 0104 - 3781
VOL. 21 - N°1
JANEIRO / FEVEREIRO / MARÇO – 2009

composto, devendo ser temporariamente modificada para uma condição “plástica” ou “semiplástica” – propriedade apresentada por certos corpos de se deformarem permanentemente mesmo depois de removido o esforço solicitante. Por isso a importância da mastigação (plastificação), a qual promove o cisalhamento das cadeias moleculares, reduzindo o comprimento dessas cadeias e tornando o material com características predominantemente plásticas e, finalmente, ajudando na perfeita incorporação dos demais ingredientes da formulação.

A plastificação é obtida pelo intenso trabalho mecânico de máquinas denominadas misturadores, as quais, além da mastigação, farão a mistura dos demais componentes necessários para a fabricação do artefato. São dois os tipos de misturadores utilizados:

- Misturador interno ou *banbury*

Constituído de dois rotores que giram no interior de uma câmara com rotação e temperatura adequadas e com um sistema de pilão que pressiona a mistura sobre os rotores.

- Misturador aberto de cilindros

É basicamente constituído de dois rolos lisos que giram com rotações diferentes e em sentido inverso, provocando o cisalhamento da borracha durante a mistura, promovendo a mastigação e incorporação dos ingredientes.

O trabalho dos peptizantes definidos anteriormente será também de auxiliar no processo de mastigação feito pelos mastigadores, aumentando a velocidade do cisalhamento das cadeias poliméricas. Além disso, os peptizantes inibem a reversibilidade dos radicais livres impedindo-os de se juntarem novamente, pois a plastificação mecânica provoca a oxidação dos radicais livres produzindo uma pequena modificação na estrutura polimérica do material, efeito tal que poderá afetar negativamente nas propriedades físico-químicas do artefato final.

Processos de conformação dos artefatos

Peças de borracha podem ser fabricadas por processos de moldagem, calandragem, extrusão ou outros processos muito específicos, como na fabricação de pneus e câmaras de ar, por exemplo.

O processo de moldagem pode ser subdividido em:

- Processo de compressão: consiste em preencher a cavidade do molde com borracha crua e submetê-lo à compressão por meio de prensa hidráulica. A aplicação de pressão e temperatura predeterminada, durante um período de tempo especificado, fará com que ocorra a vulcanização durante a moldagem da peça.
- Processo de transferência: certo volume de borracha crua é colocado num compartimento de molde, chamado de pistão, sendo que a borracha é empurrada e transferida através de pequenos furos para a cavidade do molde, formando o artefato. A vulcanização ocorre como no processo de compressão;
- Processo de injeção: tiras de borracha são colocadas na boca de alimentação de uma máquina chamada de injetora de borracha e, pela ação de uma rosca, elas são transferidas por um pistão de injeção que as pressiona ~~e elas~~ para fluírem até a cavidade do molde, onde ocorrerá a vulcanização e a peça manterá a forma geométrica desse compartimento.

O processo de calandragem produz lençóis de borracha ou aplica finas camadas de borracha sobre tecidos e a vulcanização é feita no lençol pronto em autoclaves ou outro sistema.

A extrusão é utilizada quando se deseja obter perfis contínuos com diversas formas geométricas de seção transversal, como mangueiras ou recobrimento de cabos elétricos, por exemplo. O processo se inicia com a alimentação da extrusora com fitas de borracha crua que são transportadas, aquecidas e desaeradas, sendo compactada contra uma matriz cujo furo de saída da borracha tem o desenho do perfil desejado. Ao final do processo, o perfil é vulcanizado em túneis contínuos ou em autoclave.

ITAL
INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
ISSN 0104 - 3781
VOL. 21 - N°1
JANEIRO / FEVEREIRO / MARÇO – 2009

Elastômeros mais utilizados atualmente

- **Borracha natural (NR)**

Como descrito anteriormente, é o material elastomérico obtido diretamente da natureza e foi o primeiro composto utilizado em artefatos. Foi a partir desse material, que novos compostos foram desenvolvidos, assim como foi vislumbrada a necessidade do uso de agentes para modificação de diversas propriedades, testadas convenientemente dependendo da finalidade da peça de borracha.

O monômero da borracha natural é o poliisopreno natural, e a estrutura química da unidade monomérica da NR está mostrada na Figura 4.

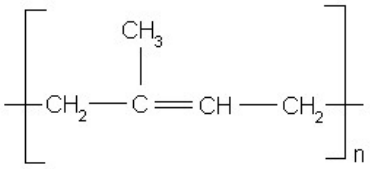

FIGURA 4. Monômero do poliisopreno natural.

Além da cadeia polimérica, a borracha natural é constituída de proteínas, carboidratos, lipídeos naturais, glicolipídeos + fosfolipídeos, materiais inorgânicos, entre outros.

Como se pode observar pela Figura 4, é um polímero insaturado e, portanto, é vulcanizado via enxofre. Cargas reforçantes melhoram ainda mais as propriedades mecânicas, entretanto necessita do uso de antidegradantes para conservação das propriedades.

- **Borrachas de polibutadieno**

São formadas pelo monômero do 1,3 butadieno (Figura 5).

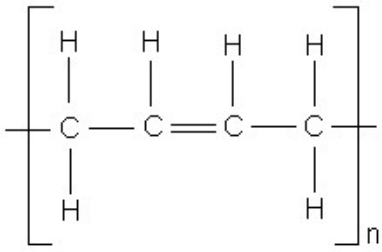

FIGURA 5. Monômero do polibutadieno.

A partir desse monômero, podem ser formados os copolímeros:

a) Copolímero Estireno-Butadieno – SBR

Das borrachas sintéticas, este copolímero é o mais largamente usado em todo o mundo. Cerca de 40% de toda borracha processada são SBR. É empregada principalmente em pneumáticos e sua estrutura é mostrada na Figura 6.

ITAL
INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
ISSN 0104 - 3781
VOL. 21 - N°1
JANEIRO / FEVEREIRO / MARÇO – 2009

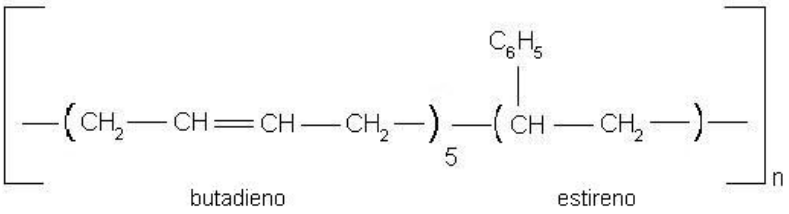

FIGURA 6. Dipolímero do estireno-butadieno.

b) Copolímero Butadieno-Acrilonitrila (Borracha Nitrílica) – NBR

Pode ser vulcanizada por enxofre ou por peróxidos orgânicos, devido à sua formação estrutural, apresentada na Figura 7.

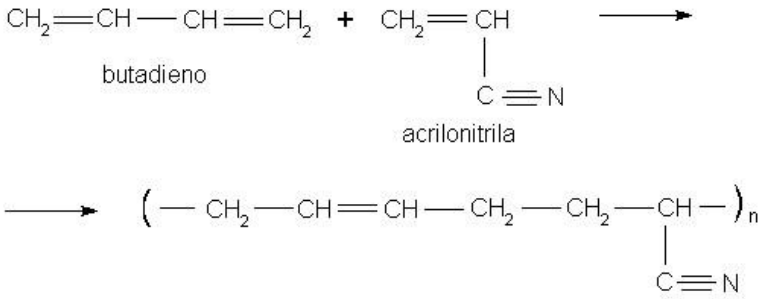

FIGURA 7. Reação de polimerização da NBR.

Sempre que houver a possibilidade do uso do enxofre ou de peróxidos na vulcanização, provavelmente será escolhido o processo via enxofre, pois essa técnica custa cerca de 1/3 do valor do peróxido mais barato.

Pode se apresentar com diferentes proporções dos monômeros e tem como principal característica a ótima resistência a fluidos apolares, como os óleos derivados de petróleo.

Quanto maior o teor de acrilonitrila, maior a resistência a derivados de petróleo e menor a resistência a baixas temperaturas.

A NBR pode se apresentar também na forma hidrogenada (HNBR) a qual não possui mais pontos de insaturação, tornando-se mais resistente a altas temperaturas e derivados de petróleo. A forma hidrogenada é preparada desde o reator, ou seja, não é uma NBR transformada, tendo suas características próprias. Como este polímero está totalmente saturado, só pode ser vulcanizado na presença de peróxidos. Oferece ótima resistência a ozônio, ~~ao~~ oxigênio, ar quente e óleos de média agressividade contendo aminas e oferece também baixa DPC.

Borrachas de etileno-propileno

Nesta família de elastômeros, temos dois grupos:

c) Dipolímeros: Etileno propileno – EPMs
d) Terpolímeros: Etileno propileno dieno – EPDMs

A estrutura molecular dos dois copolímeros está apresentada na Figura 8.

ITAL
INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
ISSN 0104 - 3781
VOL. 21 - N°1
JANEIRO / FEVEREIRO / MARÇO – 2009

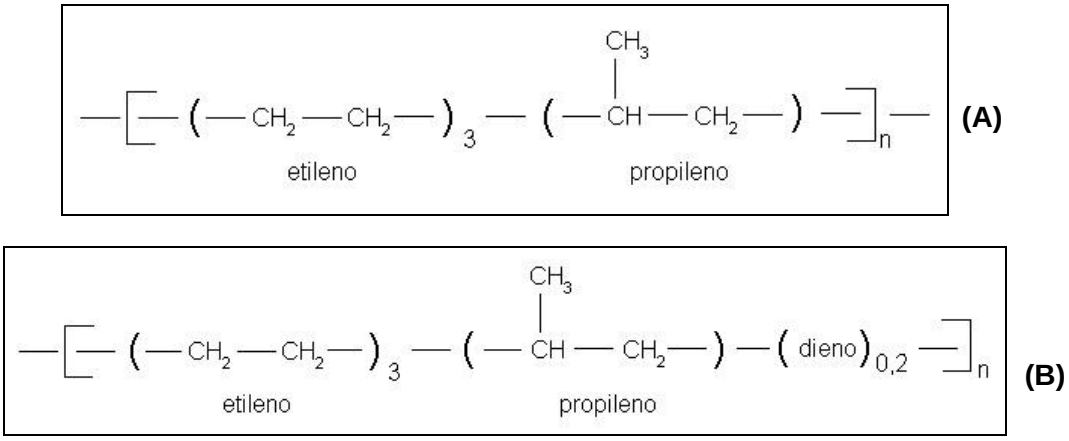

FIGURA 8. Estrutura molecular do EPM (A) e do EPDM (B).

Pode-se perceber que o EPM tem sua cadeia completamente saturada e por isso não pode ser vulcanizado via enxofre. O EPDM tem pequena quantidade de insaturação existente no dieno e a vulcanização pode ser feita com enxofre.

O terpolímero EPDM é amorfo quando o teor de etileno for menor que 60%. Nessa proporção, o composto torna-se mais elástico e possui propriedades dielétricas inferiores às do semicristalino. O polímero é cristalino quando o teor de etileno é maior que 60%, dotando-o de maior termoplasticidade, maior dureza, menor alongamento, melhor DPC quando vulcanizado por peróxidos e pobre resistência à flexão em baixas temperaturas.

Considerações

Esses foram apenas alguns exemplos de borrachas existentes no mercado mundial atualmente e de alguns entre os ingredientes principais utilizados no preparo de suas formulações. É possível notar a complexidade desse material que é considerado uma ciência pelos estudiosos do assunto. Portanto, existe muito mais no que se aprofundar no que diz respeito a esse material, tanto no sentido de composição química do polímero e substâncias a serem adicionadas à composição, quanto na aplicação do composto de borracha em artefatos.

Referências Bibliográficas

- GARBIM, W. J. **Introdução à Tecnologia da Borracha** – Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2008. (Apostila curso).
- GARBIM, W. J. **Tecnologia Aplicada da Borracha** – Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2009. (Apostila curso).