

VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL COM ENXOFRE

Bruno Henrique da Silva Cripa ¹
Gustavo Lazari de Lima ¹
Rafael Francisco de Freitas ¹
Tiago Antônio Caichiolo ¹
Tania Cristina Massaro ²

Resumo :Embora a borracha atualmente tenha várias utilidades, na época de sua descoberta ela não tinha nenhuma importância relevante, pois suas propriedades físicas eram desconhecidas. Mas foi por volta da década de 1840 que Charles Goodyear e Thomas Hancock revolucionaram o processo da produção da borracha, melhorando seu processamento e suas propriedades mecânicas. Graças a esses dois homens, houve um progresso considerável na manufatura.

A vulcanização é um dos métodos, senão o mais importante, de cura da borracha. Esse processo garante à borracha propriedades excelentes, assim como DPC (Deformação Permanente por Compressão) muito baixa e elasticidade. Devido a essa grande descoberta, hoje a borracha é um elemento de grande importância para o desenvolvimento industrial, encontrados principalmente nas áreas pneumática, calçados, revestimentos, vestuários e entre outros.

Este trabalho tenta abranger a grande importância da borracha no meio industrial e social, favorecendo o conforto e a segurança. Embora hoje a tecnologia encontra-se em estágio avançado, os princípios da borracha ainda são os mesmos utilizados de décadas atrás.

Palavras-chave: Borracha Natural, Vulcanização, Enxofre, Indústrias.

Abstract: Although rubber currently has several uses, at the time of its discovery, it had no relevant importance because its physical properties were unknown. But it was around the 1840s that Charles Goodyear and Thomas Hancock revolutionized the process of rubber production, improving its processing and mechanical properties. Thanks to these two men, there has been considerable progress in manufacturing. The vulcanization is one of the methods, may even be the most important, of rubber curing. This process ensures excellent properties to rubber, as well as low PDC (permanent deformation compression) and elasticity. Due to this great discovery, today rubber is an element of great importance for industrial development, mostly found in the pneumatic, shoes, lining, clothing and others areas. This work aims to encompass the great importance of rubber in industrial and social environment,

favoring comfort and safety. Even though technology today is at an advanced stage, the rubber principles are still the same rubber used decades ago.

Keywords: Natural Rubber, Vulcanization, Sulfur, Industry.

Introdução

Quando nos referimos à borracha, é impossível separar os aspectos históricos do descobrimento da borracha e os eventos mais significantes do seu ponto de vista técnico.

Cristovão Colombo foi provavelmente o primeiro europeu a manusear um pedaço de borracha. De acordo com o eminente historiador Antônio Herrera, que conta viagens e conquistas dos castelhanos, foi durante a segunda viagem para a América (1493-1496) que Colombo tomou contato com o jogo realizado pelos nativos do Haiti, jogado com uma bola feita com um tipo resina elástica.

Mas foi no começo de 1831 que Goodyear realizou várias experiências a fim de melhorar as propriedades da borracha. Em particular ele desejava descobrir um “secante” que faria com que os produtos finais não ficassem grudados.

Em 1839, ele fez uma observação que revolucionou a indústria: descobriu que se a borracha crua fosse tratada com Enxofre acima do ponto de fusão deste, haveria acentuada transformação, provocando melhorias nas propriedades mecânicas da borracha e também em sua habilidade de suportar variações na temperatura. Este foi o início da “Vulcanização”, como é conhecida hoje em dia, derivada da mitologia do Vulcão. Existem várias versões de como foi feita esta descoberta, inclusive atribuindo a mero acaso. Desde a época desses dois homens um progresso considerável foi alcançado no processo da manufatura, sendo que as misturas modernas contêm muitos ingredientes cujo propósito é conferir ao composto uma variedade de propriedades.

A composição do hidrocarboneto borracha corresponde à fórmula molecular C_5H_8 chamada “isopreno”, a qual é insaturada, isto é, contém dupla ligação e, por um processo de polimerização por adição envolvendo um certo número de unidade de isopreno, fornece uma substância que possui propriedades elásticas chamada de borracha natural. (SILVA, 2000)

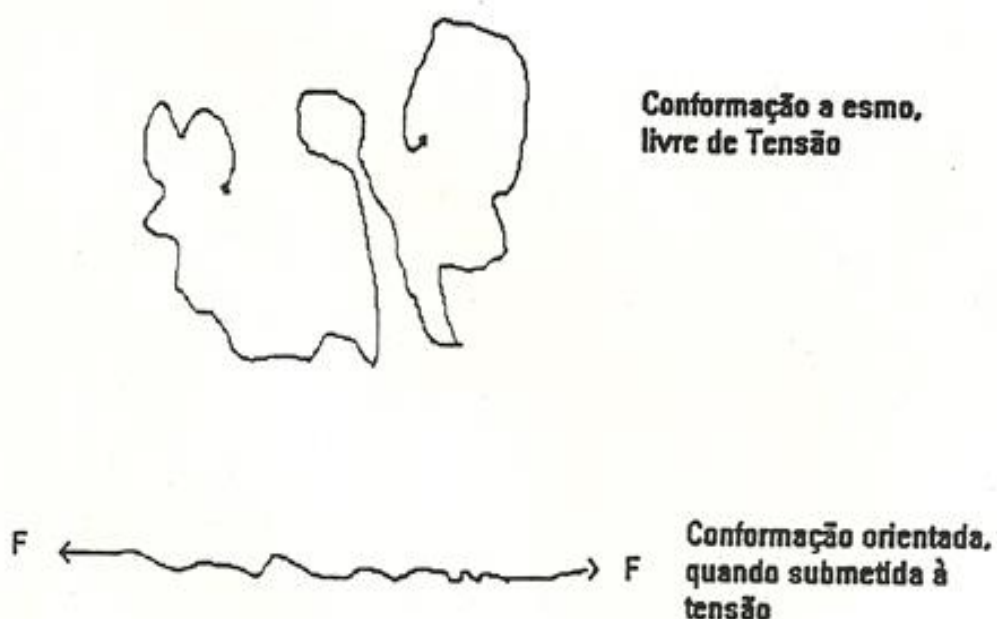
A vulcanização da borracha natural através do enxofre é ainda hoje o método mais largamente usado. O sistema de vulcanização oferece aos artefatos de borracha propriedades iniciais excelentes, como alta tensão de ruptura, ótima resiliência, resistência à fadiga e a brasão, sendo o sistema mais largamente usado pelos fabricantes de peças de borrachas natural, porém as propriedades de resistência ao envelhecimento térmico e relaxação de tensão são pouco satisfatória.

Se as propriedades de resistência ao envelhecimento térmico, relaxação de tensão e baixa deformação permanente à compressão forem requisitos mais importantes, os sistemas de vulcanização semiefficiente oferecem uma alternativa interessante, principalmente no balanço entre eficiência que oferece propriedades similares ao semiefficiente e permite que a temperatura de vulcanização seja mais elevada (170 a 190 °C) (PINHEIRO, 2012).

Elastômeros

É uma substância constituída de milhares de moléculas ligadas entre si de maneira encadeada, tendo a habilidade de mudar sua configuração pronta e continuamente a temperaturas normais. Tais moléculas tem conformação aleatória em seu estado não tracionado, mas assumem algumas conformações orientadas se forças de tração forem aplicadas em seus extremos.

Figura 1: Enrodilhamento do Elastômero



A borracha natural é usada como principal elastômero na indústria pneumática (pneus), tanto como 100% puras, quanto como misturas com borrachas sintéticas.

Tabela 1: Usos e vantagens da borracha natural.

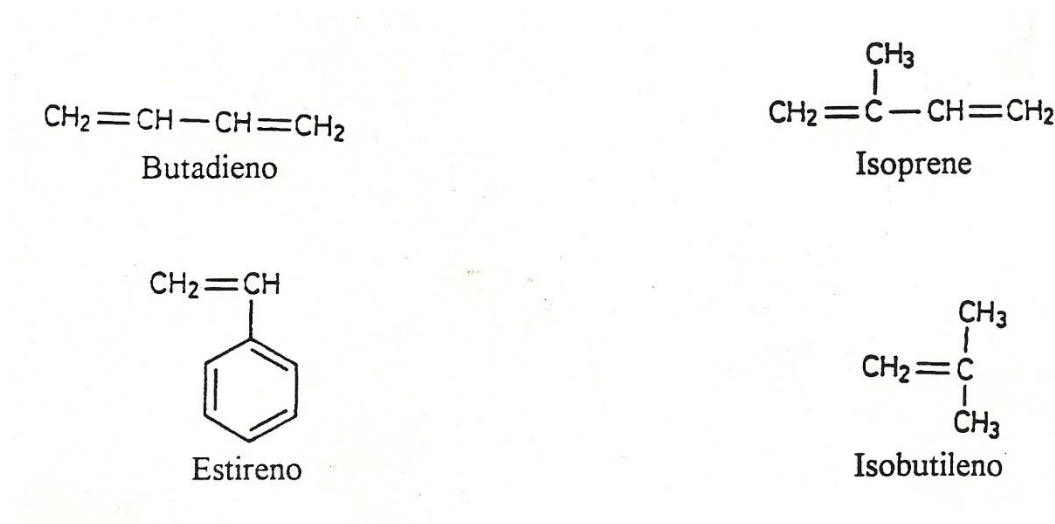
Usos	Vantagens
Cabos	Boa propriedade elástica e baixa absorção de água
Sapatos, solados e botas	Pegajosidade (tecido/borracha) em cimentos
Correias	Abrasão, resistência ao corte e rasgo
Banda de rodagem	Alta resiliência (baixa histerese), característica de baixa deformação.
Produtos mecânicos	Principalmente para propriedades de alta de tensão, baixa deformação e alta resistência
Rolamentos	Boas propriedades de construção/superposição de camadas
Ebonites de alto grau	Boas propriedades elétricas e de impacto
Mangueira	Resistência à abrasão e apropriada para mangueira de vinho ou cerveja por não deixar sabor

Princípios Básicos da Química do Polímero Borracha

A borracha deriva de um ou mais blocos orgânicos básicos (cadeias carbônicas ligadas a hidrogênios) chamados monômeros. Com poucas exceções, a maioria dos monômeros são originários da indústria petroquímica, do gás natural ou do óleo cru.

Etileno, propileno, isobutileno, butadieno e estireno são alguns dos vários tipos de monômeros que derivam de fontes petroquímicas, cuja estrutura química corresponde à dos hidrocarbonetos insaturados, pois contêm uma ou mais ligações entre carbono-carbono da cadeia.

Figura 2: Estrutura Hidrocarbonetos



Isopreno é o monômero do qual deriva a borracha natural. Neste caso, ele não é produzido por fonte petroquímica, mas é gerado naturalmente no látex da *Hevea Brasiliensis*.

Polimerização

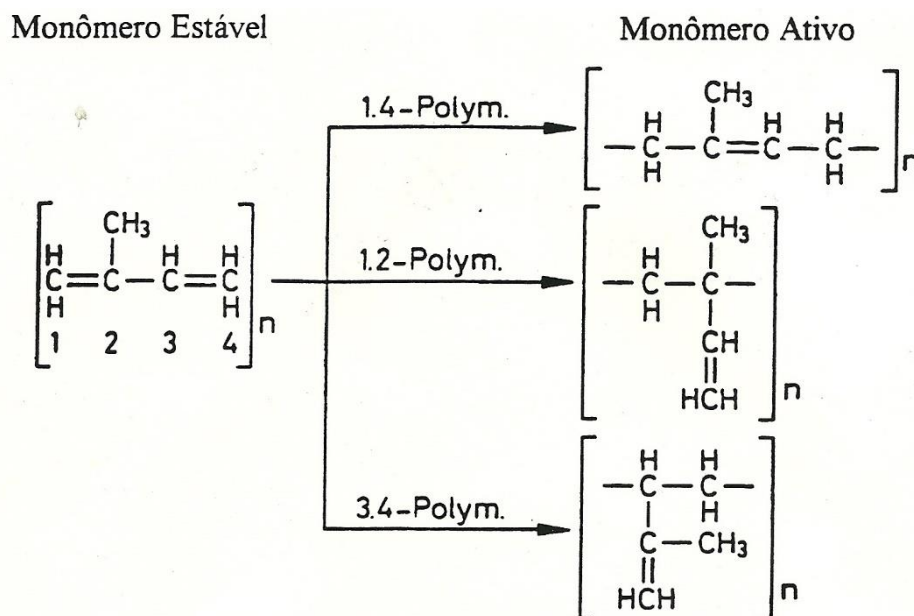
Quando tais monômeros, sejam eles gases, líquidos ou mesmo sólidos, ligam-se uns aos outros, formando-se cadeias longas e ramificadas, dá-se a formação de produtos conhecidos como polímeros, e o processo é chamado polimerização.

Esse processo é efetivado com auxílio de um iniciador de polimerização ou catalisador e por uma variedade de técnicas referidas comercialmente como polimerização por emulsão, suspensão, solução, precipitação e polimerização em massa.

O catalisador, o método de polimerização e outros fatores como tempo, temperatura, concentração, etc., tem papel fundamental nas propriedades físicas do polímero produzido.

O mecanismo da polimerização pode ser explicado de maneira bem fácil como segue: o catalisador “abre” a dupla ligação do monômero estável produzindo um monômero ativo.

Figura 3: Monômeros

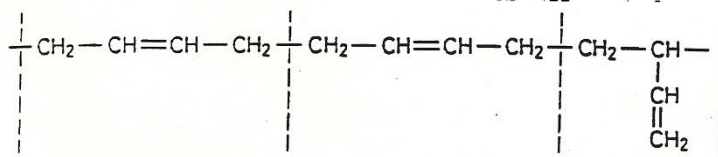


Pode ser observado, acima, que uma dupla ligação é “perdida” no butadieno. Devido a este fato e desde que ele é ativo, ele adiciona a um outro monômero, e esse a outro, e assim por diante, fazendo uma cadeia.

Conforme a polimerização prossegue, o peso molecular aumenta já que mais unidades de monômeros ativos formam parte da cadeia.

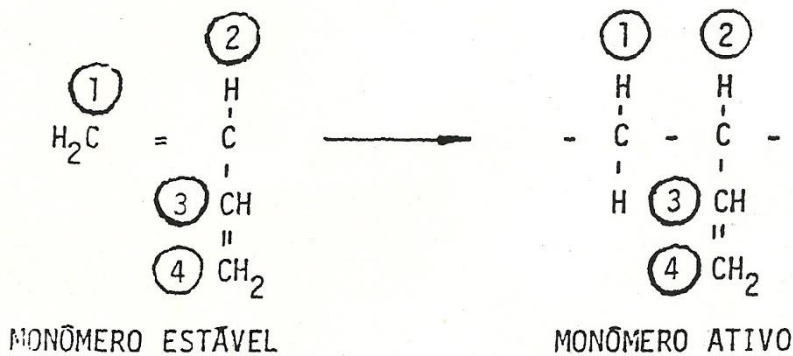
O monômero pode não somente adicionar a si mesmo na posição 1,4, isto é, os carbonos ativos entre os carbonos 1 e 4, como mencionado acima, mas também pode adicionar a si mesmo no carbono 1 e 2.

Figura 4: Adição de Monômeros



Na adição 1,2, a dupla ligação entre os carbonos 1 e 2 abre e reage, por exemplo, como uma molécula de monômero ativo para formar uma ramificação como indica abaixo:

Figura 5: Monômeros: Estável e Ativ



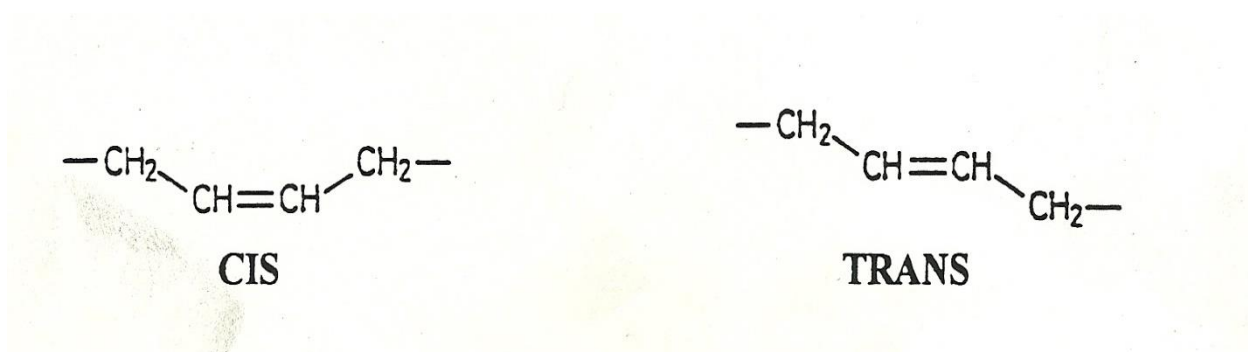
Uma das mais importantes características da polimerização de um material com duas duplas ligações, por exemplo, o butadieno, é que duas formas são possíveis.

Esses são isômeros geométricos e são referidos como sendo forma cis e trans. Como mencionado anteriormente, uma dupla ligação é perdida durante a polimerização do butadieno e a dupla ligação que permanece, fica localizada entre os átomos de carbono 2 e 3. A dupla ligação efetivamente segura os dois carbonos, isto é, eles não podem girar, o que ocorreria se a ligação fosse simples.

Por esse motivo, os outros grupos ou ramificações R presas a esses dois átomos de carbono podem estar do mesmo lado ou do lado oposto.

Quando do mesmo lado, a configuração é cis, e quando é do lado oposto a configuração é trans.

Figura 6: Cis e Trans



A borracha natural é predominantemente da forma cis. A forma trans é conhecida como balata. Neoprene também é predominantemente da forma trans. Essas configurações determinam as propriedades da borracha, e essas duplas ligações são os lugares onde o enxofre entrará para provocar a vulcanização.

Vulcanização

A vulcanização é um processo pelo qual materiais elastômeros são preparados. Consiste na formação de uma rede molecular utilizando um produto químico que liga as macromoléculas entre si. A vulcanização é uma reação intermolecular que aumenta a força retrativa e reduz a formação permanente residual após a remoção de forças deformantes, aumentando a elasticidade e reduzindo a plasticidade.

O processo de vulcanização é extremamente complexo e, mesmo com os atuais avanços na sua compreensão, muitos aspectos ainda não estão claros.

A reação de vulcanização nos permite partir de um composto totalmente plástico e através do aquecimento adequado se chega a um composto altamente elástico.

Através dos exemplos é fácil notar que quando melhor vulcanizado estiver o artefato, tanto melhor serão suas propriedades físicas e de DPC (Deformação Permanente por Compressão), de resistência aos óleos, de abrasão, etc...

Tabela 2: Comparações entre elastômeros não vulcanizados e vulcanizados

Composto Não Vulcanizado	Composto Vulcanizado
Termoplástico	Termo Fixo
Pegajosos	Não Pegajoso
Baixa Viscosidade	Alta Viscosidade
Baixo Módulo	Alto Módulo
Alto Alongamento	Baixo Alongamento
Baixa Tensão de Ruptura	Alta Tensão de Ruptura
Baixa Dureza	Alta Dureza
Alta DPC	Baixa DPC
Baixa Resiliência	Alta Resistência
Alto Inchamento	Baixo Inchamento

Sistemas de Vulcanização

O enxofre atua como vulcanizante somente nos elastômeros insaturados, oferece aos artefatos propriedades iniciais excelentes, como alta tensão de ruptura, ótima resiliência, resistência à fadiga e à abrasão, sendo o sistema mais largamente usado pelos fabricantes de peças em borracha natural. Porém as propriedades de resistência ao envelhecimento térmico e relaxação de tensão são pouco satisfatórias.

Segundo o livro *Ciencia y Tecnologia del Caucho* de Naunton, as provas que confirmam a teoria de que as forças de Van der Waals são responsáveis pela vulcanização, parece que estão baseadas no trabalho publicado por Williams e no de Stiehler e Wakelin, os quais consideram as seguintes provas para suas opiniões: (a) os vulcanizados com enxofre autoacelerados se peptizam quando aquecidos na presença de piperidina, ou de um excesso de pentametileno-ditiocarbamato de piperidina. As ligações covalentes intermoleculares não devem ser afetadas e, em consequência, estes investigadores sugerem que as ligações cruzadas se devem a forças secundárias mais fracas que podem se dispersar facilmente devido peptizantes básicos; (b) as forças de valência secundária se devem aos grupos tiocetônicos

altamente polarizados resultante do ataque de α -metileno por enxofre. Os testes por infravermelho são considerados para apoiar a existência de grupos tiocetônicos.

Estes pontos de vista constuíram uma crítica séria sobre a teoria das ligações covalentes, mas agora podem ser descartados, já que relatos subsequentes têm demonstrado que o efeito da peptização pode ser atribuído totalmente ao oxigênio molecular. Na ausência de oxigênio não se apresenta a peptização, mesmo que se encontre ou não a piperidina. Este resultado demonstra que a quebra oxidante das ligações covalentes é a causa, e, portanto, serve para reforçar a teoria das ligações covalentes. Mais ainda, investigações posteriores tem reafirmado a particularidade da banda, que agora é conhecido por estar associada com o grupo CRH-CRH.

O látex vulcanizado parece ter características excepcionais no sentido de que, embora cada glóbulo do látex tem ligações cruzadas internas do tipo covalente, os glóbulos vizinhos são mantidos juntos por forças secundárias mais leves. Tal como é de se esperar, o sistema referido pode se dispersar facilmente por meios mecânicos, quando adquire alto grau de inchamento em benzeno.

Procedimento de Cura

Os procedimentos técnicos de rotina normal são suficientes para medir o grau de vulcanização e para estimar de forma quantitativamente qualquer propriedade física. Entre outras coisas, a seleção da propriedade dependerá das facilidades que estão disponíveis para a realização de medições, das variações durante as curas e das condições acidentais do serviço que fornecem os produtos de materiais da borracha. É de suma importância definir o processo de vulcanização como o procedimento com o que se constroem uma rede de três dimensões dentro da matriz da borracha. E uma vez que este é um processo de inserção de ligações cruzadas dentro do sistema, se pode admitir que este procedimento na verdade representa ao fenômeno de vulcanização. Como consequência, qualquer procedimento legítimo que permita medir a quantidade das ligações cruzadas é efetivamente satisfatório para estimar de forma quantitativa o grau de cura. O grau de conveniência dependerá do procedimento escolhido para medir a quantidade das ligações cruzadas e, como já observado nas seções anteriores, as propriedades de equilíbrio do inchamento e/ou de equilíbrio dos esforços de tensão e deformação se têm comprovado que são, particularmente, adequados para tal finalidade. Isto

não descarta a importância de medições auxiliares de propriedade tais como a resistência aos esforços de tensão, enxofre combinado ou de alongamento . Na realidade, frequentemente tais medições constituem indicações muito eficazes da existência de outros processos químicos (é dizer, de processos diferentes aos de constituição de ligações cruzadas) que se realizam durante os procedimentos de curas e, em certas circunstâncias, não existe nenhuma razão por qualquer propriedade, como por exemplo, a resistência aos esforços de tensão, o módulo “Goodbrand” ou o alongamento, não podem ser utilizados quando se tem estabelecido de forma satisfatória a relação que existe entre a qualidade apropriada do sistema e quantidade disponível de ligações cruzadas. Para esclarecimentos, pode-se utilizar com segurança mediana a resistência aos esforços de tensão para quantidades inferiores de ligações cruzadas disponíveis em certos tipos de materiais de enchimento de borracha natural armazenadas.No entanto, devem ser tidas que qualquer variação física da quantidade de ligações cruzadas deverão abranger as ligações cruzadas nas cadeias. A importância relativa, que se pode atribuir a esta situação, dependerá se sua determinação engloba a totalidade de ligações cruzadas ou se só gostaria de quantificar especificamente as ligações cruzadas formadas pelos agentes de vulcanização.

Conclusão

Este trabalho teve início a partir do manuseio da borracha por nativos do Haiti. Com Goodyear, o que antes era um material pegajoso tornou-se uma das principais matérias-primas utilizadas por diversos segmentos das indústrias mundiais.

A vulcanização da borracha natural com enxofre trouxe, através de uma gama enorme de sistemas, um grande avanço para a indústria da borracha. Neste trabalho foi apresentado o método que iniciou e aperfeiçoou a vulcanização dos elastômeros.

A vulcanização é o método que proporcionou o ganho das propriedades físicas na borracha.O que era antes um material sem utilidades e não proporcionava nenhuma propriedade física que agradasse as indústrias, hoje é um material que contém amplas aplicações. A reação de vulcanização nos permitiu partir de um composto totalmente plástico e através de um aquecimento adequado, chegar a um composto altamente elástico.

Referências

PINHEIRO, M. da S. **Manual de Formulações de Artefatos de Borracha**. Porto Alegre: Evangraf, 2012.

SILVA, M. E. V **Curso de Tecnologia da Borracha**. São Paulo: Flexsys(Brasil), 2000.

NAUNTON,W.J.S. **Ciencia y Tecnologia del Caucho**. Mexico: Compania Editorial Continental S.A,1967.