

CIRCULAR N.º 2

31 OUTUBRO 1945

*Intercâmbio*

MISTURA INDUSTRIAL E ANÁLISE DE  
BORRACHA PARA FINS ESPECÍFICOS

FRED L. DOWNS



INSTITUTO AGRÔNOMICO DO NORTE  
BELEM — ESTADO DO PARÁ  
BRASIL

# INSTITUTO AGRONÔMICO DO NORTE

## SECÇÕES TÉCNICAS

<i>Melhoramento de Plantas</i>		<i>Especialização</i>
George O'Neill Addison, Eng. Agr. — Chefe ..		Borracha e Cacau
Carlos A. Veloso Galvão, Eng. Agr. — Assist.		Citologia
Luiz Rocha Alencar, Eng. Agr. — Assist. ....		Melhoramento
<i>Coordenação do Trabalho Experimental</i>		
Luiz O. T. Mendes, Eng. Agr. — Chefe .....		Estatística e Borracha
Milton Albuquerque Eng. Agr. — Assist. ....		Timbó
Rui F. Malta, Eng. Agr. — Assist. ....		Experimentação
Sebastião Alves, Eng. Agr. — Assist. ....		Fibras
<i>Biologia</i>		
W. Andrew Archer, M. S. — Chefe .....		Botânica
George Black — Assist. ....		Taxonomia
Bento Dantas, Eng. Agr. — Assist. ....		Fitopatologia
João Murça Pires, Eng. Agr. — Assist. ....		Botânica
Ricardo Froes — Explorador Bot. ....		Botânica geral
Ana Nogueira Ferraz, Prof. — Desenhista. ..		Desenho técnico
Antonieta Santos Feio, Prof. — Desenhista ..		Desenho técnico
<i>Química</i>		
V a g o — Chefe .....		
Walter B. Mors, B. C. — Assist. ....		Química orgânica
<i>Tecnologia de Borracha</i>		
Norman Bekkedahl, Ph. D. — Chefe .....		Borracha
Fred L. Downs, B. A. — Assist. ....		Borracha
Waldemar Saffioti, B. C. — Assist. ....		Química de Borracha
Rosendo de M. Tavares, Eng. Agr. — Assist.		Experimentação
Afonso Wisniewski, B. C. — Assist. ....		Física e Química
<i>Economia</i>		
Felisberto C. Camargo, Agrônomo — Chefe ..		Economia
<i>Biblioteca</i>		
Paulo Plinio Abreu — Tradutor .....		Economia
Elisa T. Mendes — Auxiliar .....		
Yolanda F. Ribeiro — Auxiliar .....		
<i>Estações Experimentais</i>		
Belém (Pará) — Luiz Rocha Alencar, Eng. Agr.		Experimentação
Porto Velho (Guaporé) — Edgar Cordeiro, Eng. Agr. ....		"
Rio Branco (Acre) — João Jacob Hoelz, Eng. Agr. ....		"
Rio Branco (Acre) — Rubens R. Lima, Eng. Agr.		"
<i>Secretaria</i>		
Luiz Lopes de Assis — Chefe .....		
<i>Colaboradores</i>		
Adolfo Ducke, Naturalista (Serviço Florestal)		Botânica
Michael H. Langford, Ph. D. (U. S. Dept. Agric.)		Fitopatologia

**MINISTÉRIO DA AGRICULTURA**

Ministro — DR. APOLONIO SALES

**C.N.E.P.A.**

Diretor Geral — DR. HEITOR V. DA SILVEIRA GRILLO

**S.N.P.A**

Diretor — ALVARO BARCELLOS FAGUNDES, Ph.D.

**INSTITUTO AGRONÔMICO DO NORTE**

Diretor — DR. FELISBERTO CARDOSO DE CAMARGO, Agrônomo

**MISTURA INDUSTRIAL E ANÁLISE DE BORRACHA  
PARA FINS ESPECÍFICOS**

**FRED L. DOWNS**

*Intercâmbio*

## I N D I C E

1. *Introdução:*
  - A. Fins
  - B. Dados Históricos
2. *Composição e Misturas*
  - A. Aparelhamento e Métodos
  - B. Borracha Crúa
  - C. Ingredientes
  - D. Fórmulas Padrão
3. *O Manejo da Massa Misturada:*
  - A. Extrusão
  - B. Calandragem
  - C. Moldagem
  - D. Processos Especiais (purificação, preparo de cimentos, proofing)
4. *Vulcanização:*
  - A. Vulcanização a Frio
  - B. Cura ao Ar (calor sêco)
  - C. Vulcanização de Artigos Moldados por Pressão
  - D. Vulcanização em Caldeira Aberta
  - E. Outros Métodos (água quente, etc.)
5. *Provas Químicas:*
  - A. Extrato de Acetona
  - B. Extrato de Clorofórmio
  - C. Extrato de Potassa Alcoólica
  - D. Cinzas
  - E. Enxofre
  - F. Borracha
  - G. Outras Análises
6. *Provas Físico-Mecânicas:*
  - A. Carga de Ruptura e Alongamento
  - B. Abrasão
  - C. Flexão
  - D. Compressão
  - E. Resistência ao Dilaceramento
  - F. Deformação Permanente
  - G. Dureza e Elasticidade
  - H. Envelhecimento Artificial
  - I. Resistência à Luz
  - J. Aderência
  - K. Resistência aos Solventes
  - L. Provas Elétricas
7. *Bibliografia:*

Glossário de Termos Técnicos empregados na Indústria da Borracha

## INTRODUÇÃO

### **Fins:**

Numa região que é a fonte da matéria prima básica, da qual se fabricam todos os artigos de borracha, é evidente que se conheça muita coisa relacionada com a produção da borracha no estado bruto, mas que se saiba relativamente pouco sobre o que acontece a essa matéria, a medida que é transformada num produto manufaturado como sejam: um pneumático, um tubo ou uma bota. Apresentamos este trabalho com o intuito de fornecer informações fundamentais sobre os estados intermediários e final da manufatura da borracha.

Dedicamos considerável atenção à preparação da borracha para a vulcanização e a análise e provas físicas do produto vulcanizado desde que estas fases da manufatura da borracha, apesar de constituírem as mais importantes de todas, são as menos conhecidas. Nas páginas que se seguem, procuramos explicar porque matérias como os "negros", os óxidos de vários metais, os aceleradores da vulcanização e muitas outras substâncias, são incorporadas à borracha crúa para provocarem modificação de propriedades e com isso fornecerem um artigo superior para o uso do consumidor. De modo semelhante discutimos as provas mais comuns da borracha vulcanizada sob o ponto de vista da interpretação dos resultados, como guia à possibilidade de emprego de determinados tipos de borracha ou produto vulcanizado para qualquer fim.

### **Dados históricos:**

O início do emprego da borracha está ainda um tanto obscuro, embora haja bastante evidência que já era conhecida e empregada pelos Maias no século XI (1). No relatório

Usa-se, com vantagem, na indústria, mais um outro aparelho, para a mistura rápida de quantidades muito maiores de compostos. Este, conhecido como misturador “Banbury”, possui uma capacidade de um quarto de tonelada nos modelos maiores, mas é também fabricado em tamanhos próprios para investigações de laboratório, no manejo de apenas meia libra. As máquinas deste tipo são também chamadas “misturadores internos”, pois que a mistura propriamente dita das substâncias se faz num compartimento fechado, que contém rotores irregulares, girando a velocidades diferentes de modo a provocar uma ação dilacerante. O compartimento pode ser aquecido para facilitar a integração das substâncias secas à borracha, enquanto que os rotores são internamente refrigerados por uma circulação de água fria, para evitar a vulcanização prematura (“scorching”) da amostra.

O misturador Banbury permite maior asseio na operação e produz uma mistura rigorosamente homogênea em menos tempo do que é possível conseguir num moinho aberto, mas a amostra resultante deve ser laminada pelos rolos do misturador comum para evitar o “scorching” das espessas massas de composições, que, além do mais, são dificilmente armazenadas.

Havendo necessidade de preparar cimentos de borracha e solventes, empregam-se geralmente vários outros tipos de misturadores. Entre eles o mais importante é uma máquina também classificada como “mastigador interno”, tipo Baker Perkins. Este aparelho, semelhante ao Banbury, é de construção mais leve e em vez de rotores maciços, emprega duas lâminas que giram em sentido oposto num compartimento muito mais amplo. O conjunto todo pode ser entornado para se retirar o cimento produzido. A máquina é montada de maneira a se poder usar, conforme as necessidades, vapor ou uma corrente de água refrigerante.

Também se empregam para o mesmo fim grandes tamboures (“churns”) comparáveis a enormes misturadores de sorvete. Enquanto o mastigador interno pode ser usado na preparação de grossas pastas de borracha para operações de cobertura, o emprêgo dos tamboures se limita a misturas de líqui-

dos de viscosidade relativamente baixa. Pode, entretanto, ser aplicado na mistura de latex com ingredientes coloidalmente suspensos em água.

Geralmente se consegue a mistura do latex com as substâncias necessárias para a vulcanização pela sua simples adição ao latex e simultânea agitação da suspensão em grandes tanques, empregando qualquer agitador conveniente de pequena velocidade. A condição essencial dêste tipo de aparelhamento é que o latex seja submetido a uma ação mecânica menor possível, para que não resulte coagulação.

### **Borracha crúa:**

A principal matéria numa mistura é, naturalmente, a própria borracha.

Esta se apresenta à manufatura numa variedade de formas que diferem largamente em qualidade e no grau de limpeza.

Estas diferenças, evidentemente, são fatores que restringem o campo da sua aplicação. Assim, por exemplo, uma borracha que contém grande quantidade de matérias estranhas não se prestará à manufatura de fios elétricos isolados ou câmaras de ar. Uma borracha descorada ou muito defumada não pode ser empregada na fabricação de um produto branco ou colorido.

Portanto, a escolha da borracha a ser empregada depende inteiramente do que se queira fabricar. Na manufatura de pneumáticos, por exemplo, tolera-se certa quantidade de impurezas na borracha crúa, e a sua cor não tem influência desde que não indique deterioração. Borrachas de grau inferior podem ser empregadas com vantagem na manufatura de muitos artigos como sejam esparadrapos, guarnições de amianto, gachetas e arruelas. Podem também ser misturadas com borracha crúa superior, para redução de custo na fabricação de objetos de segunda qualidade.

Borrachas pegajosas de alto conteúdo de resinas, são úteis em adesivos ou em composições empregadas nos tecidos usados nas camadas reforçadoras de mangueiras e correias.

Na composição de borrachas para esses fins, juntam-se de qualquer maneira, quantidades moderadas de resinas, óleos e outros agentes adesivos de modo que é perfeitamente viável o emprego de uma borracha crúa, que por si já contenha resina. Recentemente, produtores de guayúle têm adotado, em escala limitada, a prática de extrair uma grande parte da resina da borracha de guayúle para melhorar as suas qualidades. É interessante que a resina extraída é por sua vez vendida como agente adesivo para ser empregada com borracha de alto gráu.

Para artigos que devem resistir a forte abrasão ou condições excepcionais de alta temperatura, e para todos os fins elétricos, usa-se sómente a melhor qualidade de borracha.

As verdadeiras diferenças entre os vários gráus de borracha crúa são atribuídas a uma série de fatores. Entre êles estão as diferenças no conteúdo em resinas e proteínas, variações nos métodos de preparação a partir do latex, deterioração prematura devido à falta de cuidado durante o armazenamento, e variações no conteúdo em manganês e cobre.

Si o conteúdo em resinas é muito alto, a borracha é mole e pegajosa e, vulcanizada, não desenvolverá as altas qualidades de resistência e de uso duma borracha que contém menos desta matéria. Além disso o seu alongamento será excepcionalmente grande, o que é indesejável na maioria dos casos.

Quando o conteúdo em proteínas é relativamente alto, a borracha poderá ser, na aparência, equivalente ao gráu mais alto em resistência física e aspecto. Entretanto, seria inteiramente imprestável no isolamento de cabos sub-aquáticos ou outros fins que requerem baixíssima absorção de água. Isto, porém, não quer dizer que a matéria protéica seja de modo geral um elemento indesejável na borracha crúa; pelo contrário: parece exercer um efeito anti-oxidante sôbre a borracha.

De passagem, queremos frizar, que existem certas diferenças físicas aparentes em borrachas crúas que podem conduzir a interpretações errôneas ao avaliar a qualidade. Com isso queremos dizer que a moleza ou fraqueza aparente da borracha como é observada por um simples estirar ou rasgar pode conduzir à conclusão que essa é fraca ou inferior, enquanto



que, na realidade, ela pode ser superior a uma outra borracha que, julgada pelo mesmo critério, parece ser mais dura ou mais forte. A verdadeira prova de qualidade pode portanto ser obtida unicamente com amostras de borracha vulcanizada.

Desde que se acham amplamente discutidos na literatura os tipos e qualidades de borracha, tanto de **Hevea** como de outras fontes, e a sua respectiva avaliação, não há razão para aqui tratarmos dêsse assunto. Muito mais importante na presente publicação é a preparação da borracha crúa para composição e vulcanização.

Como já mencionamos, a borracha crúa possui uma propriedade de “nervo” ou resiliência natural que deve ser destruída pelo menos parcialmente antes que as necessárias matérias reforçadoras e de enchimento, agentes vulcanizadores etc. possam ser apropriadamente incorporados. Para produzir êste amolecimento preliminar emprega-se uma série de métodos, dos quais o mais comum é trabalhar a borracha crúa em qualquer um dos misturadores ordinários até que se torne macia e plástica. O processo do amolecimento é acelerado pelo calor. No caso de moinhos de cilindros o calor produzido pelo atrito é geralmente suficiente. O mesmo acontece no emprêgo do Banbury, mas encontrou-se vantagem no aquecimento da câmara de mistura por meio de vapor para acelerar o processo.

Uma outra maneira é empregada em fábricas modernas onde se requerem grandes quantidades de borracha crúa para as misturas diárias. Esta consiste no amolecimento da borracha, fazendo-a passar por um aparelho de extrusão especial, conhecido como plastificador. Esta máquina pode tanto amolecer a borracha como também convertê-la em péles para facilitar a pesagem.

A borracha crúa, uma vez amolecida, pode ser armazenada e embora readquira um certo gráu de “nervo” após prolongado repouso, ela pode ser misturada mais facilmente e com menos consumo de energia.

### **Ingredientes:**

Como já mencionamos carecem à borracha crúa muitas das propriedades desejadas num produto manufaturado. Assim,

por exemplo, ela não possui resistência ao calor e à luz, o que provoca uma rápida deterioração e transformação numa massa pegajosa. Ela não possui a resistência ao desgaste, a rigidez e a faculdade de manter uma certa forma que caracterizam a borracha vulcanizada. Como então podemos introduzir estas e outras propriedades à borracha crúa? A simples vulcanização por meio da reação com enxofre sob certas condições de temperatura e pressão não é suficiente, embora seja bastante para melhorar as propriedades geralmente desejáveis. Para convertê-la num material de manufatura realmente aproveitável é necessário misturá-la com outras substâncias capazes de comunicar essas propriedades ao produto final vulcanizado. São muitas as matérias empregadas e cada uma tem uma função definida, seja para aumentar a resistência mecânica da borracha, dar-lhe dureza adicional, ou simplesmente reduzir o custo do produto.

Os ingredientes empregados na composição da borracha podem ser divididos nas seguintes classes:

- 1) — Reforçadores
- 2) — Pigmentos e corantes
- 3) — Matérias de enchimento e extensores
- 4) — Emolientes ou plastificantes
- 5) — Lubrificantes
- 6) — Enrigeceadores
- 7) — Agentes vulcanizantes
- 8) — Ativadores
- 9) — Aceleradores
- 10) — Retardadores
- 11) — Antioxidantes.

Muitas matérias abrangem várias dessas classes como por exemplo o óxido de zinco que é ao mesmo tempo pigmento e ativador. Do mesmo modo certos aceleradores são também emolientes e quasi todas as matérias de enchimento e de reforço exercem uma ação enrigeceadora sôbre a borracha quando empregadas em quantidades razoáveis.

Comumente classificam-se os ingredientes de acôrdo com o seu emprego principal, mas ao usá-los, as demais qualidades devem ser levadas em consideração.

Reforçadores são substâncias que melhoram sensivelmente a resistência à tração e ao dilaceramento, à abrasão, compressão, deformação e outras propriedades semelhantes. Ao mesmo tempo provocam uma diminuição do alongamento máximo e um enrigecimento substancial da composição. Negro de fumo é o reforçador por excelência e por si só representa uma classe no melhoramento da qualidade da borracha.

Os “negros” para borracha são produzidos numa série de formas entre as quais o “channel” é tido como o melhor reforçador geral. “Negros” resultantes de decomposição térmica são largamente usados porque podem ser empregados em maior quantidade, sem causar excesso de rigidez, e porque não diminuem o alongamento tanto quanto o “channel”. De maneira análoga à dos negros de decomposição térmica usam-se os negros de fornalha. Um quarto tipo obtido pela combustão de acetilena é empregado não pelas suas propriedades reforçadoras, que são inferiores às dos outros negros, mas sim pela alta condutibilidade elétrica que êle empresta à borracha. A porcentagem de carvão usada numa composição varia de acôrdo com o resultado desejado, sendo a quantidade usual de 30 a 50% do peso da borracha. Podem-se usar porcentagens mais altas de negros de fornalha e de decomposição, mas estas não produzirão cargas de ruptura tão elevadas como se conseguem com o “channel black”, que se acham frequentemente na vizinhança de 340 kg por cm<sup>2</sup>.

Algumas argilas especialmente preparadas, carbonato de cálcio e óxido de zinco podem ser relacionados entre as substâncias reforçadoras, porém são usados em menor escala que os negros. O efeito do óxido de zinco difere das outras matérias por aumentar a carga de ruptura sem influir de modo sensível na dureza e no alongamento.

Pigmentos e corantes são empregados principalmente para produzir composições opacas e coloridas. A não ser que o pigmento possúa ao mesmo tempo propriedades ativadoras da

vulcanização, tem pouco valor na mistura, e só serve para melhorar o aspecto do produto.

Nesta categoria encontram-se tanto substâncias orgânicas como inorgânicas. As cores branca, preta, cinzenta, vermelha, alaranjada, amarela, verde e marron, podem ser facilmente preparadas empregando quantidades relativamente grandes de matérias inorgânicas. O branco se obtém com os óxidos de zinco e de titânio, ou com litopone; preto e cinzento, com carvão; vermelho, marron e alaranjado com óxido vermelho de ferro e “ouro de antimônio” (sulfato de antimônio com um excesso de enxofre livre); amarelo, com sulfeto de cádmio; e verde com óxido de cromo. As matérias orgânicas são corantes e se usam em proporções muito menores, para produzirem os mesmos efeitos. Corantes orgânicos permitem uma escolha de cores mais ampla e são capazes de produzir tons mais brilhantes.

Matérias de enchimento e extensores são usados exclusivamente para dar à borracha crua um maior rendimento na manufatura. Naturalmente, satisfazem melhor este propósito materiais de baixa densidade porque aumentam o volume da composição mais do que o faria uma substância pesada como o óxido de chumbo. Além das cargas secas usam-se matérias como óleos vegetais vulcanizados, resíduos de petróleo e outras substâncias semelhantes e são estas as conhecidas como “extensores”. Empregando estes últimos pode-se aumentar a carga de uma composição além do limite usual, mas não sem algum sacrifício das propriedades físicas. É grande o número de matérias de enchimento, e a escolha depende do emprego que se queira dar ao produto final, das características do próprio material de enchimento e do peso específico desejado para a composição. Ilustremos: Si a resistência aos ácidos pode ser de importância vital, no emprego de um composto, a matéria de enchimento escolhida seria não um óxido de metal, mas antes um material relativamente inerte como as baritas.

De maneira semelhante, desejando-se uma absorção mínima de água num produto eletricamente isolante, usaríamos, provavelmente, talco de preferência à argila, como matéria de enchimento.

Deve se notar que os enchimentos influem no comportamento da mistura quando trabalhada. Quando uma composição deve passar pelo processo de extrusão precisam-se tomar cuidados especiais que assegurem uma marcha uniforme; a não ser que se adicionem lubrificantes e emolientes em proporções adequadas, as fortes cargas de matérias secas causam misturas ressequidas e em consequência aspereza do produto final extruído.

À primeira vista parece paradoxo que na composição sejam necessários ao mesmo tempo emolientes e endurecedores. Si a borracha é bastante dura para requerer um amolecimento afim de ser trabalhada, porque se exige um endurecedor? Muitas vezes, como acontece na extrusão de tubos grossos para a manufatura de mangueiras reforçadas por tecidos, é indispensável que a composição "extruída" seja macia para facilitar o processo. É, entretanto, igualmente importante que o tubo produzido tenha a rigidez necessária para manter a sua forma. A função de um endurecedor químico é comunicar esta rigidez, respondendo a pequenas variações de temperatura, e produzindo assim um "congelamento" sem impedir com isso a ação do emoliente durante o processo. Para-amino-fenol, litargírio e benzdina estão entre os mais usados. A última, entretanto, tem sido abandonada recentemente, devido a sua ação tóxica sobre o fígado humano.

Emolientes e plastificantes são usados para dois fins: diminuir o período de "plastificação" e auxiliar os processos subsequentes à mistura.

Existe certa confusão entre plastificantes e lubrificantes, que na verdade diferem bastante na sua ação. Acontece que muitos lubrificantes são ao mesmo tempo emolientes, mas um emoliente não é necessariamente um lubrificante.

Ceras e óleos vegetais são lubrificantes, ao passo que óleos minerais, certos aceleradores e mercaptanas são verdadeiros plastificantes.

A vulcanização da borracha se faz geralmente pela reação química com enxofre, embora possa ser realizada com outras substâncias como selênio, telúrio, as nitrobenzenas, peróxido

de benzoilo e certos aceleradores que contêm enxofre. Destes outros, apenas os últimos são de importância comercial e os demais têm apenas aplicações especializadas. A vulcanização com enxofre é uma reação química definida, na qual o enxofre se combina com a borracha sob calor e pressão. A borracha vulcanizada produzida por esta reação se distingue por oferecer maior resistência à tensão, tenacidade, durabilidade e resistência ao calor, à luz e aos solventes.

Não há regra fixa que determine a quantidade de enxofre necessária na vulcanização embora para os fins comuns a quantidade aceita é de 3 por cento do peso da borracha crua. Para produtos de grande resistência ao envelhecimento e ao calor não raro se emprega apenas meio ou 1%. Neste caso o baixo conteúdo de enxofre é compensado por um aumento correspondente de acelerador e às vezes com um agente vulcanizador auxiliar, como seja o selênio. Mais frequentemente, entretanto, obtém-se resistência ao calor usando entre 2,75 e 3% de "tuads" [di(dimetil-ditiocarbamilo)] no lugar do enxofre. Quando se deseja um produto que deve resistir a forte uso e desgaste aumenta-se frequentemente a quantidade de enxofre a 5% pois julga-se que um excesso de enxofre melhora o produto nesse sentido.

O uso de 3% de enxofre como padrão se baseia no fato de que esta quantidade ou é gasta pela borracha na reação de vulcanização ou é por ela tolerada de modo a não se formar na superfície do produto, depois de algum tempo, um depósito cristalino ou "bloom".

O processo da vulcanização não é muito rápido quando simplesmente se aquece a borracha sob pressão com enxofre. Afim de apressar a reação, usam-se universalmente aceleradores da vulcanização. Hoje os mais empregados são aceleradores orgânicos, embora óxido de zinco, cal, litargírio e outros possam ser empregados. Estas últimas substâncias não são tão eficientes e nem dão ao técnico possibilidades tão amplas quanto os aceleradores orgânicos, cujo número é extraordinariamente grande. Poucos aceleradores produzem o seu efeito total sem o auxílio de óxidos metálicos, como sejam os de zinco ou chum-

bo, juntamente com ácidos graxos. Por isso, os aceleradores inorgânicos, junto com os ácidos esteárico e oléico, tornaram-se conhecidos como ativadores. Acredita-se que um dos primeiros passos na complexa reação de vulcanização é a união dos ácidos graxos com óxido de zinco, formando sabões solúveis que por sua vez forçam o acelerador a entrar em reação.

Aceleradores entram em quantidades relativamente pequenas, geralmente menos de 1% sobre o hidrogenocarbonato da borracha. Em alguns casos são desejáveis porcentagens mais altas como nas vulcanizações com baixo conteúdo de enxofre, e na vulcanização rápida e contínua de correias e de fios isolados. Nestes casos, assim como na prática geral é frequentemente vantajoso o emprego de vários aceleradores para se conseguir resultados ótimos.

Enumerar todos os aceleradores conhecidos seria uma tarefa difícil, e a descrição do seu emprego e características daria material para outra publicação. Entretanto, segundo Schmelkes (3), eles podem ser classificados, embora incompletamente, do seguinte modo: bases aromáticas e alifáticas, como a anilina, certas aminas e guanidinas; nitroso-compostos; tiouréas como tiocarbanilida; sais de amônio; produtos de condensação de aldeídos e aminas; ditiocarbamatos e xantátos. São esses alguns representantes do conjunto cada vez maior de matérias usadas.

Como a ação de certos aceleradores é tão rápida que por vezes provoca uma vulcanização prematura (scorching), emprega-se, às vezes, um outro grupo de ingredientes conhecidos como retardadores. Mais uma vez, o uso simultâneo de aceleradores e retardadores na mesma mistura pode parecer estranho, e o emprego de menos acelerador para evitar o scorching, mais lógico. Infelizmente não é esta a solução porque a ação de muitos aceleradores é de uma rapidez quasi explosiva, a altas temperaturas e nas temperaturas moderadas de trabalho bastante rápido, para causar uma cura parcial. O papel dos retardadores é antes inibir a tendência à prevulcanização do que retardar a reação a temperaturas normais de vulcanização.

São empregados em quantidades muito pequenas e somente em casos especiais.

De alguns anos para cá vêm-se usando de preferência combinações de aceleradores que não tornam a borracha suscetível a uma vulcanização prematura, em vez de empregar quantidades relativamente grandes de um único acelerador o que passaria a requerer um inibidor. Os retardadores compreendem certos compostos fenólicos e ácidos orgânicos, como o ácido ftálico.

De todos os ingredientes um dos mais importantes é o antioxidante, que tem por função retardar a deterioração do produto vulcanizado. Borracha vulcanizada, quer armazenada quer em uso sofre um envelhecimento gradativo e uma consequente modificação nas suas propriedades até deixar de ser um material aproveitável. Ela perde muito da sua resistência e tenacidade originais e conforme a fórmula de mistura empregada e as condições às quais tenha sido exposta, se torna mole e pegajosa, sujeita a esfarelar, ou dura e quebradiça. Os antioxidantes são substâncias orgânicas capazes de retardar estas mudanças progressivas. A sua função é prevenir a oxidação, proteger contra os efeitos destrutivos da luz e inibir a deterioração produzida pelo calor. Não se deve admitir que uma única dessas substâncias possa dar proteção contra todos os fatores destrutivos, uma vez que cada uma delas tem ação limitada. Algumas protegem unicamente contra a oxidação, outras somente contra o calor e assim por diante. A regra para o uso de agentes protetores é tão indefinida quanto a dos aceleradores, mas, geralmente, considera-se um por cento de um único antioxidante como o limite superior, desde que estas substâncias usadas em excesso, tendem a migrar e formar depósitos cristalinos na superfície. Frequentemente emprega-se mais de um antioxidante, tanto para evitar estes depósitos ("blooming") como para dar proteção contra vários fatores destrutivos.

Antioxidantes são bastante numerosos, mas se restringem a um pequeno grupo de compostos orgânicos. As principais classes são compostos amínicos como seja o para-amino-fenol;



aminas secundárias como a fenil-beta-naftilamina e produtos de condensação entre aminas e o grupo carbonilo, como os produzidos pela reação de difenilamina com acetona. Certas ceras como a parafina que migram para a superfície protegem da luz solar, mas estas não são propriamente chamadas antioxidantes.

### Fórmulas padrão:

A discussão acima nos indicou as razões para se usar vários ingredientes na composição, mas antes de prosseguir em considerações a respeito do tratamento subsequente da borracha misturada queremos considerar algumas fórmulas típicas, usadas na manufatura. Foi demonstrado que muitas matérias podem ser usadas, mas na fabricação de produtos básicos relativamente poucas substâncias são necessárias. Na seguinte receita acham-se incluídos apenas os ingredientes considerados absolutamente essenciais para uma composição tecnicamente completa.

Borracha .....	100,00	— como material básico
Enxofre .....	3,00	— para a vulcanização
Oxido de zinco .....	5,00	— para ativar o acelerador
Ácido esteárico .....	1,00	— para auxiliar a mistura e como ativador
Acelerador .....	0,25 a 1,00	— para apressar a vulcanização
Antioxidante .....	0,50 a 1,00	— para aumentar a resistência à oxidação.

As proporções indicadas não devem ser consideradas absolutas mas representam uma regra segura. Variações para mais ou para menos, dentro de limites razoáveis, são perfeitamente lógicas, e as porcentagens, naturalmente, variam conforme os outros ingredientes que possam ser empregados para produzir qualidades especiais no produto final. Por exemplo, si se adicionassem, para diluir esta mistura, 50 partes de “borracha mineral” (resíduo de petróleo arejado), seria conveniente aumentar ligeiramente a quantidade de enxofre, por ser este em

parte absorvido por aquêle ingrediente o que reduz a sua participação na vulcanização da borracha. De modo semelhante, empregando-se grandes quantidades de matéria de enchimento anteriormente tratada com um ácido graxo para evitar formação de pó, seria possível eliminar o ácido esteárico da fórmula.

São raros os casos em que se empregam mais de 60% de borracha crúa numa composição comercial mas ocasionalmente requerem-se misturas contendo 90% ou mais. Composições de alto conteúdo em borracha ("pure gum") se usam na manufatura de lençóis clínicos, tubos para estetoscópios, tubos para laboratórios, tubos para játo de areia, soluções de imersão para a fabricação de luvas cirúrgicas e produtos semelhantes. A receita básico citada ou uma sua modificação pode satisfazer tal propósito.

Uma receita típica para a banda de rodagem de um pneumático seguiria o seguinte esboço:

Borracha .....	100,0	
Plastificante .....	2,0	— para amolecer a borracha, facilitando a mistura
Ácido esteárico .....	3,0	
Alcatrão de pinho .....	1,0	— como agente de dispersão
Negro de fumo .....	50,0	— Reforçador
Óxido de zinco .....	5,0	
Acelerador .....	1,0	
Antioxidantes .....	2,0	— (Devendo incluir substâncias inibidoras da oxidação, da ação de luz e da quebra pela flexão).
Enxofre .....	3,5	
	<hr/>	
	167,5	

Misturas de segunda qualidade para pneumáticos seguiriam o mesmo esquema mas incluiriam borracha regenerada na proporção de 20 a 35% com um decréscimo correspondente no conteúdo em borracha nova. E desde que a parte regenerada já contem negro de fumo e enxofre, pode-se, conforme o caso, diminuir a quantidade destes.

Uma câmara de ar não requer altas qualidades de tração ou uso. Deve, entretanto, possuir bom alongamento e maciez razoável. A sua composição se assemelharia à seguinte:

	Vermelha	Preta	2. <sup>a</sup> qualidade
Borracha .....	100,00	100,00	50,00
Borracha regenerada ....	—	—	50,00
Plastificante .....	1,00	1,00	1,00
Óxido de zinco .....	4,00	4,00	3,00
Carbonato de calcio .....	35,00	10,00	—
Óxido vermelho (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ..	6,00	—	—
Negro de decomposição .	—	30,00	25,00
Ácido esteárico .....	1,00	1,00	1,00
Acelerador .....	1,25	1,25	1,25
Enxofre .....	2,00	2,00	2,00
Antioxidante .....	1,00	1,00	1,00
Parafina .....	1,00	1,00	1,00
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	152,25	151,25	135,25

Para se obter uma composição destinada a ser moldada em formas complicadas, pode se empregar uma mistura como a aconselhada para pneumáticos. Entretanto, uma mistura para moldagem em geral, teria, talvez, antes esta composição:

Borracha .....	100,00
Óxido de zinco .....	5,00
Ácido esteárico .....	2,00
Óleo mineral .....	2,00
Argila .....	35,00
Carbonato de calcio .....	100,00
Enxofre .....	3,00
Acelerador .....	1,25
Antioxidante .....	1,00
	<hr/>
	249,25

— que, naturalmente, pode ser por sua vez modificada, substituindo parte da borracha crúa por regenerada, para se obter um custo mais baixo. Fazendo-se isso, não se deve esquecer que borracha regenerada é geralmente considerada como contendo 50% de borracha; assim, para igualar 10 partes de borracha crúa, seriam necessárias 20 partes da regenerada.

Damos em seguida algumas fórmulas típicas para composições de vários objetos manufaturados:

### Saltos de borracha

Pretos		Marrons	
Borracha .....	50,00	Borracha .....	50,00
Borracha regenerada ...	100,00	Borracha regenerada ver-	
Borracha mineral .....	10,00	melha .....	100,00
Negro .....	35,00	Petrolatum .....	1,00
Argila .....	45,00	Borracha mineral .....	10,00
Óxido de zinco .....	3,00	Óxido de zinco .....	5,00
Ácido esteárico .....	2,00	Óxido vermelho .....	7,50
Enxofre .....	3,25	Ácido esteárico .....	1,00
Acelerador .....	1,00	Argila .....	75,00
Antioxidante .....	0,30	Enxofre .....	3,25
		Acelerador .....	1,00
		Antioxidante .....	1,00
	249,75		254,75

### Borracha para embeber tecidos

Borracha .....	100,00
Óleo mineral .....	2,00
Resina de madeira .....	1,00
Alcatrão de pinho .....	2,00
Ácido esteárico .....	0,50
Óxido de zinco .....	3,00
Carbonato de calcio .....	15,00
Enxofre .....	3,25
Acelerador .....	1,00
Antioxidante .....	0,50
	128,25

### Tubo interno para mangueiras

Borracha .....	50,00
Borracha regenerada ...	100,00
Ácido esteárico .....	2,00
Borracha mineral .....	10,00
Negro de decomposição .	30,00
Óxido de zinco .....	3,00
Argila .....	20,00
Carbonato de calcio ...	60,00
Enxofre .....	2,50
Acelerador .....	1,00
Antioxidante .....	0,50
	279,00

### Cobertura para mangueiras

Borracha .....	60,00
Borracha regenerada ...	80,00
Ácido esteárico .....	2,00
Petrolatum .....	3,00
Parafina .....	2,00
Óxido de zinco .....	5,00
Negro (Channel) .....	25,00
Carbonato de calcio ...	85,00
Enxofre .....	3,50
Acelerador .....	1,00
Antioxidante .....	1,00
	267,50

**Ladrilhos de borracha**

Borracha .....	100,00
Argila .....	250,00
Carbonato de calcio .....	70,00
Óxido de zinco .....	10,00
Litopone .....	30,00
Plastificante .....	3,00
Ácido esteárico .....	1,00
Corante orgânico .....	1,00 ou 2,00
Enxofre .....	2,50
Acelerador .....	1,00
Antioxidante .....	0,50

---

469,00 ou 470,00

**Isoiantes elétricos**

<b>Em fios elétricos comuns</b>		<b>Em fios individuais em cabos</b>	
Borracha .....	50,00	Borracha .....	100,00
Borracha regenerada de pneumático .....	100,00	Parafina .....	3,00
Borracha mineral .....	100,00	Ácido esteárico .....	1,00
Ácido oleico .....	1,00	Carbonato de calcio .....	100,00
Litargirio .....	5,00	Óxido de zinco .....	20,00
Talco .....	50,00	Talco .....	50,00
Carbonato de calcio .....	80,00	Argila .....	22,00
Argila .....	20,00	Enxofre .....	2,00
Enxofre .....	3,50	Acelerador .....	1,00
Acelerador .....	1,00	Antioxidante .....	1,00
Antioxidante .....	1,00		

---

300,00

---

411,50

Podem ser coloridos conforme se deseje.

**Cobertura de cabos**

Borracha .....	100,00
Negro (channel) .....	35,00
Negro de decomposição .....	15,00
Óxido de zinco .....	6,00
Óleo mineral .....	3,00
Ácido esteárico .....	1,00
Enxofre .....	2,50
Acelerador .....	1,00
Antioxidante .....	1,50

---

165,00

### Bases para montagem de motores

Borracha .....	100,00
Ácido oleico .....	1,00
Alcatrão de pinho .....	1,00
Negro (channel) .....	30,00
Negro de decomposição .....	10,00
Óxido de zinco .....	5,00
Enxofre .....	3,50
Acelerador .....	1,00
Antioxidante .....	0,50
	<hr/>
	152,00

Queremos frizar que sempre que várias composições diferentes são necessárias num mesmo produto, as misturas individuais devem ser mutuamente compatíveis. A sua composição deve ser tal que não haja grande diferença no tempo exigido para a vulcanização e que o enxofre ou o acelerador de uma não migre para a outra. A regra mais segura a seguir na manufatura de objetos como mangueiras, correias ou pneumáticos, nos quais se empregam três ou quatro composições, é fazer entrar em duas composições adjacentes o mesmo acelerador, nas mesmas proporções.

As fórmulas acima indicadas representam somente um pequeno número dos muitos tipos de composições de borracha usados, mas servem para dar uma idéia sobre como se maneja a borracha na indústria.

### O MANEJO DA MASSA MISTURADA

Uma vez obtida uma composição vulcanizável a partir da borracha crua, permite-se-lhe, geralmente, um descanso de no mínimo 24 horas antes de prosseguir no seu tratamento. Em alguns casos ela é purificada imediatamente após a mistura; este processo será discutido um pouco mais adiante.

Conforme o produto que se queira obter, é a mistura então moldada sem outro tratamento, ou talvez submetida a uma moldagem manual adaptável à forma. Em outros casos pode não requerer moldagem, mas ser extruída ou laminada como

passo preparatório na fabricação de correias, capachos e outros objetos semelhantes.

### **Extrusão:**

O processo da extrusão tem um papel importante na fabricação de muitos produtos. Não se limita à fabricação de tubos, fios isolados e objetos semelhantes. Muitas vezes partes de artigos moldados são extruídos na forma aproximada do produto final para facilitar o processo da moldagem. Essas partes são reunidas a mão e levadas à sua forma definitiva em moldes, por meio de vulcanização. Temos um exemplo desse método no pneumático, cuja banda de rodagem é extruída. Artigos de forma complicada como as tiras de borracha das janelas de automoveis são igualmente extruídas.

A máquina de extrusão se assemelha a um enorme moinho de carne constituído por um cilindro ôco, no interior do qual gira um parafuso de aço que conduz a borracha amolecida pelo calor para um orifício apropriado na cabeça da máquina, dando assim à borracha, qualquer forma desejada. No caso da fabricação de tubos, assopra-se talco no seu interior para impedir aderências.

Tubos comuns fabricados desta maneira são resebidos em discos metálicos que giram, para guardá-los em rolos que são mais tarde vulcanizados em água, talco ou vapor. Tubos grandes para mangueiras são geralmente afastados do aparelho de extrusão por meio de correias de arrasto, cortados em pedaços de 50 pés e nestes introduzido um eixo de aço, sôbre o qual se fabrica a mangueira. Para mangueiras com reforços entrançados em grandes extensões o tubo é recebido em painelas, empoadado com talco e enviado ao aparelho de entrançamento. Depois de feito o revestimento entrançado a mangueira volta ao aparelho de extrusão onde recebe o revestimento de borracha.

Fios isolados são feitos com máquinas semelhantes, nas quais o fio passa através de um orifício central e em seguida por um outro maior que regula a espessura da borracha nêle depositada. Na maioria dos casos o fio isolado é recebido em

panelas giratórias e coberto com talco antes da vulcanização. Entretanto, empregam-se frequentemente máquinas especiais que possuem na parte dianteira um tubo dentro do qual se faz a vulcanização, de maneira que a camada isolante é extruída e vulcanizada numa mesma operação. Neste caso só é necessário enrolar o produto manufaturado.

Quando se trata de cobrir com borracha cabos extensos e pesados a cobertura é muitas vezes aplicada por meio de extrusão. Depois da operação o cabo passa por talco ou por um banho de água para resfriar e endurecer a cobertura de borracha e o produto é recebido sobre róis. Em seguida o cabo recebe um revestimento de chumbo para assegurar uma superfície lisa depois da vulcanização.

#### **Calandragem:**

O processo da calandragem é muito necessário e especialmente útil na fabricação de artigos empregando borracha e tecido de algodão. As calandras empregadas na indústria da borracha consistem geralmente de três cilindros ôcos, semelhantes aos dos moinhos de mistura, que são colocados um sobre o outro. Estes cilindros podem se movimentar a velocidades iguais ou diferentes, conforme se esteja preparando uma lâmina de borracha, ou empastando e cobrindo com borracha um tecido de algodão ("friction"). Velocidades iguais se empregam na obtenção de lâminas de borracha ou borracha e tecidos laminados, enquanto que se exigem velocidades diferentes para forçar a penetração da borracha no tecido. Neste último processo os cilindros superior e inferior giram à mesma velocidade e no mesmo sentido enquanto o cilindro central gira mais rapidamente e em sentido oposto. Introduce-se a borracha entre os dois cilindros superiores e o tecido entre os inferiores. A borracha acompanha o cilindro central e é forçada para dentro do tecido. Em seguida o tecido volta e passa uma segunda vez pelos róis para assegurar uma boa impregnação. Si a camada de borracha desejada sobre o tecido deve ser muito fina, este pode passar uma terceira vez pelas calandras, desta vez com os três cilindros a uma só velocidade; uma camada uni-



forme de borracha será assim depositada sôbre a sua superfície.

Algumas vezes se necessita uma lâmina com gravações em relevo como na preparação de sólas para botas de borracha. Geralmente esta é preparada numa calandra com um quarto rôlo removível colocado paralelamente ao cilindro superior e no mesmo plano que este numa calandra comum. É neste rôlo removível que se acha gravado o desenho desejado. Para se obter as gravações, a borracha é introduzida entre os rôlos inferiores, segue o cilindro central, prossegue entre este e o superior e é marcada entre este último e o cilindro suplementar.

### Moldagem:

A muitos artigos de borracha dá-se a forma final sob pressão mecânica em moldes adequados, dentro dos quais se faz a vulcanização. Tudo, desde uma simples lâmina até rolhas de forma complicada pode ser fabricado dessa maneira desde que apresente dimensões razoáveis. Para artigos mais complicados a borracha é extruída na forma aproximada do molde e cortada de acôrdo com o tamanho desejado. Às vezes o artigo é grosseiramente feito à mão a partir de lâminas reunidas em camadas da necessária espessura. O artigo assim feito à mão é depois colocado no molde e vulcanizado numa prensa hidráulica nas condições próprias de tempo e pressão. Coloca-se sempre um ligeiro excesso de borracha para assegurar um molde cheio, e assim evitar bolsas de ar ou imperfeições no artigo final. O excesso de borracha que derrama por entre as juntas dos moldes é removido, uma vez terminada a vulcanização.

Borracha misturada para moldagens deve ser suficientemente mole para permitir o seu derrame e contudo bastante rija para preencher completamente o molde.

Devemos também mencionar aqui que muitos objétoes se preparam de maneira semelhante, mas sem moldes definidos.

Será suficiente mencionar a manufatura de correias de arrasto. Estas são prefabricadas pela superposição do número desejado de camadas de tecido de algodão previamente empastado com borracha. Sôbre tudo coloca-se uma camada de bor-

racha de espessura conveniente (em geral mais grossa na face superior da correia). A correia assim constituída é levada a uma enorme prensa hidráulica (de uns 50 pés de comprimento) aquecida a vapor, onde ela é distendida para evitar rugas. Em cada lado da correia coloca-se uma barra de ferro da grossura que se queira dar a ela, e em seguida a prensa é fechada sob pressão. Este processo, embora não chamado propriamente moldagem no sentido exato da palavra, é bastante análogo para ser considerado como tal.

### **Processos especiais:**

Além dos processos já mencionados, há muitos outros largamente usados na manufatura. Desses, alguns podem ser de interesse para nós.

A borracha misturada, usada em operações de extrusão, particularmente na manufatura de isolamentos elétricos, deve ser totalmente livre de matérias oclusas isoiadas como sejam aglomerados de ingredientes ou fragmentos de madeira. Para assegurar essa pureza a borracha misturada é forçada através de telas de malhas finíssimas, colocadas na cabeça de um aparelho semelhante ao de extrusão. A tela se acha em contacto com uma placa de aço contendo muitos orifícios pequenos para permitir a passagem da borracha que é forçada através de ambos, a tela e a placa perfurada, saindo finalmente da máquina em forma de fitas semelhantes ao macarrão.

Quando a tela se obstrúe com partículas de madeira, etc. ela é substituída. Não queremos deixar de mencionar que são submetidas a este proceso somente as misturas que ainda não contêm enxofre e acelerador, pois que o calor nêlo desenvolvido pode causar prevulcanização. De fato é prática comum em muitas fábricas adicionar enxofre e o acelerador somente momentos antes da vulcanização, em moinhos adequados (Warmingup Mills).

O mesmo processo de purificação é também frequentemente empregado para limpar a borracha crúa antes de misturá-la com os ingredientes. Isto apresenta a vantagem que o nervo da borracha já é destruído durante o processo da purifi-

cação, o que dispensa a passagem pelo moinho. Além disso não é necessária uma purificação da mistura antes da vulcanização.

Além do processo de calandragem já citado para incorporação de borracha em tecidos, há um outro método igualmente importante. Este consiste na impregnação, ou melhor, no tratamento com soluções de borracha em solventes voláteis apropriados. Latex ou emulsões de borracha em água podem também ser empregados desta maneira, mas uma vez que envolvem problemas diferentes e uma tecnologia própria, acham-se fora da presente discussão.

A borracha é misturada de maneira usual e em seguida dissolvida em solventes de modo a produzir uma solução flúida ou uma pasta grossa, conforme se deseje. No primeiro caso o tecido é banhado na solução, em seguida é passado por rølos para remover o excesso de borracha e disposto para secagem em câmaras aquecidas.

Empregando-se soluções grossas ou pastas, o tecido é simplesmente colocado sòbre uma mesa aquecida a vapor, a pasta derramada sòbre ãle e distribuída uniformemente por meio de um dispositivo de lâmina e rølo.

Os cimentos de borracha empregados nos processos referidos são preparados nas máquinas já mencionadas no capítulo dedicado ao maquinário. No fabrico de cimentos torna-se desejável um solvente que evapore prontamente, para que a secagem se possa dar de maneira fácil e rápida. Os dissolventes mais usados são nafta, benzena, tetracloroeto de carbono e xilena. Cimentos para trabalhos fotográficos são preparados dissolvendo a borracha crúa sem submetê-la antes à quebra de nervo. Isto para impedir que o filme adesivo penetre no papel fotográfico sensível e o descore. Outros adesivos de borracha pura são preparados produzindo o "break-down" em passagens sucessivas através dos rølos misturadores, sem se chegar à produção de calor pela fricção. Quando a borracha é amolecida por ação mecânica na ausência de calor, o "break-down" é completo e permanente, e uma maior quantidade de borracha pode ser dissolvida sem produzir um cimento excessivamente

viscoso. Cimentos de borracha crúa contêm geralmente uma libra de borracha por cada galão de solvente, enquanto que os preparados de borracha misturada podem conter 3 libras por galão ou até mais no caso de misturas de alto peso específico.

Cimentos vulcanizantes são preparados dissolvendo a borracha já misturada em solventes apropriados. Tais soluções têm numerosos empregos além do tratamento de tecidos e são necessárias na fabricação de muitos produtos como mangueiras, correias e outros semelhantes. Cimentos podem ser preparados em tambores munidos de agitadores, em misturadores internos do tipo Werner-Pfleiderer, ou simplesmente agitando a borracha picada no solvente com qualquer dispositivo de agitação disponível.

## VULCANIZAÇÃO

É grande o passo do processo rudimentar de vulcanização de Goodyear aos métodos aperfeiçoados de hoje. No período seguinte à descoberta de Goodyear e antes do advento de aceleradores orgânicos, vulcanizava-se por meio de aquecimento com enxofre em quantidades relativamente grandes, na presença de cal que era também geralmente incluída na mistura. Hoje, considera-se melhor usar o menos possível de enxofre nos casos comuns, e, às vezes, nenhum. Muita pesquisa tem sido feita no campo da vulcanização e hoje há muitos meios de conseguí-la e de obter qualquer resultado desejado.

### **Vulcanização a frio:**

A vulcanização a frio no sentido geralmente aceito significa a vulcanização por imersão do artigo de borracha numa solução de cloreto de enxofre em disulfeto de carbono ou em benzena, ou expondo-o a vapores de cloreto de enxofre. Este processo se limita naturalmente à vulcanização de artigos muito finos como luvas cirúrgicas, lençóis delgados de borracha, e tecidos guarnecidos por borracha. Essas vulcanizações requerem grande cuidado desde que de uma exposição demais prolongada à solução vulcanizante resulta borracha vulcanizada

em excesso. O produto uma vez vulcanizado deve ser imerso ou lavado em amônia para livrar a sua superfície de produtos ácidos de reação e excesso de cloreto de enxofre. Devido ao extremo cuidado exigido, a aparelhagem especial e custosa que êle requer e a natureza tóxica das soluções vulcanizantes, este método tem gradualmente perdido terreno e não é mais tão largamente empregado.

### **Cura ao ar:**

Na vulcanização de tecidos impregnados para uso em capas impermeáveis e calçados, é preciso recorrer a ar seco, aquecido. Tais produtos, vulcanizados em vapor aberto, apresentariam uma superfície de aspecto feio, áspera e cheia de reentrâncias. As vulcanizações ao ar podem ser executadas de várias maneiras, dependendo da quantidade de material envolvida. Pode-se usar por exemplo, a autoclave vulcanizadora de paredes duplas. Nêste caso procede-se à cura, passando o vapor somente pelo espaço entre as paredes e colocando o material a ser vulcanizado na câmara da autoclave. Outros tipos de vulcanizadores usados da mesma maneira possuem uma rêde de tubos com vapor percorrendo o interior da câmara vulcanizadora. Tratando-se de grandes volumes de material a ser vulcanizado, empregam-se frequentemente grandes compartimentos, construídos com tijolos e aquecidos por tubos com vapor ou eletricamente. O método da vulcanização ao ar se limita à fabricação de produtos em que uma bôa aparência é considerada essencial, como no caso de galochas e botas de borracha, por ser o processo muito vagaroso e, conseqüentemente, menos econômico que outros métodos mais rápidos.

### **Vulcanização de artigos moldados por pressão:**

A grande maioria de todos os artigos moldados se vulcaniza em prensas aquecidas a vapor. Há uma variedade de tipos de prensas para este fim, mas o princípio é o mesmo em todas elas. Artigos menores são frequentemente vulcanizados em prensas manuais, atuadas por parafusos. Entretanto, na maioria das fábricas, emprega-se um de três tipos de prensas em

lugar do modelo manual. Na moldagem final e vulcanização de pneumáticos emprega-se frequentemente um tipo de autoclave vertical, contendo uma única placa movida hidraulicamente. Os moldes são colocados um sôbre o outro, sôbre a placa até que esteja atingida a capacidade da autoclave; em seguida, fecha-se a tampa, para aplicar a pressão. Enche-se a autoclave com vapor, sob pressão, para obter a temperatura desejada e deixa-se a vulcanização prosseguir pelo intervalo de tempo adequado.

Muito empregadas são também pequenas prensas que consistem de um único molde, aquecido a vapor, e que se abre por meio de dobradiças. (“*Watch-case press*”). O pneumático pre-fabricado é colocado no molde e êste fechado. A pressão é, neste caso, aplicada no interior do pneumático, que contém uma câmara, na qual se introduz vapor; a pressão é ainda aumentada por meio de ar comprimido.

A maior parte de todos os artigos moldados se vulcaniza na prensa hidraulica standardizada, que consiste de duas ou mais placas aquecidas a vapor, entre as quais se colocam os moldes. A força é aplicada sôbre as placas por meio de barras ou pinças hidráulicas para conseguir qualquer pressão desejada e fazer com isso a borracha fluir e preencher as cavidades do molde. O calor das placas de aço é transmitido ao molde metálico para vulcanizar a borracha nêle contida.

Como já vimos no parágrafo referente a moldagem, também não são raras as prensas adaptadas para a vulcanização de correias, a moldagem de mangueiras, etc. São semelhantes às acima descritas, mas medem geralmente, cerca de 50 pés em comprimento e a pressão é aplicada por meio duma bateria de barras, para assegurar uma grossura uniforme. Ao longo das placas, intercalam-se tiras metálicas de grossura apropriada, para restringir a compressão das correias e lâminas. Geralmente, lâminas ou correias são fabricadas em comprimentos de várias centenas de pés e por conseguinte, estando completa a vulcanização de uma secção de 50 pés, avança-se a correia até que os 50 pés seguintes (excluindo uma pequena sobra) se achem entre as placas. Para longas correias sem fim, empre-

gam-se prensas abertas de um lado, para permitir a retirada do artigo final.

Existe ainda um processo patenteado que chegou a grande importância no campo da fabricação de correias moldadas por causa da sua maior velocidade. Este é o processo de moldagem contínua, no qual a correia não vulcanizada passa por largas fitas de aço revolventes que são convenientemente aquecidas e forçadas contra a superfície da correia. Assim podem-se vulcanizar lâminas, tiras ou correias enquanto passam vagarosamente pela prensa.

### **Vulcanização em caldeira aberta:**

A maior parte das mangueiras, tubos de borracha, fios isolados e cabos e muitos objetos que não podem ser moldados convenientemente, são vulcanizados em autoclaves abertas, a vapor. Estas consistem de grandes caldeiras horizontais, às vezes com paredes duplas que contêm vapor ou atravessadas por uma rede de tubos aquecidos a vapor, para assegurar um aquecimento uniforme de todo o seu interior. Mangueiras são vulcanizadas sobre as próprias barras de ferro em que foram construídas, e a própria mangueira é antes fortemente envolvida com panos úmidos, para evitar, por meio da pressão, a formação de bolhas e asperezas que poderiam aparecer no contacto directo com o vapor. A mangueira é então colocada em compridos vulcanizadores e exposta ao vapor, nas condições corretas de temperatura e pressão.

Tubos de borracha e fios isolados são vulcanizados no mesmo tipo de aparelhagem, mas são geralmente colocados em painéis e cobertos com talco para evitar a aderência de camadas adjacentes e o contacto directo com o vapor.

Mangueiras moldadas e cabos cobertos com borracha são vulcanizados sobre carretéis, depois de cobertos com uma camada de chumbo, superposta por prensas de extrusão hidráulicas. As mangueiras ou os cabos são recebidos em carretéis metálicos e estes colocados na caldeira e sujeitos a vapor aberto, sob pressão. A camada de chumbo é retirada, no fim, deixando uma superfície lisa de borracha vulcanizada.

Lâminas de borracha de alta carga são geralmente passadas por calandras, recebidas em tambores, com tecido intercalado entre as suas camadas e assim vulcanizadas em caldeira aberta.

#### **Outros métodos:**

Há ainda outros meios de vulcanização, ao lado dos já mencionados, mas, de uma maneira geral, cairiam em uma das classes acima discutidas. Vimos, num parágrafo anterior, a vulcanização contínua de fios isolados. Este processo é de crescente importância, devido a sua simplicidade e rapidez combinadas. Para a vulcanização completa seguem-se, em média, unicamente doze a quinze segundos, desde que a temperatura do vapor na pressão empregada de 220 libras, é acima de 200° C e portanto muito superior à usada em outros métodos. Além disso, o produto não precisa ser retirado do seu banho de talco e limpaado após a vulcanização, mas acha-se imediatamente pronto para o uso.

Às vezes vulcanizam-se artigos com vantagem em água quente, como acontece frequentemente com placas de borracha e alguns tipos de tubos. Neste processo o artigo é colocado num recipiente com água, com uma tampa justa, e submetido a vapor aberto, numa autoclave. A temperatura da água sobe acima do ponto de ebulição e atinge a temperatura do vapor até que a vulcanização esteja completada.

Um modo interessante de vulcanização é o aplicado à mangueiras de incêndio. A mangueira consiste de um tubo de borracha coberto por um tecido de algodão estreitamente entrançado. O conjunto é enchido com vapor, sob pressão, o que força a borracha para o interior do tecido, provocando, ao mesmo tempo, a vulcanização.

### **PROVAS QUÍMICAS**

Fazem-se análises químicas de borracha vulcanizada por uma ou duas razões. O comprador de um artigo pode querer saber si a borracha empregada está de acôrdo com as especi-



ficações de composição, ou o próprio fabricante pode proceder a análises de rotina para verificar si a vulcanização foi bem feita ou si a composição foi adulterada durante um dos processos.

Pela análise de uma composição de borracha pode se descobrir quasi todos os seus ingredientes, mas seria difícil determinar quantitativamente a fórmula exata duma mistura. As provas químicas mais frequentemente empregadas são poucas e têm por fim indicar a presença de componentes necessários ou indesejáveis e mostrar si a mistura foi bem feita e corretamente vulcanizada.

As provas aqui escolhidas para discussão constituem apenas uma pequena parte das que podem ser executadas. Representam, entretanto, algumas das mais úteis e compreendem os testes que geralmente fazem parte das especificações dos compradores.

#### **Extrato de acetona:**

O extrato de acetona é uma prova comum em todos os laboratórios de borracha. Executa-se, extraindo de maneira contínua dois gramas de borracha moída ou finamente picada, durante 8 horas, com acetona, num aparelho especial que consiste de um frasco com acetona, um extrator do tipo Soxhlet que contém a borracha, e um condensador de metal em espiral, refrigerado a água, do qual a acetona condensada goteja para o extrator. O processo completo desta análise se acha descrito em "Standard Methods of Chemical Analysis of Rubber Products". (4).

O extrato obtido por este método reúne as resinas da borracha natural, o enxofre livre, óleos minerais, ceras, antioxidantes e aceleradores, assim como alguns betumens, quando presentes. Como o conteúdo em enxofre livre é determinado no extrato de acetona, a sua porcentagem é geralmente subtraída do total, a título de correção.

O propósito disso é determinar, sempre que possível, a qualidade da borracha crúa empregada na mistura. Obtendo-se não mais de cinco por cento de extrato, pode-se tomar como

certo que só foi empregada borracha Hevea de alto gráu. De porcentagens muito altas de extrato escuro deduz-se que ou foi empregada uma borracha muito inferior, ou o composto contém considerável quantidade de betumen, ceras ou substâncias semelhantes. Parafina pode ser reconhecida no extrato, esfriando a acetona antes da evaporação, causando com isso um precipitado escamoso. Também a côr do extrato dissolvido em acetona pode fornecer alguma indicação sôbre a sua composição. Assim, por exemplo, uma fluorescência indicaria a presença de óleos. Com o auxílio desta análise, o comprador pode verificar a presença de substâncias que para os seus fins podem ser consideradas como prejudiciais à borracha.

#### **Extrato de clorofórmio:**

O extrato de clorofórmio é usado principalmente para determinar matérias betuminosas, embora êle possa conter também outras substâncias. Extráe-se da mesma maneira que no caso da acetona, e usa-se a mesma amostra, depois de afastadas as matérias solúveis em acetona. A extração prossegue, geralmente, continuamente por um período de 4 horas, ou mais, se necessário. Depois, o dissolvente é evaporado e o extrato secado a 70° C e pesado.

Como mostraremos mais adiante, o extrato de clorofórmio, além do seu emprego em descobrir matérias betuminosas, pode também ser empregado para a determinação do conteúdo em borracha de uma composição.

#### **Extrato de potassa alcoólica:**

Óleos vulcanizados (fáctice), algumas vezes conhecidos como “substitutos de borracha”, e qualquer matéria saponificável que não pode ser removida com acetona, podem ser separados da borracha vulcanizada por meio da extração com potassa alcoólica (solução normal de hidróxido de potássio em álcool etílico puro).

Faz-se a extração na borracha já submetida às extrações com acetona e clorofórmio, da seguinte maneira: a amostra é aquecida com a solução de potassa alcoólica num frasco de

Erlenmeyer, sob refluxo, durante 4 horas, depois do que se filtra o conteúdo do frasco, lavando primeiro com álcool em ebulição e depois com água fervente. O filtrado é evaporado a seco, colocado em água destilada e acidulado com ácido clorídrico. Em seguida fazem-se desta solução quatro ou mais extrações com éter etílico e êstes extratos são lavados livres de ácido e filtrados para um frasco tarado. Evapora-se o éter, pesando em seguida o extrato.

Esta prova também aparece na determinação de borracha em composições vulcanizadas.

### **Cinzas:**

Cinzas ou componentes não combustíveis são naturalmente determinados pela combustão de uma amostra da borracha. Um ou dois gramas da composição são incinerados num cadinho pesado, sôbre uma pequena chama de gás ou na mufla, de maneira a não permitir que a amostra pegue fogo. A porção não consumida é pesada, calculando-se a porcentagem. O valor assim obtido representa a matéria mineral não volátil contida na amostra e os seus sulfatos.

A soma das cinzas e dos extratos combinados é útil na determinação da totalidade das matérias de enchimento e diluentes empregados (com exceção do carbono e das matérias voláteis não extraíveis) ou do conteúdo em borracha do produto.

### **Enxofre:**

A determinação de enxofre não pode ser feita numa única prova; nem é isso particularmente desejável uma vez que se podem obter muito mais informações sôbre a composição da borracha a partir de determinações individuais de enxofre livre, enxofre combinado (com borracha) e enxofre inerte, como existe em certas matérias de enchimento, como as baritas. Por isso, existem vários métodos empregados. Em todos os casos o enxofre livre é determinado separadamente e como o extrato de acetona contém essa porção, ela é separada dêste. Consegue-se isto, aquecendo o extrato com água de bromo, em banho de vapor, filtrando, e diluindo com água a 195 cc. O en-

xofre é então precipitado como sulfato de bário, de cujo pêso se calcula a quantidade original de enxofre elementar.

Em muitas análises faz-se a determinação de enxofre combinado, podendo-se calcular o enxofre total pela adição da quantidade de enxofre livre obtida do extrato de acetona. Em outros casos faz-se uma análise direta do enxofre total, calculando o enxofre combinado pela subtração do enxofre livre. Em ambos os casos procede-se da mesma maneira, só que a determinação de enxofre combinado é feita numa amostra da qual o enxofre livre já tenha sido extraído, ao passo que o enxofre total é determinado na composição não tratada pelos dissolventes.

O método de análise é, em poucas palavras, o seguinte:

A amostra é tratada em um cadinho de porcelana com uma mistura de ácido nítrico e bromo, aquecida durante cêrca de uma hora sôbre vapor e finalmente evaporada a sêco. Após nova adição de 3 cc. de ácido nítrico, ela é mais uma vez aquecida. Em seguida funde-se-a com 5 gramas de carbonato de sódio e deixa-se esfriar. O produto da fusão é digerido com água, em banho de vapor, durante várias horas e depois a solução é filtrada para um frasco contendo 10 cc. de ácido clorídrico. A acidez do filtrado é ajustada de maneira a se obter um excesso de 2 cc. de ácido, e que o volume total da solução seja 300 cc. O enxofre é separado por precipitação com solução de cloreto de bário e a porcentagem é calculada a partir do pêso do precipitado.

O enxofre existente em matérias de enchimento inertes, como as baritas, é também incluído nêste método, mas é geralmente considerado enxofre combinado, pois a sua presença não tem efeito na vulcanização. Quando se torna necessário determinar o conteúdo de sulfato de uma matéria de enchimento inerte, a amostra é primeiro incinerada de modo a remover todo o enxofre livre, bem como o enxofre combinado com a borracha. Em seguida, fundem-se as cinzas com carbonato de sódio e continua-se como na operação anterior.

As várias determinações de enxofre são de importância considerável tanto para o comprador de objetos de borracha,

como para o químico da fábrica, pois a interpretação dessas análises esclarece de certa maneira a composição e o estado de vulcanização da borracha, e, até certo ponto, as suas propriedades de envelhecimento. Na interpretação, entretanto, devem ser levados em consideração os resultados e significados das outras provas químicas e físicas, antes de se poder proceder a uma avaliação lógica.

Ordinariamente, o conteúdo em enxofre “livre” de uma composição de borracha macia convenientemente vulcanizada não devia ser superior a um por cento. Se exceder este limite, isto indica um dos três casos:

- 1.º) — Que a borracha é insuficientemente vulcanizada.
- 2.º) — Que grandes quantidades de aceleradores contendo enxofre e solúveis em acetona foram empregadas na composição.
- 3.º) — Que se usou, na mistura, quantidade excessiva de enxofre.

A conclusão correta pode ser tirada por meio de um estudo do enxofre combinado, dos extratos e das provas de tensão e envelhecimento.

O enxofre combinado numa composição macia pode atingir até 5%, mas é geralmente inferior quando existem matérias de enchimento. Maiores quantidades podem indicar a presença de borracha regenerada na composição.

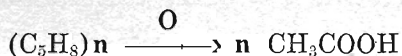
Conteúdo muito alto em enxofre total indicaria a presença de sulfetos ou sulfatos inorgânicos como baritas, sulfetos de zinco ou de antimônio, e outros.

### **Borracha:**

Até muito recentemente não havia método analítico satisfatório para a determinação quantitativa direta do hidrocarboneto da borracha. Avaliava-se o conteúdo em borracha por diferença; isto é, somando as porcentagens dos demais ingredientes e subtraindo o resultado de 100.

Em 1943 introduziu-se um método relativamente satisfatório para a determinação direta do hidrocarboneto da borra-

cha (4). Uma amostra finamente laminada é extraída durante pelo menos 8 horas com acetona e secada durante uma hora, a 100° C. Em seguida a amostra é digerida durante uma hora a 100° C numa solução contendo 25% de ácido sulfúrico e 18% de ácido crômico. Com isto, as cadeias laterais metílicas do hidrocarboneto da borracha são oxidadas a ácido acético. Com o auxílio de um gerador de vapor distilam-se 500 cc. de solução para um frasco. Faz-se passar uma corrente de ar pelo distilado durante 30 minutos, para afastar dióxido de carbono e titula-se o ácido com solução deci-normal de hidróxido de sódio, com fenolftaleína como indicador. Executa-se também uma titulação cega para o aparelho. O cálculo para a quantidade de hidrocarboneto da borracha na amostra é baseado num rendimento de 75% da reação:



A determinação do conteúdo em borracha de um produto qualquer só serve praticamente para demonstrar se a composição contém de fato a quantidade especificada de borracha crúa. Pode, entretanto, revelar algo sôbre o estado de vulcanização, porque um produto vulcanizado de maneira adequada e contendo uma certa quantidade de borracha, deve apresentar propriedades tênsis dentro de determinados limites.

#### Outras análises:

Embora muitas matérias empregadas na mistura de borracha possam ser descobertas e até determinadas quantitativamente, poucas são as significativas na avaliação da qualidade da borracha. Das provas ainda não mencionadas sômente duas se empregam na indústria em maior escala. São estas as determinações de extrato total e a análise de carbono. O extrato total por si só não tem significado particular, mas é muito útil na determinação do conteúdo em borracha, onde é empregado em lugar dos extratos individuais de acetona e clorofórmio. O próprio extrato é muitas vezes usado na determinação de enxofre combinado e pode ser por isso considerado antes uma

prova preliminar do que uma determinação informativa. Usa-se exatamente o mesmo método empregado para o extrato de acetona, somente que em vez de acetona pura se emprega uma mistura de 32% em volume de acetona e 68% de clorofórmio (5).

O ensaio para o carbono é feito numa amostra previamente submetida à determinação de extrato total, tratando-a com ácido nítrico e digerindo-a em banho de vapor durante uma hora ou mais. A solução é filtrada e o resíduo lavado sucessivamente com ácido nítrico e com uma mistura de acetona e clorofórmio. Segue uma digestão do resíduo com hidróxido de sódio a 25%, diluindo a solução em seguida a um volume de 60 cc. Após nova filtração, lava-se o resíduo com uma solução quente de hidróxido de sódio a 15%, e depois com ácido clorídrico quente. A última lavagem é neutralizada com amônia. Faz-se uma prova de chumbo, removendo êste, se presente. Depois de uma secagem num cadinho em ar quente (110° C) por duas horas, deixa-se esfriar, pesa-se e leva-se ao rubro. A diferença em peso entre a amostra original e a aquecida ao rubro corresponde a cerca de 105% do carbono inicialmente contido na composição.

## PROVAS FÍSICO-MECÂNICAS

Existem muitas provas físicas a que a borracha vulcanizada pode ser submetida, mas nem todas podem ser aplicadas a qualquer tipo de produto de borracha. As provas físico-mecânicas são destinadas a servir como um critério no julgamento da qualidade e do comportamento esperado sob condições de serviço específicas. Por isso, ao examinar um pneumático, haverá maior interesse em por à prova a resistência ao desgaste e à fadiga, enquanto no caso de um fio isolado estas propriedades seriam praticamente sem importância. Queremos mencionar de passagem que quasi nenhuma prova pode ser comparada exatamente com as condições de serviço, mas todas elas ser-

vem como indicações importantes sobre o que se pode esperar do produto.

Para o tecnologista duma fábrica as provas físicas são também de valor para controlar a uniformidade de diferentes lotes da mesma composição, assim como na determinação da utilidade duma composição para um emprego qualquer. Além disso, é por meio de certas provas físicas que êle pode determinar as verdadeiras condições de vulcanização para cada mistura e as suas várias aplicações.

Compradores de artigos de borracha devem basear-se nas provas físico-mecânicas para demonstrar a capacidade do produto no emprego desejado e para comparar os artigos de vários fabricantes afim de poder adquirir o melhor.

Não tentamos aqui explicar detalhadamente os métodos de prova, uma vez que o fim desta publicação é a discussão do significado dos vários testes. Para uma descrição completa dos métodos vejam-se as referências (4) e (5) e as outras indicadas neste capítulo.

#### **Carga de ruptura e alongamento:**

De todas as provas físicas a que se submete a borracha vulcanizada, a determinação das propriedades tênsis é provavelmente a mais largamente empregada. Êste grupo de propriedades compreende a carga de ruptura, o alongamento e as outras informações que se podem obter ao encarar estas duas características em conjunto..

Compreende-se por carga de ruptura a força por unidade de área de secção transversal necessária para provocar a ruptura de uma amostra do material examinado. Alongamento é o aumento em comprimento da amostra ou de uma certa porção dela ao ser esticada. O alongamento é geralmente expresso em por cento. Uma outra propriedade de considerável importância é o "módulo" ou carga de tensão a um dado alongamento (geralmente 300% ou 500%).

Determinam-se estas propriedades esticando uma amostra de borracha a uma velocidade constante (20 polegadas por minuto) até a ruptura. Alongamento, módulo e carga de



ruptura, podem ser todos determinados na mesma amostra. A amostra que se submete às provas consiste ou de um pedaço em forma de haltere ou de anéis que podem ser moldados ou então cortados de uma lâmina com o auxílio duma fôrma. Empregam-se sempre cinco ou seis espécimens de prova, por serem os resultados muitas vezes bastante variáveis e a média de um certo número de provas estar mais próxima do verdadeiro valor do que o resultado de um único teste.

Quando se submetem a provas produtos que consistem de borracha e tecido ou artigos de borracha com superfícies ásperas, é necessário que se separe a borracha do tecido e se removam em seguida as asperezas, para obter uma superfície lisa e uniforme. Isto é necessário para que se possam efetuar as medidas de espessura.

Empregam-se os valores de carga de ruptura, alongamento e módulo para determinar o estado de vulcanização da borracha, para comparar a qualidade com um padrão, para verificar os efeitos de ingredientes e para controlar a execução da vulcanização nas fábricas. Não se deve admitir que a carga de ruptura e alongamento muito altos sejam sempre indícios de perfeição numa amostra de borracha vulcanizada. Quando se deseja obter uma melhor resistência aos solventes, muitas vezes devem se desprezar as altas propriedades tênsis e de elasticidade. Onde a carga de ruptura e o alongamento são empregados para determinar qual duma série de vulcanizações de composição idêntica é a melhor, contará, naturalmente, a dos resultados mais altos. Entretanto, verifica-se geralmente que o alongamento não corresponde à carga de ruptura, neste respeito.

O ótimo da vulcanização se caracteriza por carga de ruptura mais alta e um alongamento levemente mais baixo que os estados de vulcanização excessiva ou insuficiente. O módulo é mais alto na cura ótima que nos outros estados. Módulo é uma medida de rigidez, que parece ter uma relação definida com a dureza (escala Shore) de uma composição. Por isso, a dureza pode ser usada para dar uma indicação rápida do módulo, sem prejudicar o produto.

### **Abrasão:**

As qualidades de uso de produtos manufaturados de borracha se medem com provas de resistência à abrasão. Existe uma variedade de aparelhos para êstes testes mas todos êles visam o desgaste da superfície da borracha por meio de contacto com uma substância abrasiva.

Em alguns testes passa-se a amostra por uma superfície contínua de abrasão, enquanto que em outros o espécimen é fixo e o que se move é a substância abrasiva.

Conforme o tipo de aparelho de provas, as amostras consistem de discos ou blocos de borracha. Os resultados se exprimem em peso ou volume de borracha desgastada, ou em número de ciclos necessários para desgastar uma certa grossura, ou então por um número arbitrário, em comparação com uma amostra padrão.

Ao interpretar os resultados das várias provas de abrasão é preciso não esquecer que estas são, na melhor das hipóteses, apenas comparativas e não indicam o verdadeiro desgaste provocado pelo uso. A razão está no fato que as provas de laboratório são contínuas e não levam em conta as condições de tempo, de temperatura e as verdadeiras condições de desgaste encontradas durante o uso. Assim mesmo os testes de abrasão são muito valiosos na avaliação do provável tempo de vida de um produto. Ao fazer a interpretação, entretanto, deve-se sempre levar em conta outras provas, como acontece também com muitos outros testes, tanto químicos como mecânicos. Sabendo-se, por exemplo, que uma correia de arrasto se destina ao transporte de pedregulho, é preciso considerar conjuntamente os resultados duma prova de abrasão e uma de dilaceramento.

### **Flexão:**

Um fator importante que concorre para o desgaste com o uso de artigos como pneumáticos, solas e coberturas de correias, é o fendilhamento da borracha provocado por repetidas flexões. Tendo a cobertura de borracha uma vez começado a rachar, êste processo pode ser consideravelmente acelerado sob a ação da flexão contínua até a completa inutilização do artigo.

Essa condição de uso pode ser imitada por uma rápida prova de laboratório, na qual tiras de solas, correias e bandas de rodagem, ou fitas de borracha moldadas são continuamente flexionadas, a alta velocidade, até o seu fendilhamento.

Para obter êste resultado empregam-se vários tipos de máquinas, dos quais o aparelho "De Mattia", usado no I.A.N., é o mais largamente aplicado devido à sua simplicidade. Êste aparelho consiste de dois colchetes horizontais, dos quais o superior é fixo, ao passo que o inferior, movido por um motor, oscila na razão de 375 movimentos por minuto.

As amostras são peças moldadas de uma polegada de largura, seis polegadas de comprimento e  $1/4$  de polegada de grossura, atravessados na sua metade por uma ranhura de  $1/8$  de polegada. Estas peças são sujeitas à flexão, seguras pelos colchetes, até que comecem a rachar. Os resultados podem ser dados de duas maneiras: (a) numa escala de 0 a 10, que indica o grau de fendilhamento produzido por um certo número de movimentos, ou (b) pelo número de movimentos necessário para provocar a fratura completa, pela quebra da peça em dois.

Os resultados obtidos nas provas de flexão correspondem bem ao verdadeiro comportamento do artigo durante o uso. Entretanto, devemos sempre estar lembrados que a oxidação da borracha sob a ação da luz e do ar acelera a fadiga pela flexão, o que deve ser levado em consideração na avaliação do provável tempo de vida do produto.

### Compressão:

O comportamento da borracha vulcanizada quando submetida a uma compressão é verificado por um de dois métodos, conforme a informação desejada. Por um deles mede-se a deformação ("compression set"), enquanto que pelo outro se verifica o módulo de compressão e a resistência ao cisalhamento ("shear resistance"). Estas provas são especialmente importantes na avaliação de bases para motores e fios isolados, respectivamente.

A deformação pela compressão é determinada num disco vulcanizado com uma área de uma polegada quadrada e a es-

peçura de 1/2 polegada. Este é colocado entre placas paralelas, polidas, e submetido a uma pressão de 400 libras, por meio de uma mola. Amostra e aparelho são mantidos a uma temperatura de 70° C durante 22 horas, depois do que se retira a amostra e se mede a sua espessura. A diferença entre esta e a espessura primitiva é a “deformação por pressão”, geralmente calculada em por cento. Não há limites absolutos de deformação por pressão que possam fazer distinguir entre borracha boa ou má. O intervalo é ditado pelo fim a que a borracha se destina. Um bloco designado para sustentar um motor pesado que não produza muita vibração deve apresentar uma deformação muito pequena, enquanto que uma base para uma máquina mais leve que produz muita vibração pode mostrar uma deformação muito maior, desde que isto não indique vulcanização imprópria.

As provas de resistência ao cisalhamento ou corte sob compressão são de particular interesse para fabricantes de fios e cabos, porque estas representam um meio de se controlar o comportamento físico de isolamentos sob condições bem semelhantes às encontradas durante o uso. O teste do corte sob compressão e o aparelho usado na sua execução são detalhadamente discutidos em publicações por A. A. Somerville (6) e W. L. Holt (7).

Aplicado a fios isolados, o teste é feito comprimindo uma amostra entre placas paralelas até que a borracha seja cortada pelo fio. Quando o fio não é sólido ou quando se põe à prova uma lâmina de borracha, usa-se, em vez das duas placas paralelas uma cunha com um cutelo cortante feita de uma broca de perfuração de 1/2 polegada, e um anteparo de metal. A amostra é colocada entre este anteparo e a cunha e a pressão é aplicada até ocorrer a ruptura. A carga de compressão é aplicada através de uma mola regulada por um parafuso. Os resultados são anotados num gráfico “carga-compressão”. Quando se usa o método da cunha, a espessura da amostra deve ser levada em consideração e os resultados são corrigidos para uma espessura standard de 0,1 polegada, para que possam ser comparados.

Este teste tem a vantagem de permitir também a determinação da perda em resistência ao corte provocado por envelhecimento, absorção de água, etc. dando uma idéia muito clara sobre as verdadeiras possibilidades de serviço.

### **Resistência ao dilaceramento:**

A resistência de uma composição de borracha ao dilaceramento é relacionada com a sua resistência à abrasão, embora a verdadeira relação não seja inteiramente compreendida. De maneira geral, os produtos que resistem bem ao desgaste apresentam também boa resistência ao dilaceramento. Isto se dá especialmente com composições contendo negro de fumo, e por essa razão avalia-se frequentemente a resistência ao desgaste de coberturas de cabos e outros artigos difíceis de serem submetidos às provas de abrasão, por meio de um teste de dilaceramento.

Entre os métodos empregados para estas provas distinguem-se dois, geralmente preferidos. Um, conhecido como o "teste da meia lua" ("Crescent Tear Test") assim chamado devido à forma das amostras, emprega peças reniformes de 0,1 polegadas de espessura, cortadas de lâminas padrão com o auxílio duma fôrma. No centro da concavidade da amostra aplica-se um corte, e esta é então colocada, entre pinças apropriadas, ao aparelho das provas de tensão. Afastam-se as extremidades a uma velocidade de 20 polegadas por minuto e registra-se a carga máxima acusada pela máquina. A carga é calculada em libras por polegada de espessura. O teste da meia lua se acha detalhadamente descrito numa publicação da R. T. Vanderbilt Co. (8).

O segundo método, que é ao mesmo tempo o mais conveniente, faz uso do haltere de prova comum. Corta-se uma das extremidades da amostra e também parte da outra. Faz-se um corte ao longo do centro da porção estreita até cerca de 4 milímetros da extremidade mais larga. As duas pernas da peça assim preparada são colocadas nos grampos da máquina de provas de tensão e êstes afastados a 20 polegadas por minuto até rasgar a amostra inteiramente. A carga máxima é regis-

trada e calculada em libras por polegada de espessura. Como a verdadeira resistência ao dilaceramento toma-se a média entre quatro a seis resultados, uma vez que os valores individuais variam consideravelmente.

Sabe-se que a prova do dilaceramento é muito útil na determinação do estado de vulcanização da borracha. Sendo, neste caso, apenas uma prova comparativa, é especialmente útil para o químico controlador e o técnico da composição, que podem empregá-la na escolha das condições ótimas de vulcanização. Esse teste tem também importância imediata do ponto de vista do comprador de artigos de borracha, por ser uma prova rápida e segura de várias qualidades importantes. Pode ser empregado, como mencionamos atrás, como uma indicação do comportamento de uma borracha na abrasão. Uma outra aplicação prática das provas de dilaceramento, muitas vezes esquecida, é o seu emprego na avaliação da resistência à ruptura de câmaras de ar. O mesmo pode ser aplicado a certos tipos de mangueiras sujeitas a pressão, etc. Uma câmara de ar com baixa resistência ao dilaceramento pode facilmente estourar com uma grande ruptura, quando furada por um prego, enquanto que uma com alta resistência perderia o seu ar gradualmente, sem grande prejuízo à câmara.

### **Deformação permanente:**

Denomina-se “deformação permanente” (permanent set) o aumento em comprimento de uma amostra de borracha que tenha sido distendida a um certo alongamento durante um dado intervalo de tempo e depois largada e deixada a repouso por um período idêntico. A prova serve como uma medida de elasticidade e indica o estado de vulcanização, porque a deformação diminui à medida que a vulcanização aumenta.

Em geral, usam-se nos testes de deformação o tipo de amostras empregado nas provas de tensão. Marca-se nelas por meio de um carimbo uma distância de uma ou duas polegadas e distende-se o haltere ao comprimento pre-determinado. Conserva-se a amostra assim distendida durante 10 minutos depois do que se lhe permite um descanso de mais 10 minutos.

Mede-se a distância entre as marcas do carimbo e a diferença entre este valor e a distância original é registrada como deformação permanente. Esta é geralmente expressa em por cento do comprimento original. O alongamento usado e o tempo da distensão e do repouso podem naturalmente variar à vontade quando se desejam unicamente resultados comparativos, como geralmente acontece.

### **Dureza e elasticidade:**

A dureza da borracha é uma medida da sua resistência à deformação produzida por endentação. Em composições moles de borracha consegue-se o máximo de dureza na cura ótima. Há vários aparelhos empregados na medida desta propriedade e a maior parte dêles dá o resultado em termos de endentação. Um aparelho que é standard em muitas fábricas é o “durômetro” Shore, preferido por causa da sua conveniência. É bastante pequeno podendo ser carregado no bolso por uma pessoa e o seu uso não prejudica o artigo submetido à prova. O durômetro dá os resultados numa escala arbitrária, de 0 a 100, baseado na endentação, na qual os valores mais altos correspondem às endentações mais baixas. Uma agulha cega constitui o elemento penetrante e essa agulha é atuada por uma mola, cujo movimento é indicado por um ponteiro na escala. As provas feitas com o durômetro são especialmente úteis nos exames rotineiros de produtos vulcanizados, em fábricas.

Um outro aparelho largamente empregado é o plastômetro Pusey e Jones, que mede a dureza em termos de milímetros de endentação produzida por um peso de um quilograma exercido sobre um eixo de extremidade hemisférica. O uso deste aparelho e a sua relação com outros medidores da dureza são discutidos em detalhe no R. T. Vanderbilt Rubber Handbook (8). O plastômetro é, sem dúvida, o melhor dos aparelhos, porque emprega um peso definido para produzir a endentação; por isso as medidas feitas por diferentes observadores têm menos probabilidade de variar que no caso do durômetro.

Na medida da elasticidade usam-se diferentes unidades, das quais a mais importante é a “deformação” já explicada.

Uma prova muito simples, embora talvez menos exata, é a feita com um instrumento conhecido como elastômetro, companheiro do durômetro Shore. O elastômetro é semelhante ao durômetro e se baseia no mesmo princípio, empregando, porém, um endentor apontado que permanece preso até que a borracha tenha sido penetrada pelo comprimento todo da agulha. Só então se larga a agulha que, repelida pela borracha, movimenta um ponteiro sobre uma escala arbitrária que vai de 0 a 100. Quanto mais alta a leitura, tanto maior a resistência da borracha à perfuração e portanto também maior a elasticidade. Como no caso da dureza, também na interpretação das medidas de elasticidade valores mais altos indicam melhor vulcanização. Vulcanizações insuficientes e excessivas provocam medidas baixas com o elastômetro. Entretanto, é preciso saber que diferentes tipos de composições possuem diferentes intervalos de elasticidade; êste fato impossibilita a comparação ou o estabelecimento de um intervalo definido como indicativo de qualidade.

#### **Envelhecimento artificial:**

O fim das provas de envelhecimento artificial é prever o aproximado período de vida de um produto de borracha. Não é possível comparar esse teste com o verdadeiro envelhecimento durante o serviço, porque as verdadeiras condições de serviço não podem ser imitadas, mas o envelhecimento artificial permite uma previsão razoável do período de utilidade do produto. Hoje usam-se três tipos de provas de envelhecimento, todas elas com o propósito de provocar uma rápida oxidação da borracha, por ser esta o princípio do envelhecimento natural, que se dá de maneira relativamente vagarosa. Êstes três métodos são o teste em estufa, a temperatura elevada, a prova em bomba de oxigênio a 300 libras de pressão e 70° C de temperatura, e o teste de ar quente sob pressão (air bomb test).

As provas em estufa se fazem geralmente a 70° C nos casos comuns e a 121° C quando se trata de pôr à prova borracha resistente ao calor. A duração da prova a 70° C é, em geral, de 7 dias e da outra, de 5 dias. Em ambos os casos suspendem-se as amostras na estufa de maneira que elas não se



toquem mutuamente, nem entrem em contacto com as paredes da estufa. Por meio de um ventilador produz-se a circulação do ar. O envelhecimento assim provocado é medido pela perda em carga de ruptura e alongamento, ou, quando possível, pela perda da resistência ao corte sob compressão. A prova é considerada satisfatória quando depois de 7 dias a 70° C a perda em carga de ruptura e alongamento não excede 15%; no caso da prova ter sido executada a 121° C, durante 5 dias, permite-se uma perda em 50%.

As provas em bomba de oxigênio são executadas a uma pressão de 300 libras por polegada quadrada em períodos de 48 ou 96 horas, ou, em casos especiais, durante 21 dias. O teste de 48 horas é padrão, enquanto o de 96 horas é aplicado somente a artigos que devam resistir a condições de serviço mais severas. Na avaliação de borrachas resistentes ao calor e ao envelhecimento (“super-aging”) empregam-se conjuntamente a prova de 21 dias sob pressão de oxigênio, a prova de 5 dias em estufa e o teste da bomba de ar.

Na execução dos testes em bomba de oxigênio suspendem-se os halteres de prova no interior de um pesado cilindro de ferro. Este é fechado por meio de roscas que apertam uma tampa guarnecida com gachetas. O conjunto é colocado num banho de água que se mantém a 70° C e o oxigênio é introduzido no cilindro. Perdas ao envelhecimento inferiores a 25% em carga de ruptura e alongamento são consideradas satisfatórias no caso das exposições de 48 e 96 horas.

O teste da bomba de ar é feito numa autoclave de paredes duplas, aquecida por vapor ou a óleo, afim de conservar a temperatura a 127° C. Na câmara interior, onde se colocam as amostras, é mantida uma pressão de ar de 80 libras por polegada quadrada. A exposição a essas condições deve durar 20 horas. A prova é considerada boa quando a perda em carga de ruptura e alongamento não excede 50%.

Ao avaliar um produto à base das provas de envelhecimento, é preciso lembrar que cada prova é mais ou menos representativa para certas condições de serviço. Nenhum dos testes acima descritos corresponde às verdadeiras condições

de armazenamento e uso. Por isso é útil executar e comparar várias dessas provas, para se conseguir uma idéia exata da resistência da borracha ao envelhecimento.

### **Resistência à luz:**

Luz, especialmente a luz solar direta, é um dos maiores inimigos da borracha vulcanizada. É bem conhecido que borracha armazenada em lugares frescos e escuros permanece inalterada por longos períodos de tempo, ao passo que a mesma borracha, exposta à luz solar constante ou à luz ultra-violeta, deteriora muito mais rapidamente. Entretanto, acredita-se que não é a luz em si a responsável por essa deterioração, mas sim condições por ela provocadas. O envelhecimento produzido é provavelmente resultado de calor absorvido e os sinais visíveis de fendilhamento são indubitavelmente causados pelo ozônio formado na atmosfera pela luz solar.

Provas de envelhecimento pela luz são feitas expondo as amostras ou às condições do ar livre ou à luz ultra-violeta direta, numa câmara apropriada. Os aparelhos para o segundo destes métodos são conhecidos como "Weatherometer" ou "Fade-ometer". Estes dispositivos têm a vantagem de permitir testes contínuos e portanto mostrar os efeitos da luz num tempo comparativamente curto.

Os efeitos da exposição ao ar livre são convenientemente estudados empregando amostras distendidas ou dobradas. Em ambos os casos produz-se um fendilhamento; os resultados (observados visualmente) são expressos em tempo necessário para provocar este fendilhamento. O efeito é idêntico ao produzido por ozônio sobre borracha distendida. Às vezes é preciso estudar o efeito da luz solar sobre as propriedades de tensão e alongamento; neste caso expõe-se as amostras não distendidas para que não se dê o fendilhamento.

Os métodos de distensão e dobramento podem ser executados de várias maneiras. Às vezes distendem-se os halteres de prova comuns a baixos alongamentos durante a exposição. O efeito de dobrar é o mesmo, pois provoca um alongamento no ápice da dobra. Fitas de largura conveniente são pregadas

num suporte de madeira, com as extremidades reunidas de modo a formar uma alça, ou pregadas ao suporte por apenas uma das extremidades permitindo a distensão pelo seu próprio peso.

Essas mesmas provas podem ser executadas no “Weatherometer” e “Fade-ometer”, com a vantagem da maior rapidez, sob condições controladas

As provas de envelhecimento pela luz são úteis na observação do desbotamento das côres na borracha e também no estudo dos efeitos descorantes de vários antioxidantes, etc. É importante considerar o fendilhamento produzido pela luz juntamente com as provas de flexão, na avaliação de pneumáticos. Si, por exemplo, a parede lateral de um pneumático tem pouca resistência à ação da luz o fendilhamento pode chegar a expôr a carcassa, permitindo que óleo, água, etc. ataquem e enfraqueçam o tecido diminuindo o seu período de vida.

#### **Aderência:**

Provas de aderência (“friction pull”) se destinam especialmente ao exame de correias, guarnições de borracha e tecido, e mangueiras. Chama-se “friction-pull” a força necessária para separar as camadas de tecido umas das outras ou das coberturas de borracha adjacentes, à velocidade de uma polegada por minuto. Quando aplicado a correias ou guarnições, o teste é feito da seguinte maneira: preparam-se tiras de uma polegada de largura e não menos de seis polegadas de comprimento, do material a ser examinado. Separam-se as camadas de tecido ou a união entre tecido e borracha por uma pequena distância e seguram-se as extremidades assim separadas em pinças, uma das quais se acha segura por um suporte. A pinça presa na extremidade livre aplicam-se pesos, até que a separação se dê à velocidade indicada. Este peso equivale à aderência das camadas.

Um outro método muito empregado usa uma amostra idêntica, cujas extremidades separadas se prendem aos grampos de uma máquina de provas de tensão. Reduz-se a velocidade de separação a duas polegadas por minuto e a carga de sepa-

ração pode ser registrada num gráfico, ou por simples leitura visual; neste último caso, porém, devem-se anotar valores de carga máxima, mínima e média.

Ao examinar uma mangueira, corta-se uma secção completa de uma polegada de largura. A borracha é parcialmente afastada do tecido e o anel de prova assim obtido colocado sobre uma barra de uma grossura que permite a rotação livre do anel. A extremidade livre da borracha separada aplicam-se pesos até que se dê a separação. Depois as camadas de tecido são separadas da mesma maneira. Também aqui, pode se aplicar a máquina de tensão, em lugar dos pesos.

Provas de aderência servem dois propósitos: determinar o grau da composição empregada no produto e demonstrar si o artigo foi bem feito e bem vulcanizado. Valores baixos de "friction pull" indicam composições de alta carga, contendo borracha regenerada, ou insuficientemente vulcanizadas. Em geral um valor de 35 libras por polegada é considerado ótimo e encontra-se somente em correias e mangueiras da melhor qualidade. A prova é de grande importância, particularmente no exame de correias de transmissão para fins industriais, pois muitas das falhas nestes artigos têm a sua origem na separação das camadas durante o serviço.

### **Resistência aos solventes:**

Muitos artigos de borracha se destinam a serviços para os quais a borracha em si é um material inteiramente inadequado. Entretanto, como as condições desfavoráveis não são contínuas, a borracha tem a possibilidade de se refazer de tempo em tempo, o que torna a sua aplicação possível, nestes casos. Exemplos desse tipo de artigos são mangueiras para óleo usadas para descarregar navios tanques, tubos para pinturas a pistola, tubos para radiadores de automóveis e mangueiras para bombas de gasolina. Em todos estes casos a borracha é submetida ao contacto direto com um solvente destrutivo. Evidentemente, uma prova de resistência a estes solventes se torna aqui de maior interesse para o comprador do que qualquer uma das provas já discutidas.

Uma variedade de informações pode ser obtida de provas de imersão nos solventes. A informação desejada é ditada pela natureza do produto e pelo uso ao qual êle se destina. Tubos para pintura a pistola, por exemplo, têm um diâmetro pequeno, e si se verificar um entumescimento excessivo, êles se fecharão por completo. Por isso, aconselha-se uma prova de entumescimento. Como as mangueiras de bombas de gasolina são frequentemente dobradas, a borracha é sujeita a distensão e tornam-se, portanto, de interesse provas que demonstrem a ação de imersão em gasolina sôbre as propriedades tênsis da borracha. As provas de resistência aos solventes podem ser feitas, conforme se queira, a quente ou a temperatura ambiente.

Há duas maneiras de se fazerem testes de entumescimento. Um método emprega uma amostra cuidadosamente medida, que se torna a medir após um determinado período de imersão no solvente. Os resultados são expressos em porcento de aumento em tamanho após a imersão. O segundo método, que é, provavelmente, também o mais exato, é o em que se determina o volume da amostra por deslocamento, antes e depois da imersão.

O estudo dos efeitos da imersão em solventes é feito por comparação das provas de tensão e alongamento antes e depois da imersão. De acôrdo com o solvente usado e conforme se queiram verificar efeitos imediatos ou permanentes, executam-se as provas tênsis ou imediatamente após a retirada das amostras do meio líquido, ou depois de um período de vinte e quatro horas.

Em relação às provas com solventes queremos também mencionar os testes empregados para determinar o efeito da água sôbre a borracha. Apesar da água não ser um solvente para borracha, ela dissolve uma pequena proporção dos constituintes da borracha crúa e, também, alguns ingredientes empregados na vulcanização. Daí, poderem se esperar modificações nas propriedades físicas de um produto de borracha, causadas por prolongada exposição à água. Os efeitos de água não são de particular interesse, excetuando-se a sua influência sôbre as propriedades elétricas da borracha e o leve entumescimento que ela provoca.

Provas de imersão em água são sempre feitas a quente (70° C), afim de acelerar a absorção. Testes de entumescimento se fazem geralmente em água fervente, o que corresponde de uma maneira grosseira às condições de serviço de artigos como, por exemplo, tubos para radiadores.

A absorção de água não depende do volume ou peso da borracha. Considera-se praticamente correto exprimir a absorção em termos de peso por unidade de superfície exposta. Que esta maneira não dá valores absolutamente certos se evidencia pelo fato que amostras finas mostram maior absorção que amostras grossas. Ela é, entretanto, muito mais exata que a expressão dos resultados em peso por unidade de volume ou em porcento de aumento em peso.

O exame do entumescimento pelos solventes, da ação destes sobre as propriedades físicas e as provas de absorção dão informações diretas sobre o que acontecerá ao produto durante o uso, mas não servem como indicações de qualidade. Ao interpretar os resultados pouco mais se deve fazer sinão decidir que o produto se presta ou não ao emprego a que se destina. Entretanto, acontece que na determinação de absorção de água aparece um caso em que se observa uma absorção negativa (diminuição em peso). Evidentemente a causa está no escoamento de alguma substância solúvel. Essa é uma condição indesejável e, além do mais, leva a interpretações falsas de resultados de absorção, a não ser que se façam as necessárias correções.

Geralmente êsse escoamento cessa depois de alguns dias de imersão e é então superado pela absorção, de modo que a perda inicial em peso é excedida pela quantidade de água absorvida. No final da prova a amostra deve ser secada até peso constante; a parte perdida por dissolução, determinada pela diferença dos pesos original e final, deve então ser adicionada à absorção **aparente**, para se obter a absorção real.

### **Provas elétricas:**

As propriedades elétricas da borracha não se acham em relação estreita com nenhuma das propriedades físicas acima

mencionadas, com exceção da absorção de água. Por essa razão devem ser tratadas a parte e sem levar em consideração as propriedades físicas. É perfeitamente viável que uma borracha com as piores propriedades físicas tenha, ao mesmo tempo para certos fins características elétricas das mais desejáveis. Como exemplo temos as composições isolantes empregadas nos fios dos tubos neon.

Provas elétricas são de interesse principalmente para o fabricante e comprador de fios e cabos isolados, mas são também muito úteis e necessárias para os produtores e consumidores de aparelhos elétricos de borracha, luvas para eletricitistas, tubos para gasolina, fita isolante e muitos objetos empregados nas salas de operação de hospitais. As propriedades geralmente examinadas são: rigidez dielétrica, constante dielétrica, fator de potência, resistência de isolamento, resistência à corôa e absorção de água.

Os métodos de prova e a descrição dos aparelhos empregados constituem um assunto técnico a parte e se acham fora da finalidade desta publicação. Àqueles que desejam uma descrição concisa, mais detalhada, dos métodos e aparelhagens indicamos as páginas 322 a 330 do Vanderbilt Rubber Handbook de 1942 (8).

Rigidez dielétrica (conhecida também como "breakdown" elétrico) é o potencial elétrico em volts por unidade de espessura do isolante necessário para provocar a perfuração do isolamento por descarga. As provas podem ser executadas em lâminas de borracha vulcanizada ou em pequenas amostras de fio isolado. Entretanto, os resultados obtidos com lâminas nunca correspondem às provas em fios isolados e não se pode confiar nelas ao avaliar composições destinadas ao isolamento de fios. Quando se faz o teste em lâminas, aplica-se a voltagem por eletrodos metálicos circulares e quando se põe a prova fios isolados pode se estabelecer a diferença de potencial entre o fio e um banho de mercúrio, uma capa de folha de estanho ou um banho de água. Executam-se estas provas para que se possam estabelecer limites seguros de voltagem para uma composição de borracha.

Constante dielétrica, frequentemente chamada capacidade indutiva específica, é a relação entre a capacidade elétrica de um isolamento e a de um volume de ar das mesmas dimensões.

Ao executar essa prova em fios, coloca-se um fio de dez pés de comprimento em água e determina-se a capacidade com o auxílio de uma ponte de Wheatstone. A constante dielétrica é calculada pela equação

$$K = 0,136 C \cdot \log D/d$$

onde  $K$  = constante dielétrica

$C$  = capacidade em micro-microfarads/10 pés

$D$  = diâmetro do isolamento

$d$  = diâmetro do fio.

As determinações da constante dielétrica são importantíssimas no exame de fios de sinalização e cabos telefônicos, em que baixa capacidade assegura uma boa velocidade de transmissão e recepção dos sinais. Cabos telefônicos submarinos não somente requerem uma constante dielétrica muito baixa, mas exigem que esta não aumente consideravelmente pela prolongada imersão em água. Um cabo ótimo seria um fabricado com um grupo de fios isolados com uma capacidade indutiva específica inicial de cerca 2,6 e que não aumentasse a um valor superior a 3,1 após 15 dias de imersão em água. Esta prova é conhecida como o teste elétrico de absorção de água e é, para o fabricante de cabos, de maior valor que a prova mecânica de absorção, pois determina o verdadeiro efeito da imersão. Não se costumam prolongar estas provas por mais de 15 dias porque as alterações mais rápidas na constante dielétrica se verificam durante os primeiros dias da imersão.

Fator de potência é a razão, expressa em porcentagem, entre a perda em Watts num dielétrico e os volt-ampères necessários para carregá-lo. Na medida do fator de potência usa-se o mesmo equipamento empregado na determinação da constante dielétrica; faz-se a determinação medindo a condutância e a capacidade de um condensador em que a borracha a ser examinada é o dielétrico. No exame de fios isolados, o isolamento é o dielétrico, enquanto que o fio e a água no tan-



que de imersão constituem os eletrodos. O fator de potência é calculado pela seguinte fórmula:

$$P = \frac{G}{W C}$$

onde P = fator de potência

G = condutância em mhos

W =  $2\pi$  vezes a frequência em ciclos/segundo

C = capacidade em farads.

Um baixo fator de potência é desejável, pois indica baixa perda em potência. Valores abaixo de 1% são considerados ótimos.

A resistência de isolamento de um fio ou cabo isolado é a resistência a uma voltagem tendente a provocar um escoamento de corrente através do isolamento. É, portanto, a relação entre a voltagem aplicada entre dois eletrodos e a corrente que atravessa o isolamento entre eles. No caso de cabos, essa propriedade se exprime em megohms/unidade de comprimento, e o tamanho de ambos, condutor e isolante, deve ser levado em conta. Para comparar valores obtidos em cabos de diferentes dimensões, os resultados das provas devem ser calculados levando em conta a constante de resistência de isolamento, pela equação:

$$R = K \log D/d$$

onde R = Resistência de isolamento (megohms/1000 pés a 15,5° C)

D = diâmetro do isolante

d = diâmetro do condutor

K = constante de resistência de isolamento.

É óbvio que a borracha é tanto melhor, sob ponto de vista elétrico, quanto maior a resistência de isolamento.

Resistência à corôa só é de interesse e de importância no exame de isolamentos empregados em fios ou cabos para alta tensão. É uma medida de resistência de um isolante, sob tensão, ao ozônio produzido por uma descarga de corôa. As provas

podem ser feitas de duas maneiras. Por um dos métodos o fio isolado é enrolado em espiral sôbre uma barra metálica e uma alta voltagem é aplicada entre o fio e a barra. Pelo segundo método o fio ou cabo é curvado em forma de U e colocado verticalmente sôbre uma placa de metal em ligação com a terra, de maneira que o ápice do U fique apoiado na placa. O potencial desejado é aplicado entre o fio e a placa até romper o isolamento. Em ambos os casos a voltagem produz um efeito de corôa na superfície externa do isolamento, na proximidade dos pontos de contacto com a barra ou a placa. A descarga de corôa provoca a formação de ozônio nas camadas de ar adjacentes, que é especialmente destrutivo para a borracha sob tensão. Resulta o fendilhamento da superfície isolante e as fendas aumentam até que a espessura do isolamento fique tão diminuída que se dá a destruição pela voltagem. Um isolante para alta tensão é tanto melhor, quanto mais tempo é capaz de resistir ao teste da corôa.

### CONCLUSÃO

Esperamos que a nossa discussão seja útil, de uma maneira geral, àquêles que desejem uma compreensão básica sôbre a borracha, seus problemas e suas aplicações. Ao técnico acostumado a trabalhar com borracha haverá pouca coisa de interesse no exposto, mas talvez as informações apresentadas possam ser de utilidade para a melhor compreensão da borracha como matéria industrial àquêles que se dedicam à produção ou ao comércio da borracha crúa, e aos que têm um interesse geral ou passageiro no assunto. Não pretendemos apresentar um trabalho completo, pois si quizessemos entrar em detalhes chegaríamos a uma obra em vários grandes volumes. Àquêles interessados nos detalhes e na discussão de qualquer uma das fases por nós abordadas, recomendamos a curta bibliografia que segue.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) — Memmler — "The Science of Rubber" — 1934.
- (2) — H. G. Pearson — "The Rubber Country of the Amazon" — New York, India Rubber Publishing Co., 1911.
- (3) — "Gottlob's Technology of Rubber" — London, 1927.
- (4) — A.S.T.M. Standards on Rubber Products, American Society for Testing Materials, Philadelphia, December 1944.
- (5) — U.S. Government — Federal Standard Stock Catalog, ZZ-R-601a, June 1940.
- (6) — A. A. Somerville — "Some New Development in the Physical Testing of Rubber", VI Compression Cutting Tests — Trans. Inst. Rubber Ind., vol. 6, páginas 150-159 (1930).
- (7) — W. L. Holt — "Compression Cutting Test for Rubber" — Bureau of Standards Journal of Research, 12, páginas 489-499 (1934).
- (8) — "Vanderbilt Rubber Handbook" — Oitava edição (1942) — New York.

## LITERATURA RECOMENDADA

- Dawson e Scott — "Proceedings of the Rubber Technology Conference" — London (1938).
- Lothar Weber — "The Chemistry of Rubber Manufacture", London (1926).
- Anônimo — "Manufacture of Rubber Goods" — Calcutta, India.
- C. C. Davis e J. T. Blake — "Chemistry and Technology of Rubber" (1937).

## GLOSSÁRIO DE TERMOS TÉCNICOS EMPREGADOS NA INDÚSTRIA DA BORRACHA

PORTUGUÊS	INGLÊS	CONCEITO
Abrasão	Abrasion	O desgaste de um material provocado por fricção contra a sua superfície.
Acelerador	Accelerator	Material que apressa a vulcanização da borracha, provocando que esta se realize em menos tempo ou a uma temperatura mais baixa.
Alongamento	Elongation	O aumento em comprimento de uma amostra ao ser distendida. O alongamento necessário para provocar a ruptura é chamado "alongamento máximo".
Antioxidante	Antioxidant	Uma substância que retarda a deterioração da borracha.
Ativador	Activator	Um ingrediente que promove a ação química de outro.
Autoclave	Autoclave	Caldeira da vulcanização envolvida por uma camada de vapor.
Banda de rodagem	Tread	A parte da cobertura de um pneumático que fica em contáto com a estrada.
Bomba	Bomb	Recepiente resistente à pressão, com tampa igualmente resistente, destinado a receber borracha para submetê-la a pressão de ar ou oxigênio e calor, afim de produzir um rápido envelhecimento.
Borracha mineral	Mineral rubber	Matéria betuminosa sólida empregada em misturas de borracha, que consiste de asfalto natural ou artificial.
Borracha regenerada	Reclaim	Borracha reobtida de artigos manufacturados, por meio da remoção de partes metálicas, tecidos, etc., e amolecida por aquecimento com óleos, alcatrões, etc., depois do que ela pode novamente ser usada na manufactura.

PORTUGUÊS	INGLÊS	CONCEITO
Carcassa	Carcass	A parte do pneumático constituída de tecido entremeado com borracha.
Carga de ruptura	Tensile strength	A força por unidade de área da secção transversal original de uma amostra de borracha, necessária para distendê-la.
Cimento	Cement	A suspensão de borracha não vulcanizada num solvente; pode consistir de borracha crúa ou misturada.
Cinza	Ash	O resíduo mineral que permanece após a incineração da borracha.
Composição	Compound	A mistura não vulcanizada de borracha com outros ingredientes.
Corôa	Corona	Descarga elétrica que se mostra em forma de faísca quando a tensão elétrica no ar que envolve um isolamento excede a força de isolamento do próprio ar.
Correia	Belting	Uma fita fabricada de borracha e tecido trabalhado com borracha, empregada na transmissão de força em máquinas e para arrastar material.
Correia de arrasto	Conveyor belt	Uma larga fita contínua composta de camadas de tecido de algodão empastado com borracha, e uma cobertura de borracha resistente à abrasão; emprega-se para carregar material como pedregulho, etc., de um ponto para outro.
Correia de transmissão	Transmission belt	Uma correia composta de várias camadas de tecido empastado com borracha, empregada na transmissão de força matriz de um motor para uma máquina.
Corte por compressão	Compression Cutting Compression Shear	Corte da borracha provocado por compressão através de um cutelo.
Cura	Cure	1. — Vulcanização 2. — Estado de vulcanização 3. — Tempo e temperatura de vulcanização definidos.
Cura excessiva	Overcure	Vulcanização excessiva, resultando em más características de envelhecimento.
Cura insuficiente	Undercure	Vulcanização insuficiente.
Cura ótima	Optimum Cure	O ponto no ciclo de vulcanização de uma composição, pouco abaixo do em que se observam as propriedades tênsis mais altas.

PORTUGUÊS	INGLÊS	CONCEITO
Deformação permanente	Permanent Set	A diferença em comprimento de uma amostra de borracha que tenha sido distendida e mais tarde relaxada.
Deformação por compressão	Compression Set	Deformação ou redução em espessura de borracha submetida a pressão.
Desvulcanização	Devulcanization	A regeneração parcial de borracha vulcanizada causada pelo afastamento de enxofre combinado.
Dielétrico	Dielectric	Um isolador elétrico.
Dispersão	Dispersion	A distribuição uniforme dos ingredientes numa composição.
Dureza	Hardness	A resistência da borracha vulcanizada à penetração de uma ponta cega na sua superfície.
Elasticidade	Elasticity	A capacidade da borracha de retomar a sua forma primitiva após uma deformação por distensão, compressão, etc.
Emoliente	Softener	Material que facilita a quebra de nervo e o manejo da borracha.
Enrigeedor	Stiffener	Ingrediente que exerce ação enrigeedora sobre a borracha.
Envelhecimento	Aging	A deterioração química da borracha vulcanizada, caracterizada pela perda de elasticidade e propriedades tênsis. O envelhecimento <b>artificial</b> ou <b>acelerado</b> é produzido submetendo a borracha a condições de alta temperatura ou a atmosferas ricas em oxigênio.
Enxofre combinado	Combined Sulfur	Enxofre quimicamente ligado à borracha vulcanizada, e insolúvel em acetona.
Enxofre livre	Free Sulfur	A parte do enxofre na borracha que não se acha ligada a ela quimicamente e que pode ser extraída com acetona.
Enxofre total	Total Sulfur	Todo o enxofre presente numa composição, sob qualquer forma.
Escoamento	Leaching	A migração de matérias hidrosolúveis para fora de uma composição, quando esta é submersa em água.
Extensor	Extender	Matéria que, quando incorporada à borracha, permite a adição de maiores quantidades de outros ingredientes sem que venham a sofrer com isso as propriedades físicas.

PORTUGUES	INGLÊS	CONCEITO
Extrusão	Extrusion	O processo pelo qual se força borracha não vulcanizada através de uma abertura, afim de produzir peças contínuas de forma determinada.
Fáctica	Factice	Material resilente obtido pela vulcanização de óleos vegetais com enxofre ou cloreto de enxofre. É empregado como ingrediente em misturas.
Haltere de prova	Dumb-bell specimen	Amostra usada nas provas de tensão, etc. que tem extremidades largas e a porção média estreita, dando idéa de um haltere.
Imersão	Dipping	O processo pelo qual fôrmas são imersas em soluções de borracha misturada ou latex, empregado na produção de luvas de borracha e objetos semelhantes.
Ingrediente de composição	Compounding ingredient	Qualquer substância misturada com a borracha para modificar suas propriedades.
Inibidor	Inhibitor	Substância capaz de impedir ou atrasar a vulcanização da borracha às temperaturas usuais.
Mangueira	Hose	Tubo contínuo de borracha, reforçado por uma ou mais camadas de tecido, entrançamento de fios ou arame e coberto por uma camada de borracha.
Massa	Batch	A quantidade de borracha misturada numa operação.
Mastigar	Masticate	Forçar a quebra de nervo da borracha num moinho ou misturador interno.
Matéria de enchimento	Filler	Substâncias pulverizadas inertes adicionadas à borracha para aumentar o seu volume, reduzir o custo ou enrigecê-lo.
Migração	Migration	O movimento de substâncias no interior de uma composição, de pontos de concentração alta para pontos de concentração mais baixa.
Módulo	Modulus	Em tecnologia de borracha, chama-se módulo a carga por unidade de área da secção transversal necessária para produzir um determinado alongamento.
Negro de fumo Negro	Carbon Black	Várias formas de carbono empregadas para reforçar a borracha. De acôrdo com o método de preparação distingue-se, geralmente, entre <b>Channel Black</b> , <b>Negro de Fornalha</b> e <b>Negros de Decomposição Térmica</b> .

PORTUGUÊS	INGLÊS	CONCEITO
Nervo	Nerve	A firmeza e elasticidade da borracha crúa que é parcialmente destruída no "break-down".
Ozone	Ozone	Uma forma molecular de oxigênio resultando da ação de descargas elétricas sobre o oxigênio. O ozone possui um forte efeito destrutivo sobre a borracha.
Período de cura	Heat	A duração da vulcanização de um produto de borracha.
Pigmento	Pigment	Substância pulverizada, seca, misturada à borracha para tingi-la.
Plastificante	Plasticizer	O mesmo que Emoliente.
Prensa	Press	Uma máquina que consiste de uma série de placas paralelas, aquecidas a vapor, entre as quais a borracha é comprimida e vulcanizada em moldes.
Produto de tensão	Tensile Product	O produto da carga de ruptura pelo alongamento máximo, dividido por 10.000. É empregado na determinação da cura ótima.
Quebra do nervo	Break-down	A ação de amolecer a borracha, mastigando-a em moinhos ou misturadores, antes de lhe incorporar outros ingredientes.
Quebra pela flexão	Flex-cracking	O fendilhamento da superfície de artigos de borracha, provocado por repetidas flexões.
Queima	Burning	Vulcanização prematura ou parcial da borracha, provocada durante a sua mistura ou manejo. A <b>queima</b> torna a borracha áspera e não uniforme.
Reforçador	Reinforcer	Um ingrediente de mistura que comunica à borracha melhores propriedades físicas após a vulcanização.
Resistência ao dilacerar	Tear Resistance	A força por unidade de espessura necessária para rasgar uma amostra de borracha cortada numa pequena extensão.
Retardador	Retarder	Matéria usada para retardar a vulcanização ou impedir a vulcanização prematura.
Reversão	Reversion	O amolecimento da borracha vulcanizado em excesso. A reversão se caracteriza pela diminuição da carga de ruptura e aumento do alongamento.
Tecido	Fabric	O pano empregado na manufatura da borracha.



PORTUGUÊS	INGLÊS	CONCEITO
Tubo de mangueira	Hose Tube	O tubo de borracha interior de uma mangueira.
Tubo de radiador	Radiator Hose	Um tubo reforçado com tecido, empregado nas ligações do sistema de circulação de águas nos radiadores de automoveis.
Vulcanização	Vulcanization	A reacção química que transforma a borracha crua numa matéria mais forte, mais elástica e mais resilente. É causada por enxofre ou outros agentes químicos.
Vulcanização prematura	Scorching	Vulcanização prematura verificada durante o mastigar, a extrusão ou outros processos.
Vulcanizador	Vulcanizer	Uma pesada caldeira de aço com tampa resistente à pressão, no interior da qual se vulcanizam artigos de borracha em contacto com vapor, sob pressão.

## TERMOS TÉCNICOS INGLESES QUE NÃO PODEM SER SATISFATORIAMENTE TRADUZIDOS

Bleeding	A migração de um ingrediente para a superfície ou de uma parte de um artigo de borracha para outra.
Blooming	O aparecimento, na superfície da borracha vulcanizada, de uma cobertura ou filme de ingredientes de composição, como enxofre, cera, etc.
Cloth Inserted Packing	Uma âmina de borracha vulcanizada, contendo camadas de tecido fino, para reforçamento.
Friction	Empastar um tecido, forçando borracha para os seus interstícios, numa calandra.
Friction-pull	A força necessária para separar as camadas de tecido de um produto de borracha.
Liner	Tecido empregado para manter separadas camadas de borracha não vulcanizada, para impedir a sua aderência.
Mandrel	Uma barra ôca de metal sôbre a qual se constrôe e vulcaniza uma mangueira.
Masterbatch	Uma mistura de borracha crúa com alta porcentagem de um ingrediente que entra, em geral, em pequena proporção nas composições. Enxofre, aceleradores e corantes são frequentemente usados em "masterbatches".
Plies	As camadas de borracha ou de tecido que se superpõem na construção de um artigo.
Processing	Qualquer manejo a que se submete a borracha.
Proofing	O processo pelo qual se impermeabilizam tecidos, com o auxílio de borracha.
Pure Gum	Uma composição que contém apenas borracha, enxofre, acelerador, ativador e antioxidante.
Super-Aging	A capacidade de certos produtos de borracha de resistir a condições excepcionalmente desforáveis, sem sofrer grande deterioração.
Tackiness	A propriedade da borracha não vulcanizada de se apresentar pegajosa.
Warm-up Mill or Warming-up Mill	Um moinho misturador usado para plastificar borracha misturada antes de submetê-la aos processos da manufatura.
Watch-Case Press	Uma prensa para vulcanização de pneumáticos na qual o próprio molde faz as vezes das placas. O nome provém da semelhança com um relógio de bolso.

TABELA DE CONVERSÃO  
DE  
LIBRAS POR POLEGADA QUADRADA EM QUILOGRAMAS  
POR CENTÍMETRO QUADRADO

Libras p/ pol. quad.	Quilo- gramas p/ cent. quad.	Libras p/ pol. quad.	Quilo- gramas p/ cent. quad.	Libras p/ pol. quad.	Quilo- gramas p/ cent. quad.	Libras p/ pol. quad.	Quilo- gramas p/ cent. quad.
1....	0.070	1000....	70.307	2400....	168.74	3800....	267.17
5....	0.352	1025....	72.065	2425....	170.49	3825....	268.92
10....	0.703	1050....	73.822	2450....	172.25	3850....	270.68
15....	1.055	1075....	75.580	2475....	174.01	3875....	272.44
20....	1.406	1100....	77.338	2500....	175.77	3900....	274.20
25....	1.758	1125....	79.096	2525....	177.53	3925....	275.96
30....	2.109	1150....	80.853	2550....	179.28	3950....	277.71
35....	2.461	1175....	82.611	2575....	181.04	3975....	279.47
40....	2.812	1200....	84.369	2600....	182.80	4000....	281.23
45....	3.164	1225....	86.127	2625....	184.56	4025....	282.99
50....	3.515	1250....	87.884	2650....	186.31	4050....	284.74
55....	3.867	1275....	89.642	2675....	188.07	4075....	286.50
60....	4.218	1300....	91.399	2700....	189.83	4100....	288.26
65....	4.570	1325....	93.157	2725....	191.59	4125....	290.02
70....	4.922	1350....	94.914	1750....	193.34	4150....	291.77
75....	5.274	1375....	96.672	2775....	195.10	4175....	293.53
80....	5.625	1400....	98.430	2800....	196.86	4200....	295.29
85....	5.977	1425....	100.19	2825....	198.62	4225....	297.05
90....	6.328	1450....	101.95	2850....	200.38	4250....	298.81
95....	6.680	1475....	103.70	2875....	202.13	4275....	300.56
100....	7.031	1500....	105.46	2900....	203.89	4300....	302.32
125....	8.788	1525....	107.22	2925....	205.65	4325....	304.08
150....	10.546	1550....	108.98	2950....	207.41	4350....	305.84
175....	12.304	1575....	110.73	2975....	209.16	4375....	307.59
200....	14.061	1600....	112.49	3000....	210.92	4400....	309.35
225....	15.819	1625....	114.25	3025....	212.68	4425....	311.11
250....	17.577	1650....	116.01	3050....	214.44	4450....	312.87
275....	19.334	1675....	117.76	3075....	216.19	4475....	314.62
300....	21.092	1700....	119.52	3100....	217.95	4500....	316.38
325....	22.850	1725....	121.28	3125....	219.71	4525....	318.14
350....	24.607	1750....	123.04	3150....	221.47	4550....	319.90
375....	26.365	1775....	124.80	3175....	223.23	4575....	321.66
400....	28.123	1800....	126.55	3200....	224.98	4600....	323.41
425....	29.880	1825....	128.31	3225....	226.74	4625....	325.17
450....	31.638	1850....	130.07	3250....	228.50	4650....	326.93
475....	33.396	1875....	131.83	3275....	230.26	4675....	328.69
500....	35.154	1900....	133.58	3300....	232.01	4700....	330.44
525....	36.911	1925....	135.34	3325....	233.77	4725....	332.20
550....	38.669	1950....	137.10	3350....	235.53	4750....	333.96
575....	40.427	1975....	138.86	3375....	237.29	4775....	335.72
600....	42.184	2000....	140.61	3400....	239.04	4800....	337.47
625....	43.942	2025....	142.37	3425....	240.80	4825....	339.23
650....	45.700	2050....	144.13	3450....	242.56	4850....	340.99
675....	47.457	2075....	145.89	3475....	244.32	4875....	342.75
700....	49.215	2100....	147.65	3500....	246.08	4900....	344.50
725....	50.973	2125....	149.40	3525....	247.83	4925....	346.26
750....	52.730	2150....	151.16	3550....	249.59	4950....	348.02
775....	54.488	2175....	152.92	3575....	251.35	4975....	349.78
800....	56.246	2200....	154.68	3600....	253.11	5000....	351.54
825....	58.003	2225....	156.43	3625....	254.86		
850....	59.761	2250....	158.19	3650....	256.62		
875....	61.519	2275....	159.95	3675....	258.38		
900....	63.275	2300....	161.71	3700....	260.14		
925....	65.034	2325....	163.46	3725....	261.89		
950....	66.792	2350....	165.22	3750....	263.65		
975....	68.549	2375....	166.98	3775....	265.41		