

Comparação da progressão do nível de maturação entre composto de látex maturado e pré-vulcanizado em relação ao tempo

Comparison of the progression of the maturation level between matured and pre-vulcanized latex with respect to time

Juliana Pereira da Silva, Miguel Rascado Fraguas Neto, Carlos Eduardo Cardoso.

Resumo

Neste trabalho, realizado em escala de laboratório, comparou-se a progressão do nível de maturação entre compostos maturados e compostos pré-vulcanizados de látex. Os compostos foram feitos a partir das mesmas matérias-primas, diferindo apenas na adição das dispersões, e foram submetidos a dois tipos diferentes de maturação: maturação à temperatura ambiente e maturação por pré-vulcanização. Comparou-se o tempo gasto para atingir os diferentes níveis de maturação pelo teste de clorofórmio, além da produção de filmes por imersão. A maturação e a pré-vulcanização praticamente não diferiram quanto à deformação e aos furos, mas apresentaram diferença notável quanto ao tempo gasto na maturação, tendo o composto pré-vulcanizado mais eficiência neste aspecto.

Palavras-Chave: Látex. Maturação. Pré-vulcanização.

Como citar esse artigo. Silva JP, Neto MRF, Cardoso CE. Comparação da progressão do nível de maturação entre composto de látex maturado e pré-vulcanizado em relação ao tempo. Revista Teccen. 2015 Jul./Dez.; 08 (2): 11-15.

Abstract

The experiment was conducted on a laboratory scale and comparing the progression of the maturation level between matured and pre-vulcanized latex. The compounds were made from the same raw materials, differing only in the dispersions addition, and were subjected to two different maturation process: at room temperature and by pre-vulcanization. This work compared the time taken to reach different levels of maturation by the chloroform test, and the production of films by immersion. Maturation and pre-vulcanization did not differ with respect to deformation and holes but showed remarkable difference in the maturation time. In this case, the pre-vulcanised compound having more efficiency.

Keywords: Latex. Maturation. Pre-vulcanization.

Introdução

O látex, ou borracha natural, é uma secreção esbranquiçada produzida por algumas plantas, entre elas a papoula, a seringueira *Hevea brasiliensis* e o Caucho. Este líquido flui quando o caule da planta sofre alguma lesão e tem a função de provocar a cicatrização. A borracha natural é um elastômero, cujo termo foi criado por Fisher e é definido pela norma nº 7566-78 da ASTM (*Association Standard Technical Measure*) como “Um material capaz de recuperar-se rápida e energicamente de grandes deformações”. É caracterizada como um macropolímero unidimensional do isopreno, 1,4 cis-poliisopreno que forma com as resinas e as substâncias proteicas da árvore uma dispersão coloidal, cuja fase contínua líquida é a água (65-70%) e a fase descontínua sólida é a borracha (30-35%) (Raymond & Seymour, 1987).

A extração do látex da seringueira é feita por um método chamado “sangria”, no qual se corta a casca da

árvore até os tecidos que contem o látex. Este método consiste em abrir caminho na floresta para dar acesso às árvores que serão exploradas, distribuir tigelas que reterão o látex de cada seringueira, fazer a incisão (sangria) com faca apropriada, proceder o embutimento da tigela na parte inferior da incisão e a coletar o látex.

Geralmente sofrem este processo as seringueiras que possuem mais de 70,0 cm de circunferência, 1,3 m de altura e espessura da casca igual ou acima de 6,0 mm.

O látex é amplamente utilizado pela indústria para confecção de diversos produtos, tais como preservativos, próteses, luvas, drenos cirúrgicos, produtos como pneus e câmaras de ar, materiais esportivos, elétricos, calçados, elásticos, tecidos emborrachados, espumas para colchões, adesivos, bicos de mamadeiras, chupetas, brinquedos, balões e forros de tapetes, entre outros.

Segundo Yoon & Chuah (1988), a centrifugação e a evaporação são os métodos mais utilizados de concentração do látex. No processo de centrifugação,

o látex preservado com amônia é alimentado a uma centrífuga fazendo o látex se separar em duas partes de diferentes densidades, o processo é controlado de maneira que o látex centrifugado tenha um mínimo de 60% de sólidos. No processo de evaporação a água é removida em um evaporador de baixa pressão e temperaturas elevadas, resultando num látex de no mínimo 72% de sólidos (Yoon & Chuah, 1988).

O látex natural coletado é um material altamente perecível que apodrece e coagula em poucas horas (Watermann, Maesear & Miller, 1972), necessitando da adição de conservante a fim de evitar essa decomposição. A amônia é o conservante preferido por ser volátil e o látex centrifugado pode ter um teor de amônia de cerca de 0,7% (alta amônia) ou de cerca de 0,2% (baixa amônia). Para garantir baixos teores de amônia, entretanto, é necessário associar outro conservante (Yoon & Chuah, 1988).

O látex concentrado é uma dispersão coloidal de partículas de borracha natural em meio aquoso. Essas partículas tem geralmente forma esférica com diâmetro variando de cerca de 0,02 a 3,00 micrometros. As partículas de borracha não são solúveis em água e ocorrem como agregados moleculares e o soro de látex contém uma grande variedade de outras substâncias que não são borracha. Os constituintes importantes são proteínas, aminoácidos, carboidratos, alguns sabões de ácidos graxos superiores e uma gama de sais orgânicos e inorgânicos. O cátion presente predominante no concentrado amonizado é de amônio. Dos cátions metálicos presentes, os mais importantes são o potássio, magnésio, ferro e cobre e zinco, juntamente com os que são adicionados durante o processo de produção (Yoon & Chuah, 1988).

Os primeiros produtos elaborados com borracha apresentaram o defeito de se tornarem pegajosos sob o calor e rígidos no frio, além do odor desagradável que produziam. Foi Charles Goodyear quem descobriu o processo da “vulcanização”, misturando a borracha com enxofre sob aquecimento. O processo de vulcanização é um processo que consiste em promover ligações intermoleculares (ligações cruzadas entre as moléculas poliméricas), de forma tridimensional. Esse processo permite grandes transformações nas propriedades do produto acabado, tais como diminuição da solubilidade, aumento da resistência à tração na ruptura, maior resistência a ácidos e álcalis, diminuição da elongação, entre outras (Thomas, 1990). O sistema de vulcanização deve ter um agente ligante de cadeias poliméricas (por exemplo, enxofre), um acelerador, dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC) ou dibutilditiocarbamato de zinco (ZDBC), entre outros, e um ativador, tal como o óxido de zinco.

O látex, quando recebe aditivos, é chamado de composto de látex. Estas adições servem para que o látex alcance o comportamento desejado, tanto durante

o processamento, quanto nas propriedades do produto final. Os aditivos que podem ser incluídos são pigmentos como o dióxido de titânio, auxiliares de processamento e desmoldantes, entre outros (Yoon & Chuah, 1988).

O Látex mais utilizado para produtos por imersão é o látex centrifugado 60% com alto conteúdo de amônia (0,61% de amônia) ou baixo conteúdo de amônia (0,31% de amônia). Os estabilizantes adicionados ao Látex são de grande importância, visto que, na ausência de calor, o composto de látex enrijece durante o armazenamento levando à formação de coágulos (quando o calor é aplicado, a taxa de desestabilização é muito acelerada).

A adição de componentes de proteção visa proteger o Látex das condições ambientais adversas as quais pode ser exposto, tais como calor, umidade, radiação ultra-violeta (UV), ozônio, oxigênio, produtos químicos, pressão, entre outras, acelera a degradação do produto. Para proteger o produto contra essas agentes, um anti-degradante ou anti-oxidante normalmente é adicionado durante o processo de composição.

Tanto a composição quanto as técnicas de processamento do látex natural variam de um fabricante para outro. Geralmente, sob lenta agitação o látex recebe quantidades específicas de estabilizadores, curativos, agentes protetores, pigmentos, anti-espumantes, etc. A mistura é mantida sob lenta agitação por um período (maturação), em função das necessidades de transformação requeridas. Decorrido o tempo ideal de maturação, são realizados testes como os de clorofórmio, índice de expansão ou medidas de tensão, para verificar se o composto de látex se encontra no nível ideal de maturação para ser usado no processo produtivo. No exemplo de luvas fabricadas por imersão existem basicamente dois processos para alcançar a maturação do látex na sua fabricação (Figura 1): a maturação seguida por pós-vulcanização e a pré-vulcanização (Yoon & Chuah, 1988).

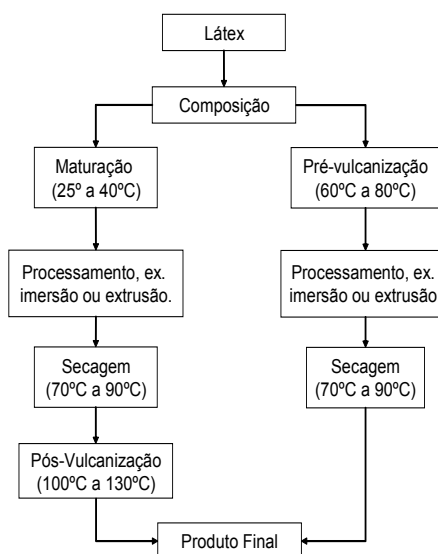


Figura 1. Representação esquemática do processamento do látex.
Fonte: Adaptado de Miríca & Rocha (1992).

Após o Látex passar pela composição, pode ser encaminhado para o processo de maturação, no qual o composto é armazenado em tanque com agitação constante até atingir o nível ideal de maturação.

Acredita-se que durante a maturação duas alterações distintas podem ocorrer na mistura. A primeira é a homogeneização, onde as trocas naturais dos estabilizadores acontecem, a segunda é o efeito do tempo e da temperatura sobre a taxa de maturação. Após a mistura, sob agitação constante, o nível de maturação é alcançado com o passar do tempo, geralmente em um mínimo de 10 horas, dependendo da temperatura ambiente que geralmente varia de 25 a 40 °C. O composto então recebe adição de água para sua finalização, estando pronto para passar pelo processo de imersão ou extrusão, por exemplo. Em seguida o produto passa por uma secagem com temperatura na faixa de 70 a 90 °C, necessitando ainda passar por pós-vulcanização com temperaturas entre 100 a 130 °C para alcançar as propriedades desejadas do produto final (Mirica & Rocha, 1992).

O Látex pode ser aquecido após receber os aditivos (processo de pré-vulcanização, na faixa de 60 a 80 °C) até atingir o nível ideal de maturação, que é geralmente alcançado depois de 2 ou 3 horas. Depois de terminada a pré-vulcanização, cessa o aquecimento e água é adicionada para finalizar o composto. O produto oriundo desse processo passa por secagem com temperaturas entre 70 °C e 90 °C não necessitando de pós-vulcanização (Mirica & Rocha, 1992).

Assim, este trabalho teve como objetivo comparar o tempo gasto na progressão do nível maturação entre compostos de Látex que passaram por processos de maturação e compostos de Látex que passaram por processos de pós-vulcanização, bem como a qualidade dos filmes obtidos.

Parte Experimental

Pré-vulcanização

A um béquer de 2000 mL adicionou-se 1000 mL de Látex natural (extraído de *Hevea brasiliensis* da região amazônica) centrifugado a 60% (suspensão de poliisopreno, em água com laurato de potássio e amônia). Tal suspensão foi agitada a 80 rotações por minuto (rpm) por cinco minutos e recebeu o estabilizante hidróxido de potássio (KOH 10%) e as dispersões vulcanizadora (enxofre), aceleradora (dietilditiocarbamato de zinco, ZDEC) e ativadora (óxido de zinco), água deionizada e emulsificante óleo/água (O/A) não-iônico, líquido à base de lauril-glucosídeo e poliglicerol-2-Dipoliidroxiestearato e glicerina, aguardando 5 minutos entre as adições.

Após as adições, o béquer foi levado a um banho-maria para que o composto de Látex permanecesse a

60°C. Após atingir essa temperatura, a cada trinta minutos, foram retirados 10 mL do composto de Látex e adicionados 10 mL de clorofórmio, agitando-se com bastão de vidro até que a massa se desprendesse das paredes do béquer. O coágulo foi deixado em repouso por cerca de 3 minutos e, com as pontas dos dedos, esticado até o rompimento. Neste momento, seu nível de maturação foi numericamente avaliado pelas características da massa e de seu rompimento

Quando o composto alcançou o nível de maturação adequado (nível 4), encerrou-se o aquecimento e foi acrescentada água deionizada para finalizar a preparação do composto. Um molde foi mergulhado numa solução coagulante constituída de etanol 98° e nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5% e logo depois foi levado a uma estufa a 110 °C para secar durante 20 minutos. O molde foi, então, retirado da estufa e desmoldado. O filme de látex pré-vulcanizado foi estirado para avaliar a presença de deformação ou furos.

Foram produzidos cinco compostos de látex com este mesmo procedimento e de cada composto foram obtidos cinco filmes por imersão.

Maturação

A um béquer de 2000 mL adicionou-se 1000 mL de Látex natural (extraído de *Hevea brasiliensis* da região amazônica) centrifugado a 60% (suspensão de poliisopreno, em água com laurato de potássio e amônia). Tal suspensão foi agitada a 80 rotações por minuto (rpm) por cinco minutos e recebeu o estabilizante hidróxido de potássio (KOH 10%) e as dispersões vulcanizadora (enxofre), aceleradora (dietilditiocarbamato de zinco, ZDEC) e ativadora (óxido de zinco), água deionizada e emulsificante óleo/água (O/A) não-iônico, líquido à base de lauril-glucosídeo e poliglicerol-2-Dipoliidroxiestearato e glicerina, aguardando 5 minutos entre as adições.

Após as adições, o béquer foi mantido sob agitação a temperatura ambiente e, a cada trinta minutos, foram retirados 10 mL do composto de Látex e adicionados 10 mL de clorofórmio, agitando-se com bastão de vidro até que a massa se desprendesse das paredes do béquer. O coágulo foi deixado em repouso por cerca de 3 minutos e, com as pontas dos dedos, esticado até o rompimento. Neste momento, seu nível de maturação foi numericamente avaliado pelas características da massa e de seu rompimento

Quando o composto alcançou o nível de maturação adequado (pelo menos 3), encerrou-se o aquecimento e foi acrescentada água deionizada para finalizar a preparação do composto. Um molde foi mergulhado numa solução coagulante constituída de etanol 98° e nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5% e logo depois foi levado a uma estufa a 110 °C para secar

durante 20 minutos. O molde foi, então, retirado da estufa e desmoldado. O filme de látex pré-vulcanizado foi estirado para avaliar a presença de deformação ou furos.

De cada um dos cinco compostos pré-vulcanizados e maturados foram feitos cinco filmes por imersão, totalizando 50 filmes. Os compostos maturados foram acrescidos de água após atingirem o nível 3 de maturação e, após 10 horas, sua formulação foi finalizada neste nível. Os compostos pré-vulcanizados foram finalizados com nível 4 de maturação, quando se observou que a massa estava completamente maturada (2 horas).

Os filmes obtidos foram estirados para verificação de deformação e presença de furos (Tabela 2). Para análise das formulações foi determinada a média aritmética de furos e de deformação de cada amostra. Esse critério foi utilizado, também, para calcular a média tanto dos furos quanto da deformação.

Resultados e discussões

O intervalo de trinta minutos entre as análises do nível de maturação foi escolhido com base na experiência prática dos autores, que demonstraram que no processo de pré-vulcanização o nível de maturação é atingido em poucas horas. Desta forma, este intervalo permitiu melhor visualização da evolução da maturação. A Tabela 1 mostra os resultados desse estudo:

Tabela 1. Progressão da maturação de cada composto maturado e pré-vulcanizado.

Tempo (min.)	Nível de maturação									
	Maturado					Pré-vulcanizado				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
30	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
60	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1
90	1	1	1	1	1	3	3	3	3	2
120	1	1	1	1	1	4	4	4	4	3
150	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-
180	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-
210	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-
240	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-
270	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-
300	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-
330	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-
360	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-
390	1	2	1	1	1	-	-	-	-	-
420	2	2	1	2	2	-	-	-	-	-
450	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-
480	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-
510	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-
540	2	2	2	2	3	-	-	-	-	-
570	2	2	2	2	3	-	-	-	-	-
600	3	3	3	3	3	-	-	-	-	-
630	3	3	3	3	3	-	-	-	-	-

Fonte. Arquivo pessoal

Para utilização no processo produtivo em escala industrial, o ideal é que o composto apresente uma consistência firme (atingida a partir do nível 2 de maturação), já que o nível 1 se rompe logo após o estiramento. Este nível, como pode ser verificado na Tabela 1, foi atingido em 420 minutos (7 horas). Já o composto pré-vulcanizado atingiu o nível 3 de maturação em apenas 90 minutos. Presume-se, então, que o aquecimento catalisou as reações envolvidas neste processo. A Figura 2 mostra os níveis de maturação que podem ser avaliados pelo teste com clorofórmio e que são numericamente representados na Tabela 1.

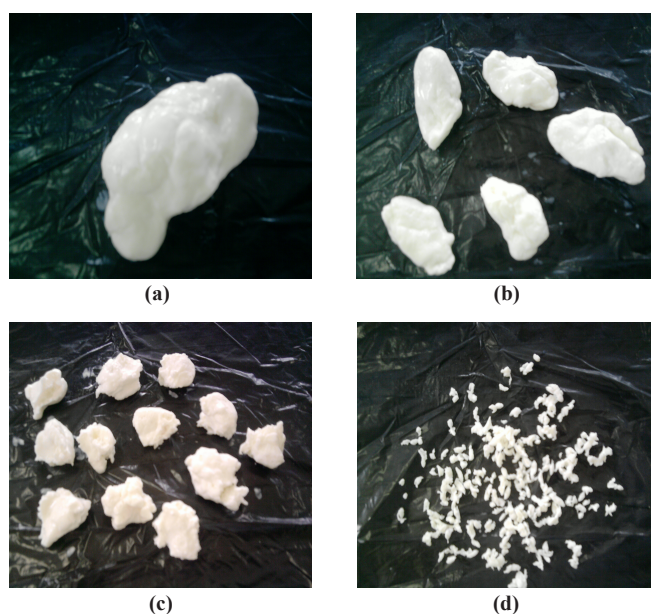


Figura 2. Níveis do teste de clorofórmio. (a) Nível 1: Não maturada (massa grudenta que se rompe após longo estiramento), (b) Nível 2: Levemente maturada (massa firme que se rompe após 1 cm de estiramento), (c) Nível 3: Moderadamente maturada (massa ressecada que se rompe logo após estiramento) e (d) Nível 4: Totalmente maturada (massa ressecada esfarelante).

Fonte: Arquivo pessoal

O experimento mostrou que os compostos vulcanizados assim como os maturados apresentaram uma baixa percentagem de furos e deformações (Tabela 2), sendo neste aspecto de similar rendimento. Os furos e as deformações podem ser causados por vários pontos críticos dentro do processo produtivo por imersão, tais como variações nas concentrações e nas temperaturas das soluções coagulantes e lubrificantes, temperaturas de estufas por onde passam os moldes, assim como a velocidade do ciclo. No caso dos filmes obtidos neste trabalho, a presença de furos pode ter sido causada pela variação da concentração da solução coagulante na qual foi mergulhado o molde.

Adicionalmente, a temperatura de secagem do molde após imersão também pode ter interferido no aparecimento de furos, assim como na deformação, pois o calor é sabidamente um agente catalisador que acelera as interações entre os reagentes.

Tabela 2. Verificação de furos e deformações.

Composto	Média		Média geral		
	Deformação	Furos	Deformação	Furos	
Pré-vulcanizado	1	0,2	0,2	0,016	0,07
	2	0	0,4		
	3	0	0,2		
	4	0,2	0,2		
	5	0	0,4		
Maturado	1	0	0,4	0,008	0,075
	2	0,2	0,4		
	3	0	0,2		
	4	0	0		
	5	0	0,5		

Fonte. Arquivo pessoal

Como pode ser visto na Tabela 3, os processos de maturação e de pré-vulcanização empregados neste trabalho apresentaram diferentes características:

Tabela 3. Características dos processos de maturação e de pré-vulcanização observadas no presente trabalho.

Compostos em processo de maturação	Compostos em processo de pré-vulcanização
Maturação demorada, levando de 7 a 9 horas.	Maturação rápida, cerca de uma hora e meia.
Leva cerca de 7 horas para atingir o nível 2.	Leva em torno de uma hora e meia para atingir nível 2.
Permanece cerca de duas horas e meia em nível 2.	Após atingir nível 2, alcança nível 4 em no máximo 50 minutos.
Temperatura ambiente	Necessita de fonte de calor.
Os produtos obtidos por imersão devem passar por secagem.	Os produtos obtidos por imersão devem passar por secagem.
Solução coagulante com concentração adequada.	Solução coagulante com concentração adequada.
Os produtos passam por pós-vulcanização.	Os produtos não passam por outra vulcanização.

Fonte. Arquivo pessoal

Como o tempo costuma ser um ponto crítico na produção em escala industrial, o processo de pré-vulcanização apresenta vantagens por demandar poucas horas, apesar do maior gasto energético relacionado ao aquecimento da formulação. Neste experimento, utilizou-se um banho-maria para as avaliações de bancada. Em escala industrial, o aquecimento pode ser feito com água quente ou vapor oriundo de queimadores ou caldeira, dependendo da indústria. A pré-vulcanização também apresentou a vantagem de, uma vez atingido o nível 2 de maturação, atingir rapidamente o nível 4

(em torno de 40 minutos). Sendo assim, a temperatura e o tempo de aquecimento revelaram-se fatores cruciais para que não ocorram modificações na qualidade do produto final.

Os compostos que passaram pelo processo de maturação demandaram de 7 a 9 horas até atingirem a maturação ideal. Apesar do maior tempo empregado, o gasto energético foi menor, pois os compostos foram obtidos a temperatura ambiente.

Conclusões

Neste trabalho, pode-se concluir que a qualidade do filme de látex natural pré-vulcanizado é similar ao maturado quando se utilizam as variáveis furos e deformações para comparação. Entretanto, quando se relaciona apenas o tempo gasto na evolução da maturação, o composto pré-vulcanizado tem grande vantagem sobre o maturado, pois gasta em média 1,5 h enquanto o composto maturado demanda 7 h.

Referências

- Mirica, C. de P. & Rocha E. C. da (1992). Curso básico em tecnologia de elastômeros. V. 5, Brasília, DF.
- Raymond, B. & Seymour. C. E. C. (1987). Jr *Polymer Chemistry an Introduction*, 2 ed. New York. Mac-Graw Hill.
- Thomas, E. (1990). Effect of Non-Rubber Solids and Stabilizing Agents on Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation of natural rubber latex: Proceedings of the international symposium on held in Tokyo and Takasaki. July 26-28, 1989*. Tokyo, p. 178-88.
- Waterman, R. R., Maesear, R. F. & Miller, E. E. (1972). *Materials and Processes for Latex Compounding*. R.T. Vanderbilt Company, Inc. New York.
- Yoon, F. K. & Chuah, P. G. (1988). *Notes on NR Examination Glove Manufacture*. Rubber Research Institute of Malaysia. p. 1-38.