



# **FLEXLAB**

***AFLORAMENTO,  
CAUSAS E  
POSSÍVEIS SOLUÇÕES***

## AFLORAMENTO

De acordo com a ASTM D-1566, afloramento é um material líquido ou sólido que migra para a superfície da borracha, mudando sua aparência. Conforme será discutido mais em frente, alguns afloramentos são desejáveis, mas, na maioria dos casos, o termo é usado para descrever o aparecimento de um afloramento indesejável. Frequentemente estamos sendo consultados para identificar esse afloramento nos artefatos dos nossos clientes e a sugerir os meios e maneiras para sua eliminação. Portanto, é propósito deste boletim descrever os afloramentos mais comuns, suas origens e métodos usuais para tratar esse problema. Também se inclui uma nota sobre o fenômeno conhecido como “frosting” (apacamento) que é frequentemente confundido com o afloramento, porém não é afloramento.

Os afloramentos comuns e suas fontes estão listados na tabela I.

Tabela I: Afloramentos e suas origens

AFLORAMENTO	ORIGEM
Enxofre	Enxofre
Ditiocarbamatos	Tiurams e ditiocarbamatos
Estearato de zinco	Óxido de zinco + ácido esteárico e estearato de zinco
Ftalamida	Ciclohexiltioftalamida
Ácidos aromáticos	Anidrido ftálico, ácido salicílico etc.
Cera	Cera
Diaril-p-fenilenodiamina	DPPD, DTPD
Outros PPD's	6PPD, 77PD
Resinas e óleos	Resinas e óleos

## ENXOFRE

Afloramento de enxofre ocorre mais freqüentemente, em compostos não vulcanizados (cru). O afloramento é aparentemente  $S_8$  e aparece com coloração branca ou cinza mais do que amarela. Pode ser reincorporado na borracha mediante simples trabalho mecânico no misturador, porém, tornará a aparecer se o composto for armazenado outra vez antes do seu uso. A complexidade em prognosticar se é um afloramento de enxofre é mostrada abaixo.

Tabela II: Solubilidade do Enxofre vs. Temperatura

Solubilidade do Enxofre vs. Temperatura			
Temperatura, C°	Solubilidade do enxofre grs. por 100 grs. de polímero		
	NR	SBR	NBR
10	0.8	0.5	0.2
30	1.5	1.0	0.3
50	3.0	3.0	0.6
70	4.0	4.5	1.0
90	7.0	8.0	2.0

Esses dados mostram que a solubilidade do enxofre varia tanto com a composição do produto como com a temperatura. Os afloramentos parecem ocorrer toda vez que são empregadas concentrações em excesso de sua solubilidade.

Há dois métodos comuns de prevenir o afloramento de enxofre. Em muitos casos o uso do enxofre insolúvel (um polímero linear do enxofre) em lugar do enxofre convencional (enxofre rômico  $S_8$ ) soluciona o problema já que sua forma linear é muito mais insolúvel e mais fixa na matriz-borracha. Infelizmente, as temperaturas de processamento não devem exceder 100°C (212°F), pois este reverte a sua forma rômica acima desta temperatura. O enxofre tratado com carbonato de magnésio, do

tipo “Spider” é usado normalmente com borracha nitrílica para obter-se uma boa dispersão.

## **DITIOCARBAMATOS**

Os ditiocarbamatos (ZDMC) podem aparecer como afloramento branco cristalino em compostos acelerados junto com tiurams como o TMTD, por exemplo.

É muito difícil prever quando pode ocorrer tal afloramento porque certos casos até 2,5 phr de tiuram foram usados com sucesso, sendo que em outros casos, somente 0,5 phr do mesmo acelerador foi suficiente para ocasionar o afloramento. Quando isto ocorre, é prática comum trocar seja o tiuram ou o ditiocarbamato por dois ou mais aceleradores que tenham diferentes tamanhos de grupos alquílicos. Dessa maneira, 1 phr de ZDMC pode ser substituído por 0,5 phr de dibutilditiocarbamato de zinco (ZDBC).

## **ESTEARATO DE ZINCO**

O estearato de zinco é produto da reação entre o óxido de zinco e o ácido esteárico, sendo adicionado algumas vezes, diretamente ao composto. Quando se excede a solubilidade do estearato de zinco na formulação, este aflora à superfície formando uma película incolor e de aspecto oleoso. Geralmente, a solução é reduzir a quantidade de ácido esteárico na fórmula.

## **FTALAMIDA**

A ftalamida é um produto da reação normal da ciclohexiltioftalamida (Santogard® PVI), inibidor de pré-vulcanização (CTP). O afloramento desse produto ocorre quando é usada uma quantidade em excesso da sua solubilidade. A quantidade adequada depende da formulação, porém quase sempre ocorre afloramento quando se usa mais de 0,5 phr. Este afloramento é inconfundivelmente branco cristalino.

Para reduzir esse afloramento, obviamente devemos reduzir a quantidade usada. Na maioria dos casos isto pode ser feito sem maiores problemas de processamento. Finalmente, esse afloramento pode ser eliminado do produto acabado com um jarro de água morna.

## **ÁCIDOS AROMÁTICOS**

O uso em demasia de retardadores ácidos também resulta em afloramentos cristalinos do composto ácido. A solução preferida seria recorrer a ciclohexiltioftalamida (Santogard® PVI).

Diminuir a concentração do retardador pode ser também uma solução, porém pode causar problemas de processamento.

## **CERAS**

As ceras são adicionadas à borracha porque elas formam um afloramento amorfo ou película na superfície do artefato para proteção estática contra o ataque do ozônio. Infelizmente, a flexão da borracha rompe a película permitindo o ataque do ozônio através da rachadura. Geralmente, a cera se dissolve na borracha depois de simples

aquecimento, permitindo desta maneira a formação de uma nova película. Assim, as cerras podem oferecer proteção estática pelo resto de vida útil do artefato.

## **PARA-FENILENODIAMINAS**

Em geral, as para-fenilenodiaminas (PPD's) apresentam solubilidade variada na borracha, mas algumas aflorarão a concentração de 0,5 – 1,0 phr e acima. Esses afloramentos, normalmente não detectados, proporcionam excelente proteção contra o ataque do ozônio. Em alguns casos são observados porque formam uma superfície iridescente (que reflete cores do arco-íris), porém isto não é convincente, visto que o afloramento de óleos apresenta também a mesma característica.

Os PPD's diaril (DPPD e DTPD) podem formar um afloramento cristalino acinzentado a altas concentrações. Os afloramentos cristalinos dão aparência feia ao produto e têm valor duvidoso contra o ataque do ozônio.

## **RESINAS E ÓLEOS**

Também são causadores de afloramento óleos derivados do petróleo, plastificantes do tipo éster e várias resinas. Com exceção das resinas, esses afloramentos são todos oleosos difíceis de identificar.

## **OPACAMENTO**

Esta irregularidade superficial parece afloramento, porém se diferencia na medida em que é devido ao ataque do ozônio e não devido à migração de um produto químico para a superfície. Seu comportamento também é diferente do afloramento convencional,

pois não é eliminado por simples enxágüe com água ou solventes ou mesmo por aquecimento do artefato.

Este fenômeno é o resultado da formação de produtos secundários chamados “ozonidos” como consequência da reação entre o ozônio e borracha e posterior decomposição de tais ozonidos. Se o artefato está sob estiramento da borracha ocorrerá o “frosting”. Este ocorre, geralmente, em produtos vulcanizados com ar quente e é agravado pela alta umidade e luz U.V.

Talvez a melhor solução para esse problema seja usar 0,5 – 1,0 phr de antioxidante tipo trimetilquinolina (TMQ).