
MECANISMO DE SECAGEM DAS PLACAS DE BORRACHA OBTIDAS DO LÁTEX RADIOVULCANIZADO COM RAIOS GAMA

Hugo Chirinos*

Resumo

No processo alternativo de vulcanização do látex de borracha natural por radiação ionizante, o látex é irradiado com raios gama em temperatura ambiente e apresenta um ótimo grau de vulcanização. A reticulação das moléculas de borracha ocorre dentro das partículas sem mudar o estado líquido, e o látex é utilizado diretamente para a fabricação de artigos de borracha pelo método de imersão. Assim, durante a fabricação dos artefatos de borracha com látex radiovulcanizado, basta remover o excesso de água. Assim, o objetivo do presente trabalho é estudar o mecanismo de secagem da borracha obtida do látex radiovulcanizado com raios gama.

Palavras-chave: Reticulação, borracha natural, raios gama.

Abstract

The radiation vulcanization natural rubber latex process using gama rays and room temperature showing optimal vulcanization grade. The crosslinking of rubber macromolecules occur in the rubber particles without change liquid state. The irradiated latex can be use immediately after the gamma irradiation so remove the exceed water in the rubber is necessary to manufacture rubber goods. In this study

* Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Ipen) do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) da Universidade de São Paulo (USP). *E-mails:* hdccoll@ipen.br ou hdccoll@terra.com.br

shows the dry mechanism of rubber from radiation vulcanization use gamma rays of natural rubber latex.

Keywords: Crosslinking, natural rubber, gamma rays.

1 INTRODUÇÃO

No processo alternativo de vulcanização do látex por radiação ionizante, o látex, depois de irradiado em temperatura ambiente, está já vulcanizado (MAKUUCHI, 1990). Uma característica importante desse processo é que o látex, após a vulcanização, não muda sua condição de estado líquido e é utilizado diretamente para a fabricação de artefatos pelo método de imersão. Com base nisso, sugere-se então secar os artefatos de borracha fabricados pelo método de imersão com coagulante. Para determinar o tempo de secagem, é necessário efetuar os ensaios de velocidade de secagem da borracha coagulada sobre a superfície do molde (KEYY, 1972). Esses ensaios se realizam em condições constantes de secagem: as condições do ar, utilizado como meio de secagem, como a temperatura, umidade e velocidade, permaneceram constantes em função do tempo e variaram muito pouco na entrada e saída da estufa onde vão ser realizados os ensaios. A intervalos regulares de tempo, determina-se por pesagem a umidade da borracha: com base nos dados umidade-tempo, deduz-se a curva de velocidade de secagem do material. Para que os dados obtidos tenham uma boa validade, é necessário ter em conta uma série de cuidados encaminhados a lograr uma maior semelhança com as condições em escala industrial. Os cuidados mais importantes são os seguintes:

- Na secagem, o sistema de suporte deve ser o mesmo que o utilizado na indústria.
- Manter a mesma relação entre superfície exterior exposta e superfície não exposta à secagem.
- Manter as mesmas condições de fornecimento de calor.
- É conveniente fazer ensaios com amostras de diferentes espessuras.

Em muitos ensaios de secagem, podem ser identificados dois períodos importantes: velocidade constante e velocidade de secagem decrescente. Neste último período, em que a velocidade de secagem decresce, ela pode variar linearmente com a umidade do material (KEYY, 1972).

Durante a secagem, é necessário distinguir tanto a umidade que existe sobre a superfície do material quanto a umidade do interior dela. Quando a umidade total é suficientemente grande, a evaporação da água transcorre sobre a superfície totalmente molhada, o líquido renova-se continuamente por difusão rápida desde o interior até a superfície. Tem-se, assim, um período em que a velocidade de secagem é constante, até um ponto onde ocorre uma significativa queda. Diz-se, então, que a velocidade de secagem atingiu o seu ponto crítico. A partir desse momento, a velocidade de secagem

decrece até atingir praticamente o valor zero, isto é, quando a umidade livre é nula, ou seja, quando as umidades, tanto do material quanto do ar, atingem o equilíbrio. Então, a velocidade de secagem atingiu o ponto de equilíbrio que corresponde à umidade de equilíbrio (X^*) com o meio.

Em relação a esse ponto crítico, que corresponde também à umidade crítica (X_c) do material, pode-se explicar o mecanismo de secagem, em função de dois períodos: antecrítico e pós-crítico. No período antecrítico, a velocidade é constante e permanecerá assim se a temperatura na superfície do material for mantida constante e próxima do bulbo úmido do ar. Isso ocorrerá se o material não receber calor por outros meios. A literatura (PERRY, 1982; TRYBAL, 1978) mostra os resultados dos estudos de secagem realizados em condições constantes, para diversos materiais, no período antecrítico (Tabela 1). Pode-se observar que existe pouca diferença entre os valores de velocidade no período antecrítico para esses materiais e a velocidade de evaporação da água sobre uma superfície livre, que é de 2,7 kg/h.m².

Quando a umidade média do material é inferior a X_c , o mecanismo de difusão interna não consegue suprir líquido suficiente para a superfície. Portanto, a velocidade de evaporação diminui, e aparecem zonas secas sobre a superfície do material, cada vez em maior proporção. Transcorre então o primeiro período pós-crítico. Como não está saturada a superfície do material, a temperatura aumenta e tende a aproximar-se da temperatura do bulbo seco do ar. Esse primeiro período pós-crítico pode variar linearmente com a umidade do material, o que dependerá das condições de secagem. Termina quando a superfície do sólido fica livre de líquido.

TABELA 1

Velocidades de evaporação da água sobre diversos materiais a condições constantes (PERRY, 1982; TRYBAL, 1978)

Materiais	w (kg/h.m ²)
Água	2,7
Pigmento branco	2,1
Limilhas de latão	2,4
Areia fina	2,0-2,4
Argilas	2,3-2,7

Fonte: Elaborada pelos autores.

Durante o segundo período pós-crítico, a velocidade de secagem continua diminuindo. Em alguns casos, a evaporação ocorre em planos inferiores que se afastam da superfície do sólido à medida que acontece a secagem. Nesse período, ocorre o transporte do líquido do interior do material para o plano de evaporação. Em seguida, ocorre a difusão do vapor desse plano para a superfície do material e, por último, para

o ar. Em outros casos, a evaporação ocorre somente na superfície do material, e o líquido se transporta do interior pelos mecanismos de difusão normal, difusão capilar ou outros mecanismos mais complexos.

A determinação de X_c define a existência desses dois períodos, antecrítico e pós-crítico. É característica de um determinado material variar com as condições de secagem e também com a espessura do material. A condição de secagem aumenta ligeiramente com a temperatura, com a velocidade do ar e também em maior ou menor proporção com a espessura do material.

A intervalos regulares de tempo, determina-se por pesagem a umidade do material. Com base nos dados umidade-tempo, obtém-se a velocidade de secagem que é a perda de umidade (ΔX) na unidade de tempo ($\Delta \theta$), mais exatamente pelo quociente diferencial ($dX/d\theta$). Define-se quantitativamente a velocidade de secagem como sendo a unidade de área de superfície de secagem, que é expressa assim (PERRY, 1982; TRYBAL, 1978):

$$w = \frac{S}{A} \left(- \frac{dX}{dq} \right) \quad (1)$$

onde w é a velocidade de secagem, kg/h.m^2 ; S , o peso do sólido seco, kg ; A , a área de superfície exposta, m^2 . Estas duas últimas grandezas permanecem constantes durante o ensaio de secagem.

A duração da secagem (θ) pode ser deduzida facilmente a partir da velocidade de secagem. Separando as variáveis da equação e integrando entre as umidades inicial (X_1) e final (X_2), tem-se:

$$\theta = \frac{S}{A} \int_{X_2}^{X_1} dX/w \quad (2)$$

Para calcular a integral da equação 2, devem-se considerar o período antecrítico e os dois períodos pós-críticos. No período antecrítico, se w é constante, a equação 2 transforma-se em:

$$\theta = S (X_1 - X_2) / Aw_c \quad (3)$$

onde w_c representa a velocidade de secagem nesse período, kg/h.m^2 .

Porém, no período pós-crítico, para muitos casos de secagem, não se conhece a relação analítica simples entre w e X . A integração da equação 2 pode ser feita, então, pelo método gráfico. Quando a velocidade de secagem varia linearmente com a umidade, é possível encontrar uma relação aproximada entre w e X . Assim, a integração da equação 2 nos leva a esta outra equação:

$$\theta = \frac{S (X_1 - X_2)}{A (W_1 - W_2)} \ln \frac{W_1}{W_2} = S (X_1 - X_2) / Aw_m \quad (4)$$

onde W_1 representa a velocidade de secagem para a umidade inicial X_1 ; W_2 , a velocidade de secagem para a umidade final X_2 ; e w_m é a média logarítmica das duas velocidades.

A velocidade de secagem durante o período antecrítico pode ser avaliada em função das condições de difusão e transmissão de calor na camada limite do ar. Admite-se que, nesse período, a superfície do sólido está inteiramente recoberta por uma camada de líquido. Então, a evaporação depende somente da velocidade de difusão do vapor ou da intensidade da transferência de calor através da camada limite do ar.

Durante o primeiro período pós-crítico, a velocidade de secagem está regida pela evaporação da água sobre uma parte da superfície útil total. Essa fração diminui à medida que acontece a secagem, em concordância com o mecanismo padrão de difusão do líquido até a superfície. De qualquer forma, como já visto, pode-se assumir que a velocidade de secagem varia linearmente com a umidade durante esse período.

Durante o segundo período pós-crítico, a superfície está totalmente seca, de modo que a velocidade de secagem somente pode ser avaliada em função do processo de transporte da umidade, do interior do material até a superfície. Esse processo pode efetuar-se por diferentes mecanismos: difusão, fluxo capilar, fluxo devido a contrações etc. (PERRY, 1982; TRYBAL, 1978).

O mecanismo de difusão do líquido é o responsável pelo transporte da umidade através dos materiais de estrutura contínua, como sabão, cola, gelatina, argila, madeira etc. As equações de difusão de líquidos através dos materiais de estrutura homogênea são análogas às de transmissão de calor com fluxo variável.

A difusão capilar ocorre em materiais de estrutura granular e porosa. O líquido desloca-se através dos interstícios em virtude de forças capilares, relacionadas com a tensão superficial. O fluxo capilar pode ser determinado quando se conhecem a forma e as dimensões do capilar.

Em alguns casos, ocorre o mecanismo de difusão do vapor. A umidade evapora em um plano inferior e difunde através dos interstícios. Particularmente ocorre quando o material é aquecido indiretamente, de modo que a superfície que recebe o calor está afastada daquela em que ocorre a evaporação.

Muitos dos materiais submetidos à secagem sofrem uma contração superficial quando são secos, e, por isso, seus poros tendem a fechar. Essa contração, que em alguns casos impede a saída do líquido, pode provocar uma outra forma de expulsão do líquido para a superfície. As leis de transporte da umidade por esse mecanismo são desconhecidas.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os ensaios de secagem (KEYY, 1972) foram realizados sob um filme de borracha coagulado, depositado sobre uma lâmina de vidro (20 x 4,5 x 0,2 cm), obtido pelo método de imersão com coagulante. Foi utilizado látex de borracha natural de grau comercial, irradiado com raios gama de uma fonte de cobalto-60, em temperatura ambiente com uma dose de irradiação de 10 kGy.

Foram estudadas duas condições de secagem: por convecção livre e por convecção forçada. Nas duas condições, utilizou-se uma estufa com circulação interna de ar e calibrada com termopares. Nos dois processos, as condições de aquecimento foram as seguintes:

- A temperatura do ar atmosférico foi de $50 \pm 2\text{C}^\circ$.
- A umidade relativa média do ar foi de 75,9%, medida com um hidrômetro calibrado mediante o diagrama psicrométrico da cidade de São Paulo.

Na convecção forçada, em que se pretende estudar a influência da velocidade do ar, a circulação interna do ar foi acionada na velocidade máxima, sendo esta desconhecida.

A superfície total exposta para secagem foi de 180 cm². Antes de cada ensaio, a estufa foi previamente temperada em temperatura de 50 °C durante 1 h. A temperatura manteve-se constante durante todo o ensaio, controlada com termopares e um registrador de leitura digital acoplado na estufa. Os intervalos de tempo foram controlados com um cronômetro, e cada ensaio foi dividido em 14 intervalos, como mostram as tabelas 2 e 3, num total de 144 minutos para a convecção livre e 104 minutos para a convecção forçada.

Os ensaios de secagem terminam quando se alcança a umidade de equilíbrio (X^*). Foram medidas as espessuras dos filmes com um micrômetro (0,001 x 2 mm).

O ensaio por convecção livre foi realizado com o motor do ventilador da estufa desligado. O filme de borracha registrou um peso de 2,237 g, e a espessura média foi de $0,235 \pm 0,034$ mm. Na convecção forçada, o filme de borracha registrou um peso de 2,071 g, e a espessura média foi de $0,201 \pm 0,02$ mm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A velocidade de secagem da borracha ou a taxa de evaporação da água em função do tempo foi determinada através dos ensaios de secagem do filme (KEYY, 1972), que

consistem em registrar o peso do filme em intervalos regulares de tempo, até peso constante. A perda da umidade é determinada pela diferença entre os pesos do filme em cada intervalo de tempo. No ensaio de secagem do filme de borracha por convecção livre, o peso do filme seco foi de 2,2372 g, e a sua espessura média foi de $0,235 \pm 0,034$ mm. Na convecção forçada, o peso do filme seco foi de 2,071 g, e a sua espessura média foi de $0,201 \pm 0,020$ mm.

Para determinar a umidade que corresponde a cada ponto experimental, diminuiu-se o peso da borracha úmida do peso da borracha seca, e dividiu-se essa diferença pelo peso da borracha seca. Os resultados mostrados na terceira coluna das tabelas 2 e 3 correspondem aos dois tipos de convecção. As curvas de umidade-tempo do filme de borracha coagulada, para cada tipo de convecção (Gráfico 1), mostram que a umidade decresce, inicialmente, de forma constante até atingir o valor constante da X^* . Na convecção livre $X^* = 0,0021$, e na convecção forçada $X^* = 0,0015$.

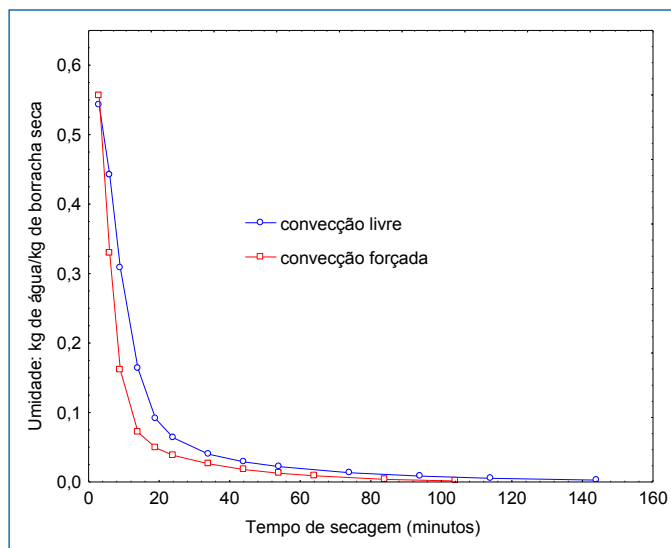


Gráfico 1 Curvas de umidade-tempo para o filme de borracha.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Por diferenciação tabular das colunas 1 e 3 das tabelas 2 e 3, obtém-se o Gráfico 2, cujos valores são apresentados nas colunas 5 e 6 das mesmas tabelas. Nesse gráfico, são mostradas as curvas da taxa de evaporação da umidade da borracha (w ou $dx/d\theta$), em função da umidade ainda presente no material. Observam-se vários intervalos semelhantes para ambos os tipos de convecção, onde o comportamento de secagem é diferente. O primeiro intervalo AB, que poderia não existir, corresponde ao período de

indução, em que o mecanismo de secagem ainda não é estável. No segundo intervalo BC, em que a velocidade de secagem é considerada constante, quando a umidade atinge X_c (ponto C), ocorre uma queda acentuada até valores praticamente 0. A umidade livre é nula porque a umidade da borracha atinge o equilíbrio com a umidade do ar.

3.1 Período antecrítico

Observa-se também que X_c é praticamente igual para os dois ensaios de secagem 0,161, mostrando que a velocidade do ar não influencia a X_c da borracha. Como a espessura do filme influencia a X_c , foi necessário fabricar os filmes de tal maneira que a diferença de espessura fosse mínima. O valor obtido foi de 0,034 mm.

TABELA 2

Dados de umidade-tempo para convecção livre

Tempo, (θ) (minutos)	Peso (g)	Umidade (X)	-dx	d θ	(-dx/d θ) minutos ⁻¹
0	3,7395	0,6715	---	---	---
3	3,4515	0,5428	0,1287	3	0,042900
6	3,1815	0,4421	0,1007	3	0,040200
9	2,9270	0,3083	0,1338	3	0,037900
14	2,6032	0,1636	0,1447	5	0,028900
19	2,4413	0,0912	0,0724	5	0,014500
24	2,3797	0,0637	0,0270	5	0,005500
34	2,3266	0,0400	0,0237	10	0,002400
44	2,3021	0,0290	0,0110	10	0,001100
54	2,2866	0,0221	0,0069	10	0,000700
74	2,2670	0,0133	0,0088	20	0,000400
94	2,2561	0,0085	0,0048	20	0,000200
114	2,2491	0,0053	0,0032	20	0,000160
144	2,2433	0,0027	0,0026	30	0,000087

Fonte: Elaborada pelos autores.

O período antecrítico para ambas as convecções é considerado o intervalo BC, onde a taxa de evaporação (dx/d θ), dada em minutos⁻¹, não é constante com a umidade, porque há pouca umidade superficial. Entretanto, essa variação se aproxima da linearidade. Para a convecção forçada, essa variação obedece à seguinte equação de correlação:

$$dx/d\theta = 0,04305 + 0,0906 X \tag{5}$$

Para a convecção livre, a variação é menos acentuada e obedece à seguinte equação de correlação:

$$dx/d\theta = 0,03124 + 0,0211 X \tag{6}$$

Substituindo o valor de X_c nas equações 5 e 6, calcula-se o valor da taxa de secagem para X_c . Na convecção forçada, a taxa de evaporação de $0,0576 \text{ minutos}^{-1}$ é maior que na convecção livre, cujo valor é de $0,0346 \text{ minutos}^{-1}$. A duração dos períodos de secagem antecríticos, deduzida por interpolação das tabelas 2 e 3, é de 9,01 minutos para a convecção forçada, e de 14,18 minutos para a convecção livre.

TABELA 3

Dados de umidade-tempo para convecção forçada

Tempo, (θ) (minutos)	Peso (g)	Umidade (X)	-dx	d θ	(-dx/d θ) minutos-1
0	3,7967	0,8333	--	--	--
3	3,2231	0,5563	0,2770	3	0,09230
6	2,7531	0,3294	0,2269	3	0,07560
9	2,4048	0,1612	0,1682	3	0,05610
14	2,2196	0,0718	0,1434	5	0,01790
19	2,1730	0,0493	0,0225	5	0,00450
24	2,1506	0,0384	0,0109	5	0,00220
34	2,1252	0,0262	0,0122	10	0,00120
44	2,1083	0,0180	0,0082	10	0,00080
54	2,0970	0,0126	0,0054	10	0,00050
64	2,0894	0,0089	0,0037	10	0,00040
84	2,0788	0,0038	0,0051	20	0,00030
104	2,0741	0,0015	0,0023	20	0,00010

Fonte: Elaborada pelos autores.

A velocidade de secagem no ponto crítico pode ser calculada a partir desses valores, para cada tipo de convecção, através da equação 5.

Na convecção forçada, $S/A = 2,071/180 = 0,0115 \text{ g/cm}^2$ e $w_c = 0,0576 \times 0,0115 = 0,000662 \text{ g/(minuto.cm}^2)$ ou $0,397 \text{ kg/(h.m}^2)$. Na convecção livre, $S/A = 2,237/180 = 0,0124 \text{ g/cm}^2$ e $w_c = 0,0346 \times 0,0124 = 0,000429 \text{ g/(minutos.cm}^2)$ ou $0,257 \text{ kg/(h.m}^2)$.

Os ensaios de secagem em condições constantes são muito importantes porque, a partir deles, obtêm-se representações gráficas, como as dos gráficos 1 e 2, que dão uma ideia aproximada do mecanismo de secagem da borracha. Auxiliam também no conhecimento dos valores das constantes de secagem no período antecrítico, com boa precisão, como a velocidade antecrítica de secagem e X_c da borracha nas condições experimentais. Também é possível correlacionar esses valores com os de diferentes condições. Podem mudar-se a temperatura de secagem, a umidade do meio de secagem e a velocidade do ar, além das espessuras dos artefatos. Convém lembrar que a X_c está associada com a espessura da borracha.

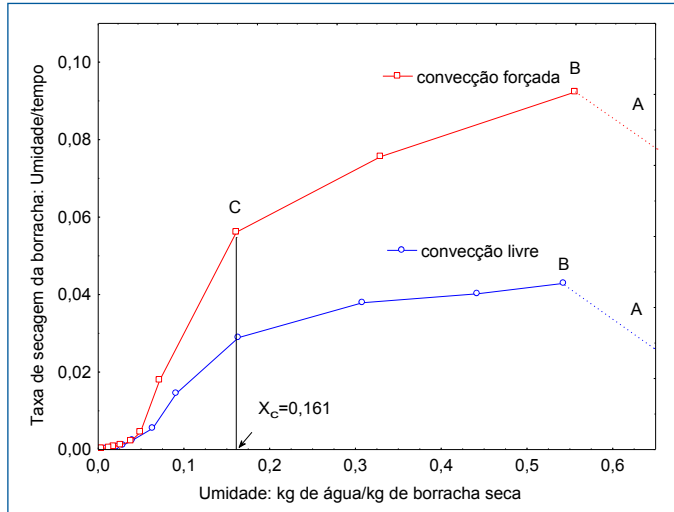


Gráfico 2 Taxa de evaporação da umidade da borracha.

Fonte: Elaborado pelos autores.

3.2 Período pós-crítico

As curvas do Gráfico 2 não são apropriadas para determinar as leis de secagem do período pós-crítico. É melhor representar o logaritmo da umidade em função do tempo (Gráfico 3). Dessa forma, é possível conhecer o mecanismo de secagem, como também relacionar facilmente os resultados experimentais e dimensioná-los para as condições de secagem industrial.

No primeiro período de secagem pós-crítico, a linha que une os pontos experimentais é aproximadamente reta para ambos os tipos de convecção. O coeficiente angular m é dado por:

$$m = \frac{\log \frac{X - X^*}{X_0 - X^*}}{\theta} \quad (7)$$

em que X_0 é a umidade inicial do período pós-crítico.

Em condições constantes de secagem, uma vez determinado o m , pode-se calcular a duração do período pós-crítico entre duas umidades quaisquer, utilizando a equação 7. Alterando o valor de m , em função do período antecrítico e da espessura do material, a mesma equação é utilizada para avaliar períodos de secagem pós-críticos em outras condições.

Substituindo os valores de X_0 por $X_c = 0,161$ e X^* por $0,0021$ na equação 7 e considerando as umidades correspondentes, o tempo final desse primeiro período que ocorre 64 minutos após o início da secagem para a convecção forçada é $m = -0,00462$ minutos⁻¹, e a equação é:

$$\theta = -0,004625 \log \frac{X - X^*}{X_0 - X^*} \quad (8)$$

Para a convecção livre, $m = -0,00257$ minutos⁻¹ e a equação é:

$$\theta = -0,002574 \log \frac{X - X^*}{X_0 - X^*} \quad (9)$$

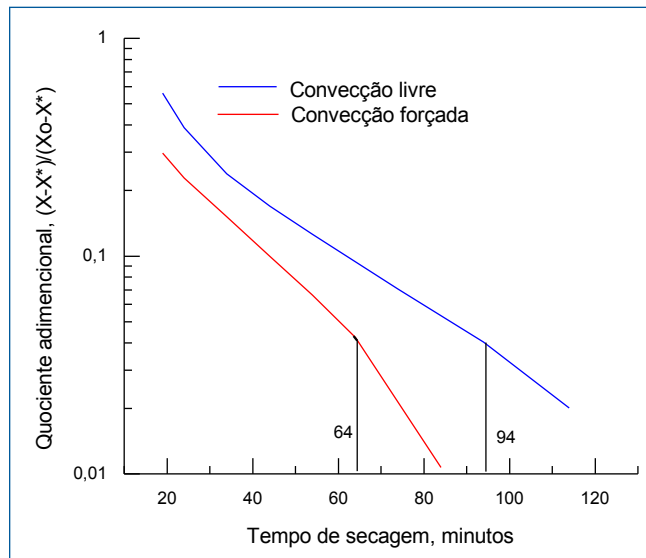


Gráfico 3 Representação monologarítmica da secagem no período pós-crítico.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Nas equações 8 e 9, θ é o tempo de secagem pós-crítico até a umidade X , medido a partir de 9,01 minutos, que é a duração do período antecrítico para convecção forçada, e 14,18 minutos, que é a duração do período antecrítico para convecção livre. Portanto, a duração do primeiro período pós-crítico será então de $64 - 9,01 = 54,99$ minutos para convecção forçada e $94 - 14,18 = 79,82$ minutos para convecção livre.

REFERÊNCIAS

KEYY, B. R. *Drying: principles and practice*. London: Pergamon Press, 1972.

MAKUUCHI, K. Progress in radiation vulcanization of natural rubber latex through international cooperation. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex*: proceedings of the international symposium on..., held in Tokyo and Takasaki, July, 26-28, 1989. Tokyo: Jaeri, 1990. p. 91-99.

PERRY, J. H. P. *Manual del ingeniero químico*. México: McGraw-Hill, 1982. t. I, sección 13, p. 1239-1262.

TRYBAL, R. E. *Operaciones de transferencias de masa*. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1978. p. 723-757.