

ÓLEOS DE PROCESSO

AUTORES: JORDÃO GHELLER - QUÍMICO INDUSTRIAL E TÉCNICO DE DESENVOLVIMENTO DO SENAI/CETEPO
MELISSA PERON E SÁ CARNEIRO DE SOUSA - ENGENHEIRA QUÍMICA DA PETROBRÁS DISTRIBUIDORA S/A

1. INTRODUÇÃO

Os chamados óleos de processo, utilizados em compostos de borracha, podem ser utilizados tanto durante a produção de um polímero (onde são chamados de óleos de extensão) ou nos compostos de borracha (onde são chamados de óleos de processo). Os óleos de processo são usualmente adicionados em um composto de borracha nas quantidades de 5 a 30phr, já os óleos de extensão são usualmente adicionados em um polímero em maior proporção, como por exemplo no SBR 1712, que possui 37,5phr de óleo aromático.

Os óleos são adicionados tanto no polímero como no composto para baixar a viscosidade e, assim, facilitar o seu processamento e também para controlar propriedades como a dureza, módulo, alongamento, etc. Como consequência dessa redução de viscosidade, a adição de óleos de processo impacta nos processos de mistura, e nos demais processos subsequentes, como calandragem, extrusão, moldagem. Como normalmente os óleos de processo são mais baratos do que o polímero, a adição destes, em conjunto com cargas de reforço ou enchimento, reduzem o custo final do composto. A adição de elevados teores de óleo de processo pode vir a comprometer a performance do produto final, devendo-se avaliar o melhor compromisso entre estes aspectos.

Visando atender à demanda por preços mais competitivos e às facilidades de processamento, a Petrobrás Distribuidora S/A, em conjunto com a Refinaria Alberto Pasquili - REFAP S/A - e com o Centro Tecnológico de Polímeros SENAI - CETEPO, ambos localizados no estado do Rio Grande do Sul, desenvolveu o FLUIBRAX PLAST 200.

Este desenvolvimento supre uma demanda das empresas pertencentes ao segmento de borracha localizadas na região sul do país, que precisavam adquirir uma de suas matérias-primas (óleo plastificante) em local bem distante de suas plantas industriais, ou seja, o óleo alternativo ao FLUIBRAX PLAST 200, que era adquirido na Refinaria Duque de Caxias - REDUC -, localizada no Rio de Janeiro, e transportado até a região sul do país, onerando o preço final do produto devido a custos elevados de frete. A matéria-prima para produção do FLUIBRAX PLAST 200 é oriunda da Refinaria Alberto Pasquili - REFAP S/A -, localizada em Canoas (RS), próxima ao mercado consumidor do produto.

2. PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS

Os óleos plastificantes são provenientes do fracionamento do petróleo, sendo fabricados a partir de diferentes tipos de óleos crus. Existem três principais tipos de óleos:

1. Aromáticos;
2. Naftênicos;
3. Parafínicos.

O FLUIBRAX PLAST 200 é um óleo plastificante, composto de hidrocarbonetos predominantemente aromáticos.

O FLUIBRAX PLAST 200 possui excelente aplicabilidade na indústria de borrachas escuras, é estável, e seu ponto de fulgor oferece grande segurança no manuseio.

As principais características físico-químicas do produto encontram-se descritas na tabela seguinte.

Características	Métodos de Análise	Valor Médio	Unidade
Aspecto	-	Líquido opaco e escuro	-
Densidade Relativa a 20/4°C	ASTM D-1298	1,04	-
Ponto de Fulgor	NBR 11341	236	°C
Acidez Total	N 1611	0,05	mg KOH/g
Viscosidade Brookfield a 98,9°C	ASTM D-4402	24,11	cSt
Ponto Inicial de Ebulição	ASTM D-5307	304,0	°C
Ponto Final de Ebulição	ASTM D-5307	676,0	°C
Enxofre Total	ASTM D-4294	5,08	% massa

3. PRINCIPAIS APLICAÇÕES

Indústria de borrachas : utilizado na formulação de borrachas extendidas (em óleo ou não), apresentando as seguintes vantagens:

- redução do ciclo de mistura, melhorando o processamento do produto;
- facilidade no controle de viscosidade da borracha produzida.

Como óleo plastificante: é utilizado na formulação do polímero, agindo no processamento e nas propriedades finais do produto.

Como óleo extensor: utilizado no amaciamento do polímero, permitindo a fabricação de grades especiais.

Formulação de graxas: utilizado na formulação de graxas industriais.

4. DESEMPENHO DO PRODUTO

Foram realizados testes comparativos de desempenho do FLUIBRAX PLAST 200 em relação ao similar produzido na REDUC, denominado de "Fluido A ". Os principais resultados estão apresentados nas tabelas a seguir.

4.1. Metodologia

Foram elaborados oito compostos (quatro a base de SBR+BR e quatro a base de SBR+NR) utilizando o FLUIBRAX PLAST 200 e o óleo de referência (Fluido A), nas quantidades de 10 e 30phr.

Compostos base SBR+BR, quantidades em phr				
Ingredientes	Composto SBR+BR+ Fluido A (10phr)	Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (10phr)	Composto SBR+BR+ Fluido A (30phr)	Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (30phr)
SBR 1502	70,00	70,00	70,00	70,00
BR 45	30,00	30,00	30,00	30,00
Ácido Esteárico	2,00	2,00	2,00	2,00
Óxido de Zinco	4,00	4,00	4,00	4,00
Negro-de-fumo N339	80,00	80,00	80,00	80,00
Acelerador Vulcavit CZ	1,50	1,50	1,50	1,50
Óleo referência Fluido A	10,00	-	30,00	-
FLUIBRAX PLAST 200	-	10,00	-	30,00
Enxofre	1,80	1,80	1,80	1,80
TOTAL	199,3	199,3	219,3	219,3

Compostos base SBR+NR, quantidades em phr				
Ingredientes	Composto SBR+BR+ Fluido A (10phr)	Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (10phr)	Composto SBR+BR+ Fluido A (30phr)	Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (30phr)
SBR 1502	70,00	70,00	70,00	70,00
GEB 1	30,00	30,00	30,00	30,00
Ácido Esteárico	2,00	2,00	2,00	2,00
Óxido de Zinco	4,00	4,00	4,00	4,00
Negro-de-fumo N339	80,00	80,00	80,00	80,00
Acelerador Vulcavit CZ	1,10	1,10	1,10	1,10
Óleo referência Fluido A	10,00	-	30,00	-
FLUIBRAX PLAST 200	-	10,00	-	30,00
Enxofre	2,00	2,00	2,00	2,00
TOTAL	199,1	199,1	219,1	219,1

4.2 Resultados obtidos

4.2.1 Curva Reométrica

Obtida em Reômetro RPA 2000 (temperatura: 160°C, tempo: 30min, arco: 0,5o, frequência: 100 cpm).

Parâmetros	Composto SBR+BR+ Fluido A (10phr)	Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (10phr)
Torque mínimo - ML, dN.m	4,1	4,3
Torque máximo - MH, dN.m	27,4	27,2
Tempo de pré-vulcanização - ts1, min	0,7	0,7
Tempo ótimo de cura - t90, min	7,6	6,0

Parâmetros	Composto SBR+BR+ Fluido A (30phr)	Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (30phr)
Torque mínimo - ML, dN.m	2,5	2,3
Torque máximo - MH, dN.m	14,8	15,2
Tempo de pré-vulcanização - ts1, min	2,5	2,0
Tempo ótimo de cura - t90, min	7,3	6,2

Parâmetros	Composto SBR+NR+ Fluido A (10phr)	Composto SBR+NR+ FLUIBRAX PLAST 200 (10phr)
Torque mínimo - ML, dN.m	3,1	3,2
Torque máximo - MH, dN.m	22,6	22,6
Tempo de pré-vulcanização - ts1, min	0,8	0,8
Tempo ótimo de cura - t90, min	6,5	6,0

Parâmetros	Composto SBR+NR+ Fluido A (30phr)	Composto SBR+NR+ FLUIBRAX PLAST 200 (30phr)
Torque mínimo - ML, dN.m	1,4	1,3
Torque máximo - MH, dN.m	12,4	12,5
Tempo de pré-vulcanização - ts1, min	1,7	1,2
Tempo ótimo de cura - t90, min	7,5	6,5

4.2.2 Viscosidade Mooney

Obtida em Viscosímetro Mooney Alpha MV 2000

Amostra	Viscosidade Mooney
Composto SBR+BR+ Fluido A (10phr)	93 - CML 1+4 (100°C)
Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (10phr)	94 - CML 1+4 (100°C)
Composto SBR+BR+ Fluido A (30phr)	58 - CML 1+4 (100°C)
Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (30phr)	55 - CML 1+4 (100°C)

Amostra	Viscosidade Mooney
Composto SBR+NR+ Fluido A (10phr)	72 - UML 1+4 (100°C)
Composto SBR+NR+ FLUIBRAX PLAST 200 (10phr)	74 - UML 1+4 (100°C)
Composto SBR+NR+ Fluido A (30phr)	40 - UML 1+4 (100°C)
Composto SBR+NR+ FLUIBRAX PLAST 200 (30phr)	36 - UML 1+4 (100°C)

4.2.3 Propriedades físico-mecânicas dos compostos a base de borracha de SBR e BR

4.2.3.1 Propriedades Originais

	Composto SBR+BR+ Fluido A (10phr)	Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (10phr)	Composto SBR+BR+ Fluido A (30phr)	Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (30phr)
Dureza, Shore A (mediana)	79	80	67	67
Tensão na Ruptura, MPa (mediana)	22	20,7	18,8	18,7
kgf/cm ²	224	211	192	191
psi	3.190	3.000	2.730	2.710
Módulo a 100%, MPa (mediana)	7,5	7,0	3,5	3,2
Alongamento na Ruptura, % (mediana)	210	210	300	300
Resiliência, %	35	34	35	36

4.2.3.2 Envelhecimento Acelerado em Estufa, 70h a 70°C

	Composto SBR+BR+ Fluido A (10phr)	Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (10phr)	Composto SBR+BR+ Fluido A (30phr)	Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (30phr)
Varição de Dureza Shore A, pontos	+3	+4	+4	+6
Varição de Tensão de Ruptura, %	-8,2	-2,4	+8,0	+9,1
Varição do Alongamento na Ruptura, %	-18,3	-19,6	-10,8	-11,5

4.2.3.3 Deformação Permanente à Compressão por 22h a 70°C

Amostra	Deformação perm. a compressão sob deformação constante, %
Composto SBR+BR+ Fluido A (10phr)	17
Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (10phr)	18
Composto SBR+BR+ Fluido A (30phr)	25
Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (30phr)	25

4.2.3.4 Densidade pelo método hidrostático

Amostra	Densidade*, g/cm ³
Composto SBR+BR+ Fluido A (10phr)	1,20
Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (10phr)	1,20
Composto SBR+BR+ Fluido A (30phr)	1,17
Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (30phr)	1,18

*Temperatura da água no momento do ensaio: 21,9°C

4.2.3.5 Resistência à Abrasão, mm³/40m

Amostra	Média
Composto SBR+BR+ Fluido A (10phr)	54
Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (10phr)	54
Composto SBR+BR+ Fluido A (30phr)	71
Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (30phr)	66

4.2.4 Propriedades físico-mecânicas dos compostos a base de SBR + NR

4.2.4.1 Propriedades Originais

	Composto SBR+BR+ Fluido A (10phr)	Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (10phr)	Composto SBR+BR+ Fluido A (30phr)	Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (30phr)
Dureza, Shore A (mediana)	78	80	66	67
Tensão na Ruptura, MPa (mediana)	20,2	20,6	17,8	18,3
kgf/cm ²	206	210	182	187
psi	2930	2990	2580	2650
Módulo a 100%, MPa (mediana)	6,5	7,6	3,1	3,0
Alongamento na Ruptura, % (mediana)	220	200	300	320
Resiliência, %	32	30	31	31

4.2.4.2 Envelhecimento Acelerado em Estufa, 70h a 70°C

	Composto SBR+BR+ Fluido A (10phr)	Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (10phr)	Composto SBR+BR+ Fluido A (30phr)	Composto SBR+BR+ FLUIBRAX PLAST 200 (30phr)
Varição de Dureza Shore A, pontos	+3	+1	+3	+5
Varição de Tensão de Ruptura, %	-12,4	-2,4	+5,6	+7,6
Varição do Alongamento na Ruptura, %	-17,5	-15,6	-16,8	-15,2

4.2.4.3 Deformação Permanente à Compressão por 22h a 70°C

Amostra	Deformação perm. a compressão sob deformação constante, %
Composto SBR+NR+ Fluido A (10phr)	18
Composto SBR+NR+ FLUIBRAX PLAST 200 (10phr)	18
Composto SBR+NR+ Fluido A (30phr)	23
Composto SBR+NR+ FLUIBRAX PLAST 200 (30phr)	24

4.2.4.4 Densidade pelo método hidrostático

Amostra	Densidade*, g/cm ³
Composto SBR+NR+ Fluido A (10phr)	1,20
Composto SBR+NR+ FLUIBRAX PLAST 200 (10phr)	1,20
Composto SBR+NR+ Fluido A (30phr)	1,18
Composto SBR+NR+ FLUIBRAX PLAST 200 (30phr)	1,18

*Temperatura da água no momento do ensaio: 21,9°C

4.2.4.5 Resistência à Abrasão, mm³/40m

Amostra	Média
Composto SBR+NR+ Fluido A (10phr)	74
Composto SBR+NR+ FLUIBRAX PLAST 200 (10phr)	74
Composto SBR+NR+ Fluido A (30phr)	88
Composto SBR+NR+ FLUIBRAX PLAST 200 (30phr)	85

5. CONCLUSÕES

Comparativamente, as propriedades físicas e de processo dos compostos testados apresentaram valores muito próximos, indicando que a influência de ambos os plastificantes nos compostos foi similar.

O óleo FLUIBRAX PLAST 200 apresentou tendência de acelerar a reação de vulcanização, o que deve ser levado em consideração na formulação de um composto elastomérico.

6. MEIO AMBIENTE E SAÚDE

O FLUIBRAX PLAST 200 é uma mistura de hidrocarbonetos com ponto de fulgor médio acima de 200°C. Seu manuseio requer os cuidados necessários que se aplicam a todos os produtos petroquímicos.

Deve-se evitar a inalação de seus vapores e um contato prolongado com a pele quando o produto é aquecido.

7. MÉTODOS/PROCEDIMENTOS UTILIZADOS

Preparação de Composto _____	ASTM D3182-89, Reap. 2001
Preparação de corpos-de-prova de borracha _____	ASTM D3182-89, Reap. 2001
Curva Reométrica _____	ASTM D5289-95, Reap. 2001
Viscosidade Mooney _____	ASTM D 1646/04
Resistência a Abrasão _____	DIN 53516-87
Densidade _____	ASTM D 297-93, Reap. 2002 ^{el} , item 16.3, método hidrostático
Dureza Shore A _____	ASTM D2240-2003, leitura em 1s
Resistência à Tração _____	ASTM D412-98 Reap. 2002 ^{el} (Método A) - Corpo-de-prova tipo C
Envelhecimento Acelerado em Estufa _____	ASTM D573-99
Deformação permanente à compressão _____	ASTM D395-03, método B, corpo-de-prova Tipo 1
Resiliência de Impacto em Borracha _____	DIN 53512-00, corpo-de-prova maciço.

8. BIBLIOGRAFIA

- (1) Metrologia e Ensaio Básicos na Indústria da Borracha - Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2003
- (2) Curso Básico em Tecnologia dos Elastômeros: Matérias-Primas (Volume 1, editora: Coordenadoria de Produção Industrial - SUDHEVEA - Ministério da Indústria e Comércio)
- (3) Tecnologia de Transformação dos Elastômeros - Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2003 - 2ª edição.
- (4) Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance, John S. Dick