

ENSAIOS PRELIMINARES PARA RECUPERAÇÃO DE CLOROPRENO, EMPREGANDO-SE O PROCESSO FÍSICO DE MICROONDAS

S. R. Scagliusi, S. G. de Araújo, L. Landini, A. B. Lugo
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – 05508-900 – São Paulo (SP)
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

RESUMO

A borracha de cloropreno é utilizada na confecção de diversos artefatos, como roupas de mergulho e de ginástica, luvas, botas, capas, entre outros. Apesar de conceder muitos benefícios, um dos problemas enfrentados atualmente é reaproveitar/recuperar todos os artigos de borracha vulcanizados (não somente de cloropreno) usados ou com vida útil esgotada, bem como sobras de produção, para preservação do meio ambiente. Neste trabalho, foi empregado o processo físico de microondas, para estudar o reaproveitamento/recuperação do cloropreno (DuPont - Neoprene®). As análises das amostras foram feitas por meio de ensaios de dureza, densidade, deformação permanente a compressão (DPC), tração, alongamento e reometria. Os resultados preliminares mostraram que a borracha de cloropreno irradiada com microondas apresentou tendência de vulcanizar novamente e poderá substituir algumas partes da borracha virgem em formulações, sem provocar grandes perdas nas propriedades físico-químicas.

Palavras-chave: microondas, cloropreno, meio ambiente, recuperação, reaproveitamento.

INTRODUÇÃO

As borrachas fazem parte das três grandes classes de polímeros, que incluem, ainda, os plásticos e as fibras. Elas são materiais de engenharia (empregados na indústria), bem como os metais, fibras, concreto, madeira, plásticos e vidros. Elas apresentam diversos tipos e, em virtude de suas propriedades físicas e versatilidade,

têm grande aplicação na indústria automotiva, da construção civil, química, farmacêutica, calçadista, eletrotécnica, petroquímica, etc.

A borracha de cloropreno (CR) é utilizada na confecção de diversos artefatos, como roupas de mergulho e de ginástica, luvas, botas, capas, moda praia, fitness, revestimentos de cabos e isolamento de fios, pneumáticos especiais, indústria do calçado, entre outros.

Entre os elastômeros, o cloropreno é, provavelmente, aquele que possui melhor desempenho, sendo o mais utilizado até os dias atuais. Ele apresenta propriedades físicas, como: elevada tensão de ruptura; rasgamento e alongamento; ótima resiliência; grande resistência à abrasão; baixa deformação permanente à compressão; boa resistência a óleos e solventes, oxigênio, ozônio, intempérie e chama.

Neoprene é o nome genérico dos elastômeros de policloropreno, desenvolvido pela DuPont e apresentado ao mercado mundial por volta de 1931. Basicamente, é obtido por meio da polimerização em emulsão aquosa, entre o butadieno e o gás clorídrico, algumas vezes com modificadores e estabilizadores de estrutura polimérica.

De 1931 até 1969, as matérias-primas básicas para a produção de policloropreno eram o acetileno e o cloreto de hidrogênio. O acetileno era derivado, tanto da hidrólise do carbeto de cálcio, quanto do processo Wolfe (pirólise de hidrocarbonetos diluídos em vapor). No começo dos anos 60, o acetileno foi substituído pelo butadieno como o método preferencial para a obtenção do cloropreno. O policloropreno é um polímero de alto peso molecular, resultante da auto ou homopolimerização do cloropreno.

A borracha (elastômero) virgem, tanto natural como sintética, deve ser processada antes do uso, isto é, deve ser submetida a misturas, moldagem e vulcanização (usualmente), para obter-se as propriedades desejadas. Os componentes usuais e aditivos são selecionados de acordo com a aplicação do artigo que será fabricado, considerando-se, obviamente, o custo-benefício. Durante a mistura, que é realizada em um cilindro aberto de dois rolos ou em um cilindro fechado (bambury), vários componentes são empregados, para obtenção de um composto homogêneo e melhorar propriedades particulares dos produtos de borracha, como: borracha virgem (polímero), ativadores, cargas, antidegradantes, plastificantes, aceleradores, agentes de vulcanização (enxofre ou peróxidos

orgânicos) e outros materiais, incluindo agentes de processo, retardantes de chama, pigmentos e agentes antiozonantes. Assim, a adição de todos estes componentes confere muitos valores ao produto final de borracha, tornando-o muito mais útil e caro que a borracha virgem. Posteriormente, o composto especificado é cortado e moldado, por meio de alguns métodos, como: calandragem (obtenção de lençóis de borracha de espessura uniforme); extrusão (processo contínuo que dá forma aos compostos, como tubos, perfis etc.); prensagem (os pedaços de borracha são colocados em um molde metálico e vulcanizados ao mesmo tempo, sob pressão e temperatura específicas); injeção (combinação entre extrusão e prensagem). A vulcanização é a conversão das moléculas de borracha dentro de uma rede, para formação de ligações cruzadas. Os agentes de vulcanização são necessários para a formação destas ligações, no qual o composto de borracha muda da forma termoplástica para a forma elástica. Além da vulcanização sob pressão, é possível realizar a vulcanização livre, que é um processo contínuo, sendo o mais utilizado. Assim, a borracha pode ser vulcanizada em ar quente, estufa, banhos de sal, ou, ocasionalmente em sistemas de microondas.

Porém, apesar de todos os benefícios obtidos com a vulcanização da borracha (descoberta por Goodyear), um dos vários problemas enfrentados atualmente é que depois que o artigo de borracha foi usado ou sua vida útil esgotada, é difícil devulcanizá-lo e produzir um material útil novamente. Portanto, o processo reversível de vulcanização da borracha, chamado de devulcanização, tem sido amplamente estudado, com o objetivo de romper as ligações cruzadas carbono-enxofre (C-S) e enxofre-enxofre (S-S).

A energia de microondas tem sido utilizada mundialmente, também, como uma ferramenta importante na devulcanização de borrachas com altas temperaturas. O processamento com microondas consiste na conversão da energia eletromagnética em energia térmica, por sua incidência nas moléculas polares de algumas borrachas. Quando as radiações eletromagnéticas penetram o material, uma parte da energia é absorvida por ele e convertida em calor, conseqüentemente aumentando sua temperatura, de tal forma que as partes interiores ficam mais quentes que a superfície. Isto ocorre porque há maior troca de calor ao seu redor. Com esta característica, é possível aquecer grandes volumes de materiais uniformemente. As principais vantagens associadas a este processo são o aquecimento rápido, com economia de energia em relação ao aquecimento

convencional, início e parada rápidos, além da utilização de pequenos espaços^(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7).

No Brasil, esta é uma técnica recente. Portanto, pretende-se utilizá-la como uma alternativa na reciclagem/reaproveitamento (devulcanização) da borracha de cloropreno, visando a preservação do meio ambiente. O objetivo é obter produtos que permitam uma nova reticulação (ou vulcanização), com propriedades equivalentes ao composto original, em virtude da quebra da rede tridimensional da reticulação, sem depolimerização da borracha. Neste caso, o reciclado retornará como carga ativa e não como carga inerte.

MATERIAIS E MÉTODOS

AMOSTRAS

Para o estudo das interações das microondas com este tipo de borracha, foram preparadas amostras de policloropreno (CR), resistentes a solventes e graxas, para uso na indústria automobilística como gaxeta, coifa ou junta homocinética. Nestas preparações, foi empregada uma composição com negro de fumo (NF), a partir de formulação conhecida, mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 - Formulação básica para preparação de amostra de CR com NF.

Ingredientes	phr
Neoprene W	100,0
Óxido de Magnésio	4,0
Acido Esteárico	0,8
Carbonato de Cálcio	20,0
Negro de Fumo FEF 550	40,0
Cera Antiozonante	3,0
Antiozonante	2,0
Cera de Polietileno	2,5
Óleo Aromático	20,0
Oxido de Zinco	5,0
MBTS	0,4
NA 22	0,8

As misturas foram preparadas em um cilindro de rolos (Copé), com capacidade para 40 litros, segundo norma ASTM D 3182, entre 50°C a 60°C.

As mantas de cloropreno obtidas foram picotadas em pedaços de aproximadamente 1cm x 1cm, com massa total de 250g, para serem irradiadas, conforme pode ser visto na figura 1.



Figura 1 – Modelo de manta de cloropreno obtida no cilindro de rolos, antes e após ser picotada.

IRRADIAÇÕES

As amostras citadas anteriormente foram irradiadas na unidade de geração de calor por microondas, projetada, fabricada e montada no IPEN, como mostrado na figura 2. Este equipamento opera com frequência de 2450MHz e potências de 1000W a 3000W. Ele possui um sistema de saída de gases residuais e de coleta do material, além de controle automático do tempo de irradiação. As temperaturas das amostras eram monitoradas por um termopar acoplado a um medidor.

As irradiações foram realizadas variando-se o tempo e a potência, de acordo com a tabela 2.



Figura 2 – Unidade removível de geração de calor – Microondas (IPEN).

Tabela 2 – Dados das irradiações de amostras de CR.

Amostra	Tempo (s)	Potência (W)
A1	43	1000
A2	150	1000
A3	180	1000
A4	60	1000
A5	60	1000
A6	60	1000
A7	60	2000
A8	60	2000
A9	60	2000
A10	15	3000
A11	30	3000

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÕES

Todos os ensaios foram realizados de acordo com as normas da ASTM (*American Society for Testing and Materials*). Nestes controles, foram verificadas as seguintes propriedades: tensão de ruptura, alongamento na ruptura, módulo, dureza, deformação permanente a compressão (DPC), resistência ao envelhecimento e reometria.

Os corpos-de-prova para estes ensaios foram preparados conforme norma ASTM D 2240, em uma prensa (Luxor) com dimensão de mesa 300/350mm. Todas as amostras foram vulcanizadas em 160°C, durante 1200s (20min). Os ensaios de tração e alongamento foram realizados em um dinamômetro, modelo ZR 60/300 (Otto Wolpert-Werk), segundo a norma ASTM D 412, em temperatura ambiente.

A determinação dos parâmetros reométricos foi feita em reômetro de disco oscilatório, modelo 100 S (Monsanto), de acordo com a norma ASTM D 2084. Os parâmetros de vulcanização avaliados foram: torque mínimo (ML) e máximo (MH), tempo de vulcanização a 90% (t₉₀). As condições utilizadas foram: temperatura - 160°C, arco de oscilação 3° e tempo de 720s (12 min).

O ensaio de dureza foi realizado segundo norma ASTM D 2240, em durômetro Shore tipo A (Bareiss).

O ensaio da densidade foi realizado em balança analítica (Marte), com dispositivo para densidade de sólidos, segundo a norma ASTM D-297, em temperatura ambiente.

Para o teste de cinzas, foi empregada uma Mufla (Quimis) em temperatura de 600°C, durante 14.400s (4 h), segundo norma ASTM D-297.

O teste de deformação permanente a compressão foi realizado conforme norma ASTM D 395, método B, nas seguintes condições: temperatura de 100°C, durante 79.200s (22h), em estufa de ar circulante, modelo 315 SE (Fanem).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todas as amostras irradiadas foram passadas novamente no cilindro de rolos, para avaliar se era possível confeccionar as mantas e respectivos corpos-de-prova. Em algumas delas, as massas obtidas apresentavam aspecto deformado, (esfarelado ou pegajoso) ou odor de queima, indicando que ocorreu devulcanização ou degradação, respectivamente. Portanto, não foi possível realizar este procedimento.

Na tabela 3, são mostrados os resultados obtidos nas caracterizações das amostras de CR irradiadas e o da não irradiada (massa original – amostra A0).

Tabela 3 – Caracterizações das amostras de CR irradiadas e da massa original.

Amostra	Dureza (shore A)	Densidade (g/cm³)	Tração (psi)	Alongamento (%)	Cinzas (%)
A0	57	1,40	1428	500	14,09
A1	48	1,35	891	780	12,20
A2	45	1,38	688	700	12,50
A3	54	1,17	700	620	15,52
A4	-	-	1270	480	11,26
A5	-	-	1811	480	21,62
A6	-	-	-	-	14,18
A7	-	-	1825	450	14,28
A8	-	-	-	-	42,94
A9	-	-	-	-	14,87
A10	-	-	1890	460	14,22
A11	-	-	-	-	13,85

A amostra A6 era a mais pegajosa e não possuía odor característico de borracha queimada, sendo, portanto aquela escolhida como ponto de partida para realizar testes de mistura de carga, isto é, supôs-se que não havia sido degradada e sim devulcanizada. Em contrapartida, naquelas que foi possível realizar a confecção das mantas com aspecto mais homogêneo e moldar os corpos-de-prova, deduziu-se que ainda estavam vulcanizadas. Como pode ser visto na tabela 3, não foram obtidos dados dos testes de DPC, pois não foi possível preparar os corpos-de-prova.

Em seguida, esta mesma amostra (na forma granulada) foi utilizada como matéria-prima na formulação do cloropreno, em duas partes distintas de borracha devulcanizada: Massa 1 – três partes e Massa 2 – cinco partes. Em ambas,

manteve-se a aceleração da formulação inicial. As duas massas foram vulcanizadas (a 160°C por 15 min) na prensa (Luxor), conforme norma ASTM D 2240, sendo preparados então os corpos-de-prova para ensaio. Posteriormente, as massas obtidas foram passadas no cilindro de rolos para confecção das mantas e corpos-de-prova e logo após, foram caracterizadas. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 4.

Tabela 4 – Caracterizações das amostras de CR irradiadas e da massa original.

Amostra	Dureza (shore A)	Densidade (g/cm ³)	Tração (psi)	Alongamento (%)	Cinzas (%)	DPC (%)	T90 (min)
A0	57	1,40	1428	500	14,09	20,46	4,3
Massa 1	64	1,39	1929	500	12,08	3,85	5,45
Massa 2	60	1,36	1417	600	11,62	7,65	5,53

Comparando-se os resultados da massa original (A0) com as massas 1 e 2, observou-se que a última, que possui 95% de borracha virgem, apresentou um tempo de cura maior (5,53 min). Como não foi alterada a aceleração do composto, esta massa foi submetida a uma nova curva reométrica, em temperatura de 170°C. O valor do T90 obtido foi de 4,82 min, mais próximo ao da massa original (4,3min).

CONCLUSÕES

Todos estes ensaios realizados foram importantes, pois indicam que as amostras de cloropreno tiveram alterações em suas propriedades físico-químicas, isto é, o processamento com microondas provocou efeitos negativos (degradação) e positivos (devulcanização), neste tipo de borracha.

De acordo com os resultados apresentados, pode-se concluir que as massas obtidas, após as misturas das partes com borracha irradiada com microondas, apresentaram tendência de vulcanizar novamente, desde que sejam feitos pequenos ajustes na formulação original, ou seja, o composto devulcanizado poderá ser o substituto de algumas partes da borracha virgem em formulações, sem provocar grandes perdas nas propriedades físico-químicas.

Os testes deverão ter continuidade, pois são animadores em relação a esta borracha. Existem grandes expectativas para sua reutilização, na fabricação de alguns artefatos usados na indústria automobilística.

Uma observação que deve ser destacada é a obtenção de compostos recuperados, sem o uso de qualquer aditivo químico, o que futuramente será de suma importância na preservação do meio ambiente.

REFERÊNCIAS

1. GARBIN, V.J. Neoprene, Características, Compostos e Aplicações. **Borracha Atual**, v.17, p.16, 1998.
2. MARTINS A. F.; NAPOLITANO, B. A.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Propriedades Mecânicas e Dinâmico-mecânicas de composições de Policloropreno com Negro de Fumo. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v.12, n.3, p.147-152, 2002.
3. ADHIKARI, B.; DE, D.; MAITI, S. Reclamation and Recycling of waste rubber. **Progress in Polymer Science**, v.25, p.909-948, 2000.
4. HUNT, J.R.; HALL, D. Process for reclaiming elastomeric waste (microwave). **US Patent** 5,362,759 (1994).
5. FUKUMORI, K.; MATSUSHITA, M. Material Recycling Technology of Crosslinked Rubber Waste. **R&D Review of Toyota CRDL**, v.38, n.1, p. 39-47. Disponível em: http://www.tytlabs.co.jp/english/review/rev381epdf/e381_039fukumori.pdf. Acesso em: 23 de junho de 2006.
6. ISAYEV, A.I.; CHEN, J.; TUKACHINSKY, A. **Rubber Chemistry and Technology**, v.68, p. 267, 1995.
7. MANUEL, H.J.; DIERKES, W. Recycling of Rubber. **Rapra Review Report**, v.9, n.3, Report 99, 1997.

PRELIMINARY ASSAYS FOR CHLOROPRENE RECOVERING, USING THE PHYSICAL MICROWAVE PROCESS

ABSTRACT

The chloroprene rubber is used to make several different artifacts, such as diving and gymnastic outfits, gloves, boots, raincoats, among others. Despite providing many benefits, one of the present problems is to reclaim/recover all the spent or expired lifetime vulcanized rubber products (not only made of chloroprene), as well as product on leftovers, for environmental preservation. In this work the physical microwave process was used to study the chloroprene reclaiming/recovery (DuPont - Neoprene®). The sample analyses were carried out by means of hardness, density,

compression permanent deformation, traction, stretching and reometry assays. The preliminary results showed that irradiated with microwave chloroprene rubber presented trend to vulcanize and it will be able again to substitute some parts of the virgin rubber in formulations, without causing great losses in the physical and chemical properties.

Key-words: (microwave, chloroprene, environment, recovery, reclaiming).