

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E REOMÉTRICAS DA BORRACHA DE CLOROPRENO DEVULCANIZADA VIA MICROONDAS

Sandra R. Scagliusi^{1*}, Sumair G. Araújo¹, Liliane Landini¹, Ademar B. Lugão¹

^{1*} Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN-CNEN/SP – Av. Lineu Prestes 2.242 - 05508-900 – Cid. Universitária, São Paulo/SP - scagliusi@usp.br

A borracha de cloropreno é utilizada na confecção de diversos artefatos, como roupas de mergulho e de ginástica, luvas, botas, capas, entre outros. A ampla utilização tem como consequência, a grande geração de resíduo pós-consumo que constitui um problema ambiental. Uma alternativa para esse problema é o reaproveitamento de 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. Este trabalho tem como objetivo preparar formulações de compostos de borracha a partir da incorporação da borracha de cloropreno (DuPont - Neoprene®) recuperada (devulcanizada) através do processo físico de microondas. Foram avaliadas as propriedades reométricas e físico-químicas dos compostos produzidos a partir de misturas de borracha virgem com borracha irradiada em microondas. 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: borracha de cloropreno, microondas, devulcanização, reometria, meio ambiente.

PHYSICO - CHEMICAL AND RHEOMETER PROPERTIES OF CHLOROPRENE RUBBER DEVULCANIZED BY MICROWAVE.

The chloroprene rubber is used in making various artifacts, such as clothing for diving and gymnastics, gloves, boots, covers, among others. Extensive use is as a result, the great generation of post-consumer waste which is an environmental problem. An alternative to this problem is the reuse of all articles of vulcanized rubber (not only of chloroprene) used or useful life exhausted, and on the production, for preservation of the environment. This work aims to prepare formulations of rubber compounds from the incorporation of chloroprene rubber (DuPont - Neoprene®) recovered (devulcanized) through the physical process of microwave. We evaluated the properties rheometer and physico-chemical properties of compounds produced from mixtures of rubber with virgin rubber irradiated in microwave. Preliminary results showed that the chloroprene rubber irradiated with microwave tend to vulcanize again and may replace some parts in the virgin rubber formulations, without causing great losses in physical and chemical properties.

Keywords: chloroprene rubber, microwave, devulcanization, rheometer, environment.

Introdução

Os polímeros reticulados (termofixos), principalmente os elastômeros vulcanizados (mais conhecidos como borrachas vulcanizadas), não se decompõem facilmente, a disposição destes resíduos tem se tornado um sério problema ambiental, portanto, a reciclagem e a recuperação se apresentam como as melhores opções de gerenciamento¹.

Uma forma de reutilização destes resíduos elastoméricos é transformá-los em pó, e adiciona-los como carga em novas formulações. Este procedimento traz como vantagem o baixo custo, mas

apenas pequenas quantidades podem ser adicionadas à borracha virgem sem causar perda de propriedades, devida a fraca interação borracha vulcanizada-borracha virgem^{2,3}.

A borracha possui diversos tipos e pode ser encontrada em vários produtos: indústria automobilística; hospitais; brinquedos; vestuário, entre outros.⁴. Entre todos os tipos, uma tem se destacado, o cloropreno - CR (nome genérico de Neoprene® - DuPont), primeiro elastômero sintético comercializado (1932)⁵.

Apesar de todos os benefícios obtidos com a vulcanização das borrachas (descoberta por Goodyear, em 1839), incluindo-se, portanto, o cloropreno, é difícil devulcanizá-las. Sendo assim, o processo reversível de vulcanização de borrachas, chamado de devulcanização, tem sido amplamente estudado, com o objetivo de romper as ligações cruzadas, principalmente entre carbono-enxofre (C-S) e enxofre-enxofre (S-S)¹.

Dentre os métodos de devulcanização de borrachas, um tem se destacado: o processo de microondas⁶. Mais especificamente, este método tem mostrado melhores resultados para borrachas nitrilicas (NBR), cloropreno (CR) e polímeros que possuem grupos polares⁷.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades reométricas e físico-químicas de misturas de borracha de cloropreno virgem com borracha de cloropreno devulcanizada, buscando estabelecer a melhor combinação capaz de conferir propriedades semelhantes ou superiores ao composto original.

Experimental

Processo de Microondas

As microondas são ondas eletromagnéticas não-ionizantes, com frequências no intervalo de 300MHz a 300GHz⁸. O processamento com microondas consiste na conversão da energia eletromagnética em energia térmica, por sua incidência nas moléculas polares de algumas borrachas. Provavelmente, este é o processo mais eficaz para realizar a reciclagem de reticulados, pois desmonta esta rede tridimensional, sem depolimerização do polímero e permite uma nova reticulação (ou vulcanização), com propriedades equivalentes ao composto original. Neste caso, o reciclado retorna como carga ativa¹.

Material

Para o estudo das interações das microondas com a borracha de policloropreno (CR), foi preparada uma formulação básica (Tabela 1) baseada nas normas para a indústria automobilística, preparada em um misturador de cilindro aberto (Copê), com dois rolos, com capacidade para 40 kg, segundo norma ASTM D-3182-96⁹, em temperatura de 50°C a 60°C, para ser usada como gaxeta, coifas ou junta homocinética. Para efeito comparativo, a formulação sem adição de borracha irradiada por

microondas, preparada somente com borracha virgem foi denominada simplesmente como amostra original (A0).

Tabela 1- Formulação básica de CR

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

Irradiação

s

As amostras de formulação básica de CR foram irradiadas na unidade de geração de calor por microondas, projetada, fabricada e montada no IPEN¹⁰, (Figura 1). Este equipamento opera com frequência de 2450MHz e potências de 1000W a 3000W, e possui um sistema de saída de gases residuais e de coleta do material; controle automático do tempo de irradiação. As temperaturas das amostras foram monitoradas por um termopar acoplado a um medidor. As irradiações das amostras foram realizadas a 1000W de potência, com tempo de exposição de 150segundos.



Figura 1- Unidade removível de geração de energia - microondas

Determinação dos Parâmetros de Vulcanização – Reometria

A determinação dos parâmetros reométricos foi feita em reômetro de disco oscilatório, modelo 100 S (Monsanto), de acordo com a norma ASTM D-2084-96¹¹. O parâmetro de vulcanização avaliados foi T₉₀ – 90% do tempo de vulcanização.

As condições utilizadas nos ensaios foram: temperatura - 160°C; arco de oscilação - 3° e tempo -12 min. As curvas de vulcanização são obtidas pelo Torque (lbf.in) em função do Tempo (min).

Obtenção de Corpos de Prova e Ensaio Físico-Químicos

Para realizar os ensaios foram preparadas placas (figura 3) com dimensões de 160 x 160 x 1,5 mm, conforme norma ASTM D-3182-96⁹, em prensa Luxor, com dimensões de mesa 300/350mm. Todas as amostras foram vulcanizadas em temperatura de 160°C, durante 15 min.



Figura 3 – Corpos-de-prova para ensaios.

A partir das placas preparadas, foram cortados corpos-de-prova específicos para os ensaios propostos: dureza sendo usados os seguintes equipamentos - Dureza (ASTM D-2240-96¹²; Durômetro – Hardner Tester Jis), Resistência a Tensão e Alongamento Máximo (ASTM D-412-96¹³; Dinamômetro ZR 60/300 – Otto Wolpert-Werk). Os ensaios de cada composição foram realizados em triplicata, e os resultados obtidos foram à média aritmética dos valores parciais.

Resultados e Discussão

Como citado anteriormente, a amostra A0 foi a amostra preparada com borracha de CR 100% virgem, em seguida, mantendo-se a formulação original foram efetuadas diversas combinações entre a borracha virgem e irradiada; conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Combinações de borracha virgem e irradiada.

Amostra	Borracha Virgem (phr)	Borracha Devulcanizada (phr)
A0	100	0
A1	97	3
A2	95	5
A3	90	10
A4	85	15
A5	80	20
A6	75	25
A7	70	30
A8	65	35
A9	50	50

As variações dos parâmetros reométricos para as combinações desenvolvidas estão apresentadas na figura 4. Como foi mantida a formulação original, estas massas foram submetidas à análise reométrica, com temperatura de 160°C, por 12 min.

O T_{90} que indica o tempo de vulcanização de cada composição mostrou um decréscimo desse parâmetro com a diminuição do teor de borracha virgem. Estes resultados permitem que os artefatos sejam obtidos em menor tempo, quando a comparação é feita com as composições de borracha virgem, acarretando dessa forma uma economia no processo.

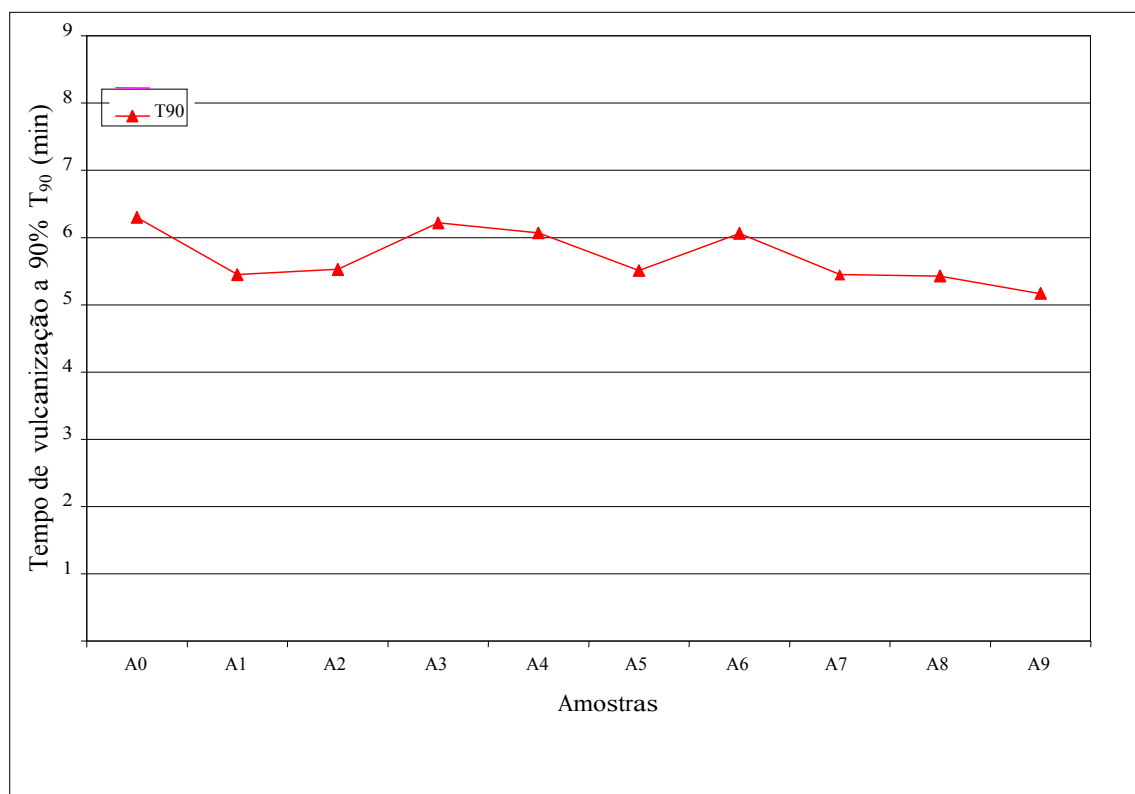


Figura 4 - Parâmetros reométricos das combinações de CR irradiadas e original.

Os resultados dos testes físico-químicos realizados com os compostos desenvolvidos com mistura de borracha virgem com borracha irradiada estão descritos na tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas das massas de CR irradiada e original

stra	Dureza (shore A)	Tração na Ruptura (MPa)	Alongamento a 300%	Alongamento na Ruptura (%)
A0	57	100,00	180	500
A1	64	135,08	190	500
A2	60	135,24	210	600
A3	60	135,18	300	800
A4	59	135,18	230	600
A5	64	157,44	210	680
A6	63	135,11	240	600
A7	63	134,90	220	520
A8	65	125,21	210	580
A9	72	112,14	210	520

Observa-se que o valor de dureza aumentou com o aumento da incorporação de borracha irradiada. Este resultado já era esperado visto que, a dureza está associada a viscosidade e a rigidez do material. Outro parâmetro relacionado ao aumento da rigidez molecular proveniente da adição da borracha de CR irradiada é o módulo a baixas deformações (módulo 300% de alongamento) que apresenta o mesmo comportamento observado para dureza.

Estes resultados são justificados pela diminuição na flexibilidade das cadeias macromoleculares, em virtude da presença de borracha irradiada. A adição deste tipo de borracha pode ser desejável ou não, dependendo do tipo de artefato que será fabricado, portanto com base nos resultados mostrados na tabela 3, verifica-se que as propriedades das misturas (A1 a A9) são satisfatórias, para serem usadas na fabricação de artefatos conforme mostra a figura 5. Portanto, um aumento no valor de dureza, tração e alongamento podem significar que o produto ficou mais duro, desejável ou não, dependendo da aplicação (especificação).

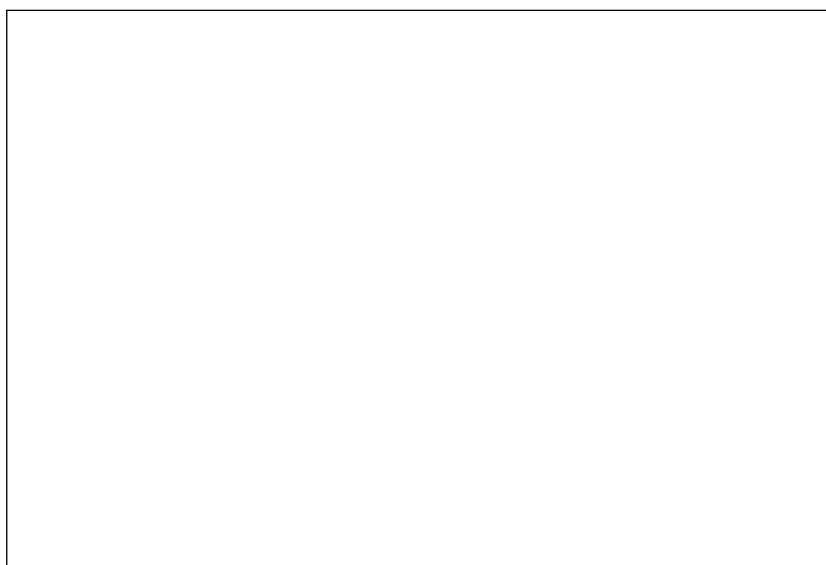


Figura 5 – Peças fabricadas com borracha devulcanizada

Conclusões

De acordo com os resultados apresentados, pode-se concluir que as massas obtidas, após misturas de partes com borracha irradiada com microondas com borracha virgem, apresentam tendência à nova vulcanização. Mesmo as massas que apresentaram maior endurecimento podem ser usadas para fabricar novos artefatos, desde que sejam feitos pequenos ajustes na formulação original, ou seja, o composto devulcanizado poderá ser substituído de algumas partes de borracha virgem em formulações sem provocar perdas nas propriedades físico-químicas e reométricas.

Os testes aqui apresentados indicam que a composição de borracha e dos aditivos, que são usados nos compostos e na manufatura da borracha devulcanizada, tem efeito nas propriedades dos materiais manufaturados de devulcanizados de borracha. Aparentemente, as propriedades inferiores ou inadequadas do devulcanizado de borracha podem ser compensadas pela adição dos produtos químicos e pelo ajuste de condições.

Referências Bibliográficas

1. B. Adhikari; D. De; S. Maiti. Reclamation and Recycling of Waste Rubber, Progress in Polymer Science. 2000, 25, 909.
2. M. Myre; D.A. MacKillop. Rubber Recycling, Rubber Chemistry and Technology, 2002, 75, 429.
3. G. Gibala; R. Hamed. Cure and mechanical behavior of rubber compounds containing ground vulcanizates. Part I – Cure Behavior. Rubber Chemistry and Technology, 1997, 67, 636.
4. D. Papautsky. Borracha Recuperação e Regeneração. Borracha Atual, 1999, 45, 42.
5. V.J. Garbin. Neoprene, Características, Compostos e Aplicações. Borracha Atual, 1998, 17, 16.
6. Kleps, T.; Piaskiewicz, M.; Parasiewics, W. The use of thermogravimetry in the study of rubber devulcanization. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2000, 60, 271.
7. D. S. Novotny; V. Windsor; R.L. Marsh; M. Springfield; F.C. Masters; N. Palmira; D.N. Tally; C. Arvada. US Patent 4104205, 1978 Microwave Devulcanization of Rubber.
8. K. E. Haque. Microwave energy for mineral treatment process – a brief review. Internacional Journal of Mineral Processing, 1999, 57, 1.
9. Annual Book of ASTM Standards. Standard Practice for Rubber- Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets, 1996 09.01, (ASTM D-3182).
10. S. G. Araújo; L. Landini; L. T. Lima; E. Ghilardi; R. A. Antunes; A. A. A. V. Pereira; R. J. L. Silva; A. B. Lugão. in Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, Belo Horizonte, 2003, CD-ROM.
11. Annual Book of ASTM Standards. Standard Test Method for Rubber Property – Vulcanization Using Oscillating Disk Cure, 1996, 09.01, (ASTM D-2084).
12. Annual Book of ASTM Standards. Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness, 1996, 09.1, (ASTM D-2240).
13. Annual Book of ASTM Standards. Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension, 1996, 09.01, (ASTM D-412).