

A INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE BORRACHA IRRADIADA EM COMPOSTOS DE BORRACHA CLOROBUTÍLICA

Sandra R. Scagliusi*, Elizabeth C.L. Cardoso, Ademar B. Lugão

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN. São Paulo/SP, Brasil. Correo electrónico: srscagliusi@ipen.br

Recibido: Febrero 2015; Aceptado: Mayo 2015

RESUMO

Atualmente, o destino de resíduos sólidos e seus impactos no meio ambiente, são cada vez mais preocupantes. Com baixas taxas de reciclagem, as consequências são notórias em rios e riachos; de se ressaltar que pneus velhos contribuem para a proliferação de doenças como a dengue. Apesar dos vários processos já desenvolvidos e aplicados para reciclagem de borracha, a viabilização desses processos ainda apresenta vários desafios. O objetivo deste trabalho foi preparar um composto de borracha clorobutílica a partir da incorporação de compostos de borracha butílica desvulcanizada pelo processamento com raios gama e irradiada a 25 kGy. A incorporação deste composto desvulcanizado por irradiação permitiu a obtenção de produtos que vulcanizam em menores tempos quando comparados a composição sem incorporação. Observou-se também que a incorporação de borracha irradiada influi diretamente nas propriedades mecânicas e reométricas dessas composições.

Palabras claves: Borracha Clorobutílica, reciclagem, irradiação, devulcanização.

ABSTRACT

At present, destination of solid residues and their impact on environment are more and more concerning. Due to low recycling figures, consequences are obvious in rivers and lakes; it should be emphasized that worn out tires contribute to diseases proliferation, such as dengue. In spite of various processes previously developed and applied for rubber recycling, the feasibility of these processes still shows a lot of challenges. This work aims to the preparation of a chlorobutyl rubber compound from the incorporation of a devulcanized butyl rubber compound by gamma ray, at a 25 kGy doses. The incorporation of this irradiation devulcanized compound allowed obtaining products that vulcanize in a lower elapsed time when compared to a compound without incorporation. It was noted that the incorporation of irradiated rubber influences directly on mechanical and rheometric properties of these compounds.

Key Words: Chlorobutyl rubber, recycling, irradiation, devulcanization.

INTRODUÇÃO

A reciclagem da borracha preserva o meio ambiente, evita a degradação do solo e reduz os impactos negativos sobre a natureza, impedindo que substâncias altamente tóxicas da borracha entrem em contato com a terra ou com as águas, deteriorando esses ambientes em longo prazo. A reciclagem de materiais de borracha pode atingir a taxa de 100% de aproveitamento usando determinadas técnicas de recuperação.

A borracha obtida com base nos métodos de reciclagem pode ser aproveitada para confecção de novos produtos, como artigos de decoração, componentes e ferramentas. O Brasil e alguns países recorrem à borracha reciclada misturada a outros materiais de construção, tais como concreto e cimento, para a pavimentação de rodovias, ruas e estradas [1].

O processo reversível da vulcanização da borracha, chamado de desvulcanização, tem sido amplamente estudado, com o objetivo de romper as ligações cruzadas carbono–enxofre (C–S) e enxofre–enxofre (S–S) [2]. A borracha desvulcanizada pode substituir de partes da borracha virgem,

em alguns, casos, na formulação de um composto, sem alterar significativamente as propriedades e com diminuição de custos na fabricação [3].

A desvulcanização promove uma série de modificações no material, o que lhe confere propriedades únicas, diferentes da composição de borracha antes da vulcanização [4–5]. A borracha devulcanizada apresenta a formação de estruturas secundárias na cadeia do polímero, devido à quebra das ligações químicas e o consequente aparecimento de radicais livres; a formação de ramificações; e a diminuição da massa molar do polímero. Essas modificações na estrutura polimérica da borracha desvulcanizada afetam as propriedades mecânicas e reológicas dos compostos que contem este tipo de borracha. No processo de recuperação, a cadeia macromolecular da borracha é transformada em pequenos fragmentos de baixa massa molecular, de maneira que ela possa ser facilmente misturada com borracha virgem, para a formação do composto [6].

As borrachas butílicas quando expostas a altas energias de radiação, são verificados dois efeitos químicos: reticulação e cisão de cadeia com consequente degradação, prevalecendo à cisão de cadeia; e a formação de um gel insolúvel, caso ocorra a predominância da reticulação [7–8].

O objetivo desse trabalho foi estudar e caracterizar um composto de borracha clorobutílica, obtido pela mistura de borracha clorobutílica virgem com borracha butílica irradiada para fins de reciclagem.

PARTE EXPERIMENTAL

Matéria-prima. Os compostos de borracha foram confeccionados com borracha clorobutílica do tipo HT 1066 (viscosidade *Mooney* ($ML\ 1 = 8,125^\circ$) = 32 e cloro = 1,26% mol) fabricada pela *Exxon Mobil Chemical*. A formulação do composto contendo borracha recuperada foi realizado incorporando-se na borracha virgem 30 phr de borracha butílica irradiada a 25 kGy, conforme mostra a Tabela 1. A formulação em phr ou em partes por 100 em peso do material por 100 partes de borracha.

Tabela 1. Formulação de borracha clorobutílica contendo partes de borracha irradiada.

<i>Ingredientes</i>	<i>Quantidades (phr)</i>
Borracha Clorobutílica	70
Borracha Butílica Irradiada	30
Óxido de Zinco	3
Estearina	1
Óleo Parafínico	25
Negro de Fumo	70
Enxofre	0,5
MBTS	0,5
ZMDC	0,1

Preparações das amostras. Os compostos tiveram como referência, formulações usadas na indústria de pneus e autopeças. As formulações estão em phr, ou em partes em peso de material por cem partes de borracha. Depois da preparação das misturas (cuja composição encontra-se na Tabela 1), foram realizados testes em reômetro *Monsanto* MDR 2000, para predizer os parâmetros de processamento dos compostos e medir suas características de cura e o tempo (T_{90}) de prensagem. Em seguida as misturas foram vulcanizadas em prensa hidráulica da marca *HIDRAUL-MAQ*, pressão de 5 MPa e 180° C de temperatura e preparadas conforme norma ASTM D-3182 [9].

Irradiação. As amostras foram irradiadas na *CBE/EMBRARAD* e os corpos de prova foram submetidos à radiação gama em atmosfera de ar, na dose de 25 kGy em irradiador gama, a base de cobalto-60 (^{60}Co), da *Nordion* modelo JS 7500 com taxa de dose aproximada de 5 kGy·h⁻¹.

Resistencia a tensão e alongamento na ruptura. Os valores de resistência à tensão e alongamento na ruptura foram determinados seguindo a norma ASTM D-412-08 [10] utilizando corpo de prova modelo C, em máquina universal de ensaio (*EMIC*), modelo DL 300 com capacidade máxima de 300 kN e com velocidade de separação entre as garras de 500 mm/min em temperatura ambiente.

Dureza. Os valores de dureza foram determinados segundo a norma ASTM D- 2240 [11]. O aparelho empregado foi um durômetro shore A da marca *Instrutemp*, modelo digital portátil Dp-100. Esta propriedade está relacionada com a densidade de ligações cruzadas.

Análise reométrica. A análise dos compostos foi realizada submetendo as amostras não vulcanizadas dos compostos com e sem incorporação de borracha butílica irradiada, a um ensaio no reômetro *Monsanto* MDR 2.000, o qual fornece a curva reométrica sob a qual são calculados os parâmetros reométricos torque mínimo (ML), torque máximo (MH), tempo de pré-cura (T_{S1}) e tempo ótimo de cura (T_{90}).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados de tração e alongamento na ruptura são mostrados nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

Observou-se o decréscimo nos valores de tensão e alongamento na ruptura sugerindo a influência da adição de uma quantidade significativa de borracha irradiada que possui massa molar muito baixa em virtude da elevada cisão de cadeia, propiciando a formação de forças intermoleculares mais fracas que facilitam o rompimento das cadeias.

A Figura 3 apresenta os resultados das análises de dureza dos compostos de borracha clorobutílica com e sem adição de borracha butílica irradiada. Verificou-se acréscimo de valores de dureza para as amostras contendo borracha recuperada devido à adição de borracha de baixa massa molar. Pois as moléculas de baixa massa molar possuem maior mobilidade e

permitem um melhor empacotamento molecular causando aumento da dureza. Além disso, os resíduos de borracha recuperada por irradiação e cisalhamento, podem conter agentes de cura residual, que podem aumentar o grau de cura e conseqüentemente a dureza da borracha.

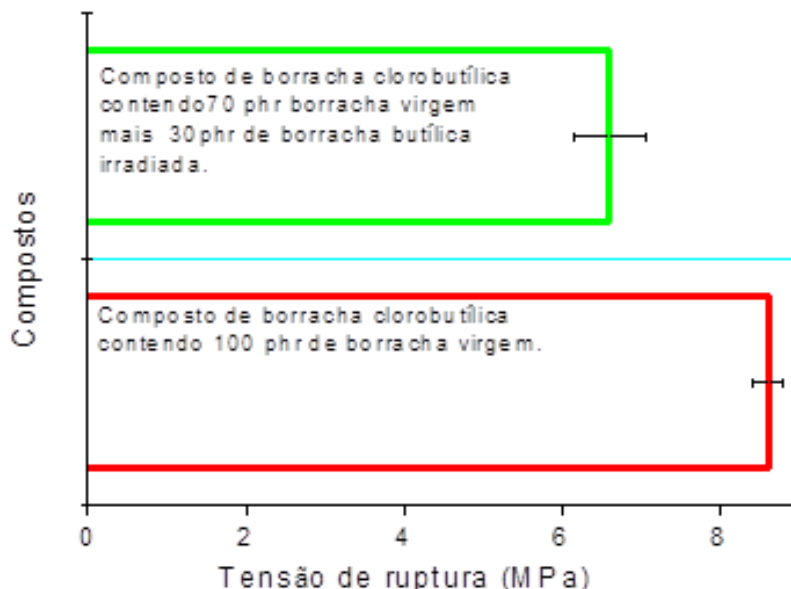


Figura1. Tensão de ruptura dos compostos de borracha clorobutílica com e sem incorporação de borracha butílica irradiada.

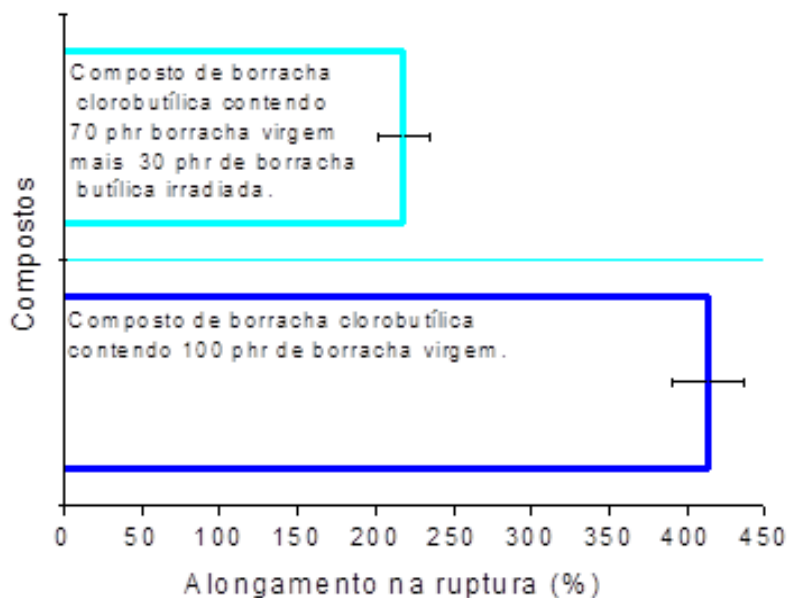


Figura 2. Alongamento na ruptura dos compostos de borracha clorobutílica com e sem incorporação de borracha butílica irradiada.

Os parâmetros reométricos para os compostos formulados com borracha clorobutílica pura e clorobutílica misturada com borracha butílica irradiada, estão apresentados na tabela 2.

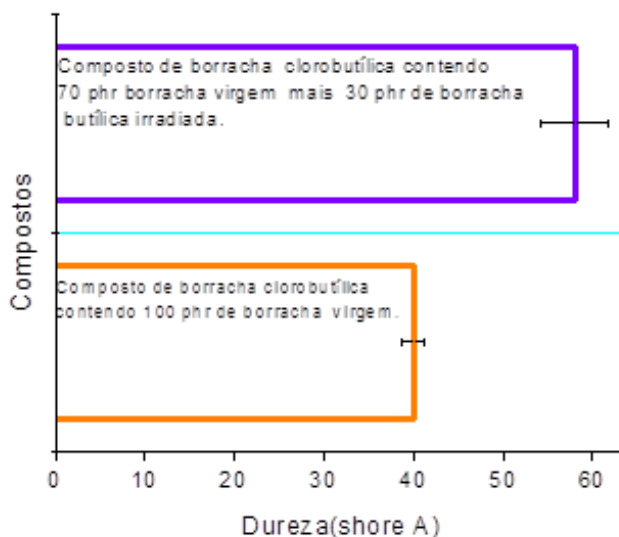


Figura 3. Dureza dos compostos de borracha clorobutílica com e sem incorporação de borracha butílica irradiada

Tabela 2. Dureza dos compostos de borracha clorobutílica com e sem incorporação de borracha butílica irradiada.

Compostos	MH dN·m	ML dN·m	ΔM dN·m	Ts ₁ min
70 phr borracha virgem mais 30 phr de borracha butílica irradiada	7,36	1,81	5,55	0,88
100 phr de borracha virgem	6,71	0,92	5,79	0,93

“ML: torque mínimo; MH: torque máximo; ΔM : diferença entre os torque (MH – ML); e Ts₁: tempo de processamento seguro.”

Observa-se um ligeiro aumento no torque mínimo (ML) para o composto contendo borracha irradiada, este parâmetro está relacionado à viscosidade da composição na temperatura do ensaio, e, dessa forma, é um indicativo da processabilidade [12]. Portanto é um indicativo de aumento no tempo de processamento desta mistura.

O torque máximo (MH) está relacionado à formação de ligações cruzadas. Os resultados para esse parâmetro também mostraram aumento de valores para o composto contendo borracha irradiada possivelmente devido à presença de agente de cura residual na borracha recuperada [13].

O Ts₁ é um parâmetro importante fornecido pelo reômetro de disco oscilatório, pois indica o tempo de segurança de processo, isto é, o tempo limite para o início da formação de ligações cruzadas desta forma o decréscimo de valores desse parâmetro para o composto contendo borracha, sugere a presença de algum tipo de aceleração residual. Esses resultados permitem que os artefatos produzidos com esse tipo de formulação sejam obtidos em tempos similares aos fabricados com misturas contendo 100 phr de borracha virgem.

CONCLUSIONS

A avaliação das propriedades físico-químicas, dos compostos contendo borracha recuperada, mostrou que a influência da adição de borracha recuperada por irradiação, propicia ligeiro decréscimo nos valores de tensão e alongamento na ruptura. Entretanto os resultados também indicam a compatibilidade dessa incorporação.

O processamento com raios gama das borrachas butílicas e a sua substituição por partes de borracha virgem, demonstra grande viabilidade técnica para a aplicação em processos industriais de recuperação deste tipo de borracha. Considerando as dificuldades em se reciclar borrachas vulcanizadas, principalmente quanto ao seu reprocessamento, destacam-se a importância e eficiência na incorporação de resíduos destes materiais em seu processo original sem a adição de nenhum aditivo.

Acknowledgments. Os autores agradecem a *Embrarad/CBE* pelo processo de irradiação, a *Pirelli* pela doação dos elastômeros, *Basile Química* pelas matérias-primas, *Flexlab* pelo processamento dos compostos, ao CNPq e IPEN/ NEN-SP pelo apoio financeiro.

REFERENCES

- [1] Lagarinhos CAF, Tenório JAS, *Rev. Ciência e Tecnologia*, **18** (2), 106 (2008)
- [2] Adhikari B, De D, Maiti S, *Rev. Progress in Polymer Science*, **25** (7), 909 (2000)
- [3] Lloyd CA "Evaluation of Waste Tire Devulcanization" Technologies. California Environmental Protection Agency, C.2, 2004, Retrieved from: <http://www.ciwmb.ca.gov/Publication/Tires/62204008.pdf>. Access: Fev, 18, 2014.
- [4] Scuracchio CH, Bretas RES, Isayev AI, *J.Elastomers and Plastics*, **36**, 45 (2004)
- [5] Levin VY, Kim SH, Isayev AI, Von Meerwall E, Massey J, *Rubber Chemistry and Technology*, **69**, 103 (1996)
- [6] Papautsky D, *Rev. Borracha Atual*, **45**, 42 (1999)
- [7] Makuuchi K, Cheng S, *Radiation Processing of Polymer Materials and Its Industrial Applications*, 6^a edition. Nova York (EUA): John Wiley & Sons Inc, 2012
- [8] Zaharescu T, Postolache C, Giurginca M, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59** (6), 969 (1996)
- [9] Norma ASTM D 3182-08, *Standard Practice for Rubber-Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets*, Vol. 09.01, Filadelfia (USA): American Society for Testing and Materials, 2008
- [10] Norma ASTM D 412-08, *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension*, Vol. 09.01, Filadelfia (USA): American Society for Testing and Materials, 2008
- [11] Norma ASTM D 2240-08, *Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness*, Vol. 09.01, Filadelfia (USA): American Society for Testing and Materials, 2008
- [12] Visconte LLY, Martins AF, Nunes RCR, Suarez JCM, *Rev. Polímeros*, **11** (2), 76 (2001)
- [13] Gibala D, Hamed GR, *J. Rubber Chemistry Technology*, **67**, 636 (1994)