

APLICAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA PARA INCORPORAÇÃO DO PÓ DE BORRACHA EM FORMULAÇÕES DE BORRACHA NATURAL E EPDM

Ludmila Y. P. Kiyani^{1*}, Duclerc F. Parra¹, Ademar B. Lugão

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN - CNEN/SP
Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) (ludmilapozzo@gmail.com)
Av. Professor Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, 05508-000, São Paulo, SP – Brasil

Resumo– O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento da reutilização das rebarbas de borracha, na forma de pó, da indústria de borracha a partir de pó de borracha de EPDM e de borracha natural com SBR. O pó de borracha foi irradiado e reutilizado nas formulações de artefatos de borracha por vulcanização clássica. O material processado foi irradiado em fonte de ⁶⁰Co nas doses de 50, 100, 150 e 200 kGy e taxa de dose de 5 kGy s⁻¹, à temperatura ambiente. A radiação criou sítios ativos de devulcanização para posterior integração do material (pó de borracha) em formulações de uso comercial. Os processos foram comparados e os seus produtos caracterizados por métodos de análise das propriedades físicas, como tração e alongamento. Foram encontrados resultados satisfatórios, observando uma importante cisão da cadeia de EPDM demonstrada pelo aumento do alongamento.

Palavras-chave: *Pó de borracha, devulcanização, radiação gama.*

Introdução

O uso da irradiação em polímeros vem crescendo cada vez mais devido às grandes possibilidades de modificação de suas propriedades, minimizando ou evitando o uso de solventes, iniciadores ou aditivos potencialmente tóxicos. Os polímeros têm uma grande variação em sua interação com a radiação ionizante.

A interação da radiação ionizante com polímeros resulta na formação de moléculas ionizadas e moléculas excitadas que posteriormente se recombinam ou se dissociam para produzir radicais livres ou ions. O excesso de ions é neutralizado pelo processo de solvatação. A formação de radicais livres é o processo mais importante da interação da radiação ionizante com os polímeros. Estes radicais livres têm uma participação importante nas reações químicas que ocorrem nos polímeros irradiados.

As transformações estruturais, induzidas pela radiação ionizante, produzem mudanças nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais irradiados. Ainda que a radiação e a degradação ocorram simultaneamente durante a irradiação do polímero, um destes processos é geralmente predominante, dependendo da estrutura química do polímero, da dose, da taxa de dose e tipo de radiação e das condições (meio, pressão e temperatura) nas quais o material é irradiado [1].

A radiação ionizante apresenta condições favoráveis para o seu emprego no reprocessamento de polímeros. Destacam-se o baixo custo, alto rendimento, menor consumo energético e ausência de resíduos nos materiais irradiados e no meio externo [2].

Materiais poliméricos não se decompõem facilmente, a eliminação de resíduos de polímeros é um grande problema ambiental, de caráter global. A reciclagem representa uma alternativa econômica e ambientalmente recomendável para os polímeros consumidos e descartados pela sociedade [3].

No que se refere às borrachas, objeto desse trabalho, sua decomposição natural é muito mais lenta, devido às suas estruturas serem extremamente reticuladas, formando uma rede tridimensional, o que torna esse material insolúvel e infusível [4]. Além disso, esta estrutura tridimensional acarreta diversos problemas para a recuperação e o reprocessamento desse material.

Apesar dos vários processos já desenvolvidos e aplicados para reciclagem de borracha, a operação prática desses processos ainda apresenta vários desafios, sejam eles de ordem de escala ou em relação à qualidade do material recuperado, principalmente no que se refere ao comprometimento da estrutura principal da borracha, responsável pelas propriedades físico-mecânicas finais dos artefatos [5].

A incorporação desses resíduos como carga em outras formulações de borracha tem sido uma prática bastante utilizada e estudada nas indústrias de reciclagem e centros de pesquisas [6]. No entanto, os problemas associados ao tamanho de partícula, adesão, viscosidade e processabilidade ainda são os mais desafiadores na busca por uma metodologia adequada para recuperação total da borracha.

Este trabalho tem como principal objetivo a reutilização das rebarbas de borracha, na forma de pó, da indústria de borracha. As borrachas utilizadas serão a borracha natural com SBR e a borracha EPDM (etileno-propileno-dieno).

Parte Experimental

Materials

Neste trabalho foram usados os pós de borracha de NR + SBR e EPDM. Foram incorporados nas formulações clássicas de borracha na proporção de 30 e 50 phr de master-bach, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Formulações clássicas para incorporação do pó de borracha.

Componentes	Quantidades em PHR (Amostra 1)	Quantidades em PHR (Amostra 2)
<i>Borracha Natural</i>		
Crepe claro	100	100
Master-bach de Natural	30	50
Ativadores	6	6
Negro de fumo N-550	20	20
Óleo B-140 (parafínico)	10	10
<i>Vulcanização clássica</i>	2 + 2	2 + 2
<i>Aceleração eficiente</i>		
<i>Borracha EPDM</i>		
Nordel 4760	100	100
Master-bach de EPDM	30	50
Ativadores	6	6
Negro de fumo N-550	40	40
Óleo B-140 (parafínico)	10	10
<i>Vulcanização clássica</i>	2 + 2	2 + 2
<i>Aceleração eficiente</i>		

Metodologia

Foram seguidas as seguintes etapas para a confecção dos corpos de prova:

1ª Etapa: Processamento dos master-bach com pó de borracha. Foram misturados o pó de borracha com a borracha crua na proporção de 1:1 (1kg de borracha natural e 1kg de pó de borracha natural) para a borracha natural e na proporção de 1:2 (1Kg de borracha EPDM e 2Kg de pó de borracha EPDM) da borracha EPDM. As amostras foram preparadas em misturador de cilindro aberto (Copê), com dois rolos, capacidade para 40 kg, segundo a norma ASTM D-3182, em temperatura de 50⁰C a 60⁰C.

2ª Etapa: Irradiação dos master-bach com diferentes doses. O material foi irradiado com uma fonte de ⁶⁰Co em doses de 50, 100 e 150kGy a cerca de 5 kGy taxa s⁻¹, à temperatura ambiente. As amostras foram irradiadas na EMBRARAD/CBE.

3ª Etapa: Processamento das formulações com diferentes proporções do master-bach irradiado. Nas formulações foram acrescentadas quantidades de master-bach nas proporções de 30 phr e 50 phr. Nas formulações também foram acrescentados aditivos descritos na tabela 1 e foram preparadas em misturador de cilindro aberto nas mesmas condições descritas na 1ª etapa.

4ª Etapa: Foram realizadas ensaios de tração e alongamento das amostras irradiadas e não irradiadas (branco). As análises foram feitas de acordo com a norma ASTM D 412 [7].

Os ensaios de tração e alongamento foram realizados em um dinamômetro Instron, modelo 5100, segundo as normas ASTM D 412, à temperatura ambiente e velocidade de separação das garras de 500 mm /min. Foram utilizados corpos de prova padronizados.

Resultados e Discussão

As maiores alteração nas propriedades dos materiais poliméricos por exposição à radiação ionizante resultam basicamente de duas reações principais que ocorrem na molécula do polímero: a cisão das ligações principais das cadeias (degradação) e a reticulação. Embora estes dois processos possam ocorrer simultaneamente em todos os polímeros, a predominância de um ou outro efeito depende, sobretudo da estrutura química de cada polímero, assim como das condições de irradiação (ambiente de irradiação, dose absorvida e débito de dose) [8].

Na fig. 1 são mostrados os resultados para os testes de resistência a tração e alongamento para a borracha natural, verifica-se que com a amostra 1, os valores de alongamento decaem à medida que a dose aumenta e a tração aumenta com o aumento da dose. Isso pode indicar que houve mais reticulação do que cisão. Já na borracha natural com a amostra 2, até a dose de 50 kGy apresentou o mesmo comportamento que a borracha com a amostra 1, a partir da dose de 50 kGy o alongamento aumentou e a tração diminuiu caracterizando uma possível cisão das cadeias da borracha natural. Depois da dose de 100 kGy verifica-se que tanto a amostra 1 como a de 2 apresentaram uma possível degradação do material com a perda de suas propriedades mecânicas.

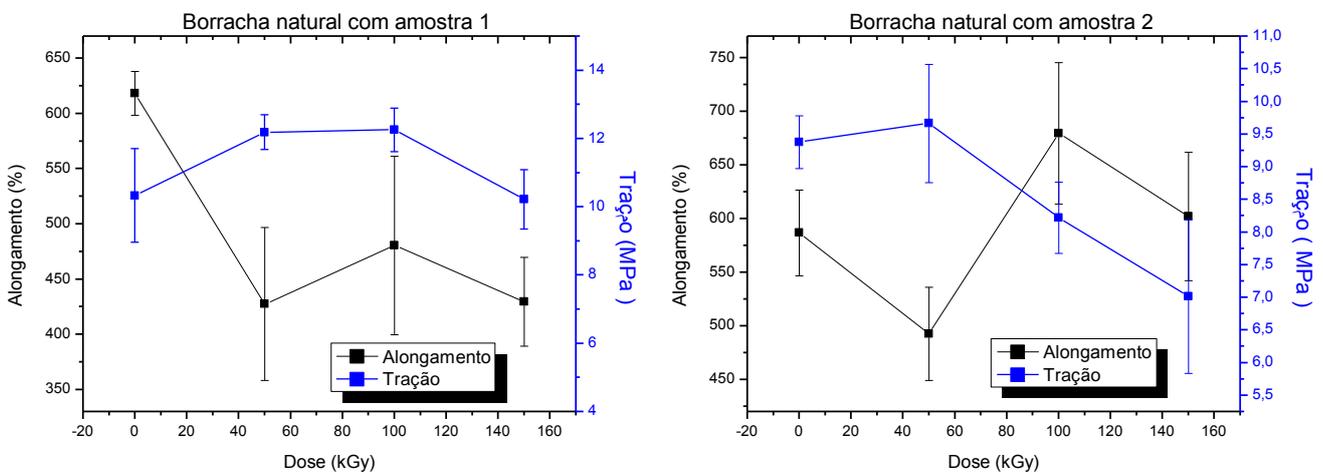


Figura 1: Gráficos de tração e alongamento da borracha natural da amostra 1 e amostra 2.

Na fig. 2 são mostrados os resultados para a borracha EPDM. Verifica-se que com amostra 1 o alongamento aumentou à medida que a dose aumentou até 50kGy, depois observamos uma ligeira queda, a tração diminuiu com o aumento da dose. Isso pode indicar que houve mais cisão do que reticulação. Observa-se que a amostra 2, de 0 kGy até a dose de 50 kGy ,o alongamento e a tração aumentaram caracterizando uma possível cisão das cadeias da borracha EPDM. Depois da dose de 100 kGy verifica-se que tanto a amostra 1 como a amostra 2 apresentaram uma possível degradação do material com a perda de suas propriedades mecânicas.

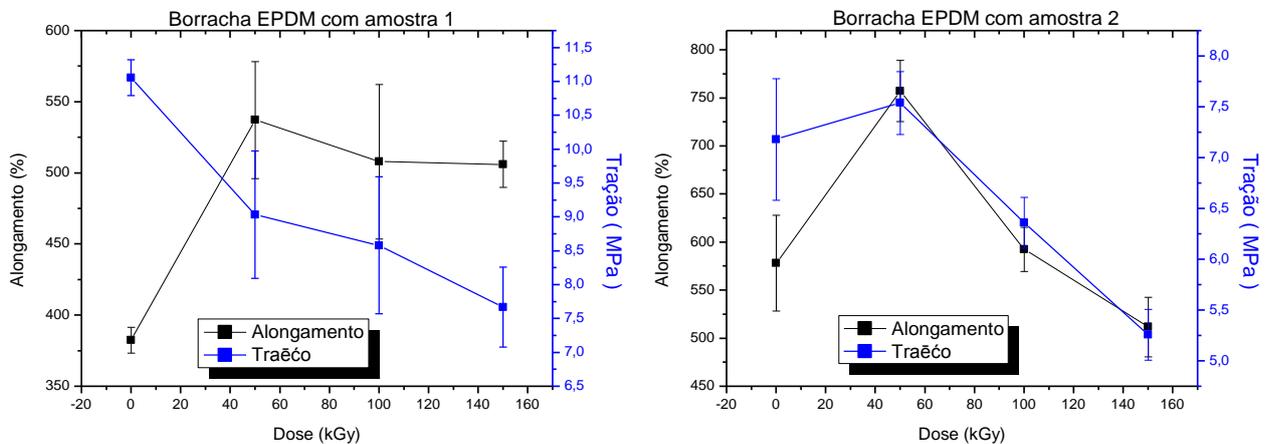


Figura 2: gráficos de tração e alongamento da borracha de EPDM com amostra 1 e amostra 2.

Conclusão

Na borracha natural, como já conhecido, ocorre uma maior tendência a reticulação com o efeito da radiação ionizante, em decorrência de sua cadeia polimérica de polisopreno onde suas duplas ligações encontram-se na cadeia principal do polímero [9]. Já na borracha de EPDM pode-se observar uma predominância de cisão, até a dose de 50 kGy. Os copolímeros de EPDM apresentam uma pequena insaturação (duplas ligações) residual, encontrada perifericamente à cadeia molecular principal e é esta insaturação pendente conduz a reticulação via vulcanização clássica mais aceleração eficiente, e isto pode explicar o fato deste polímero ter uma maior tendência a cisão do que a reticulação com o efeito da radiação gama.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao IPEN- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade realização do trabalho, a Basile Química LTDA pelo fornecimento das matérias primas e a EMBRARAD/CBE pela irradiação das amostras.

Referências

1. R. Manshaie; S.N. Khorasani; S.J. Veshare, M.R. Abadchi, *Elsevier Applied Science Radiation Physics and Chemistry* 2011, 80, 100–106.
2. T. Zaharescu; C. Cazac; S. Jipa; R. Setnescu *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2001, 185, 360-364.
3. H.M Costa; V.D. Ramos; M.C.G. Rocha; *Polymer Testing* 2006, 25, 498–503.
4. C. A. Harper; *In: Modern plastics handbook*, McGraw-Hill, New York, 1999.
5. T. D. Sreeja; *Polymer Plastic Technology and Engineering* 2003, 42, 239-252.
6. B. Adhikari; D. De; S. Maiti *Progress in Polymer Science* 2000, 25, 909-948.
7. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension*, v. 09.01, 1996 (ASTM D-412).
8. F. A. Makhlis, *Radiation Physics and Chemistry of Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., Jerusalem, 1975.
9. K. Makuuchi, *An Introduction to Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex*, T. R. I. Global Co., Ltd., Thailand, 2003.