



RECICLAGEM DE COMPOSTOS DE BORRACHA CLOROBUTÍLICA POR MEIO DE RADIAÇÃO GAMA

Sandra R. Scagliusi^{1*}, Elizabeth C. L. Cardoso¹, Renato G. dos Santos¹, Ademar B. Lugão¹.

*1 - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes 2242, CEP 05508-000, São Paulo, SP; srscagliusi@ipen.br*

Resumo: No Brasil, como no mundo, o destino correto de resíduos sólidos e seus impactos no meio ambiente, são tão preocupantes que têm sido tratados como política pública de Estado, acarretando uma mudança comportamental por parte das empresas e da sociedade. Materiais poliméricos (plásticos e borrachas) compreendem uma parte cada vez maior dos resíduos urbanos e industriais enviada para aterros. Desenvolvimento de tecnologias para redução de resíduos poliméricos, que são aceitáveis do ponto de vista ambiental, e que são eficazes em termos de custos, tem provado ser um desafio difícil, devido a toda complexidades inerentes à reutilização de polímeros. Estabelecer processos mais eficientes para a reutilização / reciclagem de materiais poliméricos, continua a ser um desafio em todo o mundo. Devido à capacidade de radiação ionizante para alterar a estrutura e propriedades de materiais e o fato de que é aplicável a todos os tipos de polímeros, a irradiação é promissora e eficaz para a gestão dos resíduos sólidos que podem ser utilizados como matérias-primas ou aditivos químicos. Polímeros halogenados têm sido utilizados em larga escala em uma variedade abrangente de aplicações, tais como pneus, reposição de peças (câmaras de ar, pneus revestimentos internos, etc.) e vários artefatos (tampas, juntas, etc.). Devido à baixa insaturação da borracha clorobutílica (cerca de 3%), exibe graus significativos de degradação sob exposição à radiação. O principal efeito dos raios gama em polímeros butílicos é a formação de radicais livres e a cisão de cadeia. Este trabalho tem como objetivo a introdução de uma técnica de recuperação de borrachas clorobutílica pela caracterização de amostras não irradiadas e irradiadas com base nas seguintes propriedades: resistência à tração e alongamento na ruptura, dureza e propriedades reológicas. As doses utilizadas no estudo de degradação por radiação gama foram: 0 kGy, 25 kGy, 50 kGy, 100 kGy, 150 kGy e 200 kGy, a fim de confirmar a viabilidade da borracha clorobutílica para reciclagem. Observou-se que doses superiores a 100 kGy o material apresenta elevado grau de degradação. Pesquisas sobre reciclagem de borracha nesses produtos irá reduzir o impacto negativo sobre o meio ambiente, incluindo a poupança de espaço nos aterros, eliminando os efeitos nocivos sobre os seres humanos e ao meio ambiente além de proporcionar futuras linhas de direção para materiais poliméricos.

Palavras-chave: *borracha clorobutílica, reciclagem, radiação gama, degradação, caracterização.*

RECYCLYNG OF CLOROBUTYL RUBBER COMPOUNDS SUBJECTED OF GAMMA RADIATION

Abstract: In Brazil, as in the world, the correct destination of solid waste and its impacts on the environment are so worrying that have been treated as public policy of the State, leading to behavioral change on the part of business and society. Polymeric materials (plastics and rubbers) comprise a growing proportion of urban and industrial waste sent to landfills. Development of technologies for reducing polymeric residues that are acceptable from an environmental point of view, and which are effective in terms of cost, has proven a difficult challenge due to the inherent complexities of all reuse polymers. To establish more efficient processes for reuse / recycling of polymeric materials remains a challenge throughout the world. Due to ionizing radiation ability to alter the structure and properties of materials and the fact that it is applicable to all types of polymers, irradiation is promising and effective for the management of solid waste which can be used as raw materials or additives chemicals. Halogenated polymers have been used on a large scale in a broad variety of applications, such as tires, spare parts (tubes, tire liners, etc.) and various artifacts (covers, gaskets, etc.). Due to the low unsaturation of chlorobutyl rubber (about 3%), shows significant levels of degradation upon exposure to radiation. The main effect of gamma rays on butyl polymers is the formation of free radicals and the chain scission. This paper aims to introduce a rubber recovery technique chlorobutyl rubber the characterization of non-irradiated and irradiated samples based on the following properties: tensile strength and elongation at break, hardness, and rheological properties. The radiation doses used in the study were degradation range: 0 kGy, 25 kGy, 50 kGy, 100 kGy, 150 kGy and 200 kGy, in order to confirm the feasibility of recycling chlorobutyl rubber. It was observed that doses greater than 100 kGy, the material exhibits a high degree of degradation. Research on rubber recycling these products will reduce

the negative impact on the environment, including space saving in landfills, eliminating harmful effects on humans and the environment as well as providing future direction lines for polymeric materials.

Keywords: *chlorobutyl rubber, recycling, gamma radiation, degradation, characterization.*

Introdução

A borracha de Clorobutil (CIIR) é manufaturada de forma muito semelhante à borracha butílica (IIR) (copolímero de isobutileno e isopreno), e é obtida pela cloração desta última, sendo que o conteúdo de cloro varia de 1,1% a 1,3% [1]. A introdução do cloro no grupo isopreno melhora as propriedades da borracha, apresentando desta forma algumas vantagens, como por exemplo, elevada velocidade de vulcanização, baixa deformação permanente e compatibilidade com outras borrachas [2]. Portanto pode-se combinar a excelente resistência ao ozônio e permeabilidade a gases além da boa estabilidade térmica e elevada resistência à ação de oxigênio. Ela tem sido usada em uma grande variedade de aplicações, tais como partes de pneus (câmaras de ar, revestimento interno de pneus, etc.) e artefatos diversos (tampas, vedações, etc.) [3].

Nos últimos anos, a produção da indústria de borracha aumentou e como os materiais poliméricos não se decompõem simplesmente, a eliminação de resíduos de polímeros no meio ambiente é um problema muito importante para os municípios e os governos. Várias políticas globais e nacionais têm sido desenvolvidas e propostas em todo o mundo relacionadas com a eliminação de resíduos sólidos tais como plásticos e pneus usados. Como a maioria destes resíduos contém derivados de petróleo, a reutilização e / ou reciclagem são muito importante para proteger os recursos naturais não renováveis. Mas, infelizmente as borrachas vulcanizadas não são reutilizáveis, por causa da estrutura de rede dimensional da borracha vulcanizada. Portanto, um processo de desvulcanização ou uma degradação controlada pode ser aplicado para a regeneração ou a recuperação destes materiais [4].

A borracha desvulcanizada pode servir como substituta da borracha virgem, em alguns casos, na formulação de um novo composto, diminuindo os custos de manufatura. A borracha desvulcanizada pode ser revulcanizada com ou sem o uso de outros componentes [5,6].

A irradiação de alta energia oferece soluções únicas para o problema da reciclagem, devido à sua capacidade para induzir a reticulação ou cisão de uma vasta gama de material, sem introdução de iniciadores químicos e sem dissolver a amostra, evitando assim a separação das fases. O principal e praticamente único efeito das radiações ionizante na borracha butílica é a cisão de cadeia, com redução significativa da massa molar [7]. Ao contrário da maioria dos elastômeros com altos níveis de insaturação, borracha butílica apresenta significativa degradação causada pela ação da radiação ionizante. Além de possuir uma significativa vantagem econômica e ecológica em relação ao controle químico, térmico e métodos mecânicos [8].

Este trabalho tem como objetivo a introdução de uma técnica de recuperação de borrachas clorobutílica, usando um composto básico de uso na indústria automobilística. As amostras foram irradiadas com raios gama nas doses de 25 kGy a 200 kGy. As propriedades dos compostos irradiados foram medidas e, em seguida, foram comparados com os valores do composto de borracha clorobutílica sem irradiação.

Experimental

Material

A borracha clorobutílica utilizada foi a Clorobutil HT 1066 fabricada pela Exxon Mobil Chemical e teve como referência as formulações usadas como padrão na indústria de pneus e autopeças (Tabela 1). Para obtenção dos compostos as misturas foram preparadas em um misturador de cilindro aberto (*Copê*), com dois rolos com capacidade para 40kg, segundo norma ASTM D-3182 [9].

Tabela 1- Formulação de borrachas clorobutílicas

Ingredientes	Quantidades (phr)
Borracha Clorobutílica	100
Oxido de Zinco	5
Ácido esteárico	1
Óxido de Magnésio	0,5
Óleo Naftênico	28
Negro de Fumo GPF 660	75
Enxofre	0,5
ZBEC	2

As amostras foram vulcanizadas em prensa hidráulica com aquecimento elétrico (HIDRAUL-MAQ) à pressão de 5 MPa e temperatura de 165 ° C para determinação do tempo ótimo de cura (determinada a partir de um Rheometro Monsanto R-100).

Metódo

Os corpos de prova de dimensão 11,5 x 11,5 x 0,1 cm³, com peso total de 250g, foram irradiados na Embrarad/CBE, por raios gama utilizando como fonte cobalto 60 (⁶⁰Co) no ar com 5 kGy taxa/h, nas doses de 25, 50, 100, 150 e 200 kGy. Para caracterização das amostras em triplicatas, antes e após as irradiações, foram verificadas as seguintes propriedades:

Tensão e Alongamento na Ruptura

É definida como a força aplicada por unidade de seção reta inicial de um corpo de prova, no momento da ruptura (ASTM D 412) [10]. Os testes foram realizados em dinamômetro da marca EMIC, modelo DL 300 com capacidade máxima de 300 kN.

Dureza

Os índices numéricos de dureza podem representar a profundidade da penetração ou valores arbitrários convenientes, derivados desta (ASTM D 2240) [11]. A dureza é uma das propriedades mais medidas da borracha e o durômetro é o instrumento de prova utilizado. O aparelho empregado foi um durômetro Shore A, *Instrutemp*, modelo digital portátil Dp-100, que possui uma agulha de formato tronco cônico, sobressaindo da caixa do aparelho, mantida na posição zero da escala por ação de uma mola.

Características reométricas

A análise reométrica dos compostos elastoméricos foi realizada submetendo uma amostra não vulcanizada do composto a um ensaio no Reômetro Monsanto MDR 2000 o qual fornece a curva reométrica sob a qual são calculados os dados de interesse, M_H (torque máximo) e M_L (torque mínimo). As análises foram realizadas de acordo com a norma ASTM D-2084 [12].

Resultados e Discussão

A borracha clorobutílica exhibe significativa degradação sob a ação da radiação ionizante. O principal e praticamente único efeito das radiações ionizante nesta borracha é a cisão de cadeia com redução significativa da massa molar. A presença de halogênios na borracha butílica induz a uma diminuição da resistência do material à ação da radiação, isto ocorre devido às diferentes energias de ligação. Os resultados da tensão e alongamento na ruptura e dureza com as diferentes doses de irradiação são mostrados na Fig. 1.

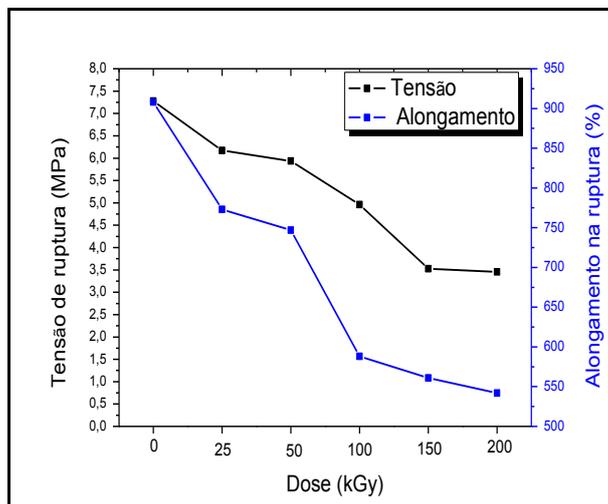


Figura 1. Efeito da dose de irradiação na tensão e alongamento na ruptura dos compostos de borracha clorobutílica irradiados e não irradiados.

Observando-se a Fig. 1, pode-se concluir que com o aumento da dose ocorre uma perda significativa de propriedades dos compostos vulcanizados, como esperado a perda de resistência a ruptura acompanha o decréscimo do alongamento, indicando um material menos elástico e mais rígido, pois quanto menor o alongamento maior a rigidez do material. Observa-se que houve uma cisão de cadeia com o respectivo amolecimento da amostra, demonstrando que para doses acima 100 kGy ocorre uma perda mais acentuada de propriedades, apresentando um elevado grau de degradação e sugerindo uma despolimerização da cadeia principal.

A Fig. 2 mostra a variação da dureza do composto em função da dose de irradiação, observa-se que não houve variações significativas na dureza do composto com o aumento da dose de irradiação. Verificou-se que com doses altas acima de 150 kGy ocorre um amolecimento da borracha, provavelmente causado pela degradação do composto.

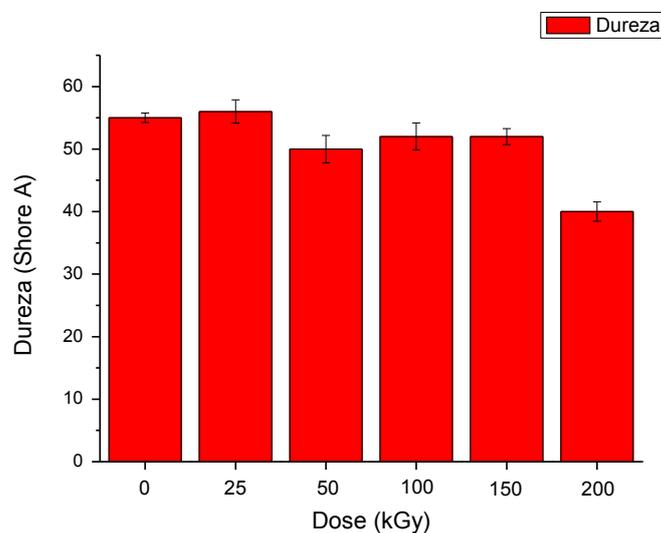


Figura 2. Efeitos das doses de radiação na dureza dos compostos de borracha clorobutílica irradiados e não irradiados.

Os valores de $\Delta M = (MH - ML)$ fornece uma ideia qualitativa da densidade de ligações cruzadas, uma vez que o aumento da diferença entre os torques sugere um aumento do grau de reticulação. A tabela 2 mostra os valores obtidos de ΔM para as amostras de borrachas butílicas e halobutílicas irradiadas.

Os valores obtidos mostraram tendência de cisão de cadeia seguida de elevado grau de degradação. Os valores de ΔM decrescem em virtude da degradação do material, pois o torque requerido para oscilar o rotor do reômetro é quase nulo em razão da baixa densidade de reticulação.

Tabela 2. Resultado do ΔM (lb.in) dos compostos de borracha clorobutílica irradiados e não irradiados.

Doses	ΔM
0 kGy	18,62
25 kGy	0,83
50 kGy	0,72
100 kGy	0,43
150 kGy	0,77
200 kGy	-

Conclusões

O estudo e aplicação do método mostraram que a radiação gama, pode ser usada para reciclar a borracha clorobutílica, pois possui as seguintes vantagens: Boas qualidades apresentadas pela borracha clorobutílica recuperada; simples processamento de recuperação; degradação da borracha clorobutílica é controlada basicamente pela dose aplicada, porque o processo de degradação é geralmente realizado em virtude da formação de radicais livres que durante a irradiação causam abstração do halogênio. Verificou-se também que método de irradiação não causa poluição ambiental porque é realizada sem a introdução de aditivos químicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Embrarad/CBE pela irradiação das amostras, a Pirelli pelo fornecimento das borrachas, Basile Química pelo fornecimento de matéria-prima e a Capes pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Morton, M., *Rubber Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
2. Nagdi, K.I, *Manuale della Gomma*, Tecniche Nuove, Italia, 1987.
3. D.J.T. Hill; J.H. O'Donnel; M.C.S. Perera; P. J. Pomery, *Polymer*, 1995, 36, 4185.
4. B. Karaagaç; M. Sen; V. Deniz O. Güven, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2007. 65, 290.
5. Lloyd, C.A. Evaluation of Waste Tire Devulcanization Technologies. Califórnia Environmental Protection Agency, State of Califórnia, Chap. 2, p.4, 2004. Disponível em: <http://www.ciwmb.ca.gov/Publication/Tires/62204008.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2015.
6. B. Adhikari.; D. De; S. Maiti, *Progress in Polymer Science*. 2000, 25, 909.
7. A. Harttacharya, *Progress in Polymer Science*. 2000, 35, 371.
8. T. Zaharescu; C. Postolache; M. Giurginca, *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 59, 969.
9. Annual Book of Astm Standards, "Standard Practice for Rubber- Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets". v. 09.01, 2008 (ASTM D-3182).
10. Annual Book of Astm Standards, "Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubber and Thermoplastic Elastomers - Tension", v. 09.01, 2008 (ASTM D-412).

11. Annual Book of Astm Standards, "Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness", v. 09.01, 2008 (ASTM D-2240)
12. Annual Book of Astm Standards, "Standard Test Method for Rubber Property - Vulcanization Using Oscillating Disk Cure", v. 09.01, 2008 (ASTM D-2084).