



Moagem e desvulcanização por micro-ondas da borracha estireno-butadieno (SBR)

D. Hirayama¹, C. Saron^{1,2*}

¹Departamento de Engenharia de Materiais - Escola de Engenharia de Lorena
Universidade de São Paulo, EEL/USP, P.O Box 116, CEP 12600-000 Lorena- São Paulo

²Centro Universitário de Volta Redonda- UNIFOA, Volta Redonda-Rio de Janeiro

(Recebido em 26/08/2011; revisado em 20/01/2012; aceito em 26/01/2012)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O descarte de resíduos de polímeros elastômeros tem sido um problema enfrentado por vários países industrializados ou em desenvolvimento. Rejeitos de borracha vulcanizada oriundos da indústria ou de pneus inservíveis geram danos ambientais graves quando depositados de maneira inadequada no meio ambiente e representam um desafio para a reciclagem mecânica. A desvulcanização de elastômeros por micro-ondas, que tem como princípio a quebra das ligações cruzadas que unem as cadeias poliméricas, tem sido estudada como uma alternativa para viabilizar a reciclagem mecânica de elastômeros termofixos, contribuindo desta forma para agregar valor econômico a rejeitos com potencial poluidor e para a redução de custos às empresas do setor. O objetivo deste trabalho foi estudar o processo de moagem da borracha estireno-butadieno (SBR) para posterior desvulcanização e avaliar parâmetros dos processos de desvulcanização por micro-ondas. Os resultados mostraram que a redução efetiva do tamanho de partícula da borracha só foi possível com a moagem criogênica e que a desvulcanização realizada em batelada foi mais eficiente quando comparada com o método desenvolvido em modo contínuo. O aperfeiçoamento das técnicas de desvulcanização de elastômeros por micro-ondas mostra perspectivas promissoras para a reciclagem mecânica de elastômeros termofixos.

Palavras-chave: Desvulcanização; micro-ondas; reciclagem de borracha; moagem.

Abstract:

The destination of elastomeric wastes has been a problem faced by several industrialized or developing countries. Rubber wastes from industries or from useless tires produce severe damages for the environment when improperly disposed in the environment and represent a challenger for mechanical recycling. Elastomers devulcanization by microwave, which leads to break of crosslinks between polymeric chains, has been studied as an alternative to enable the mechanical recycling of thermosetting polymers, contributing to aggregate economical value to polymeric wastes with pollutant potential and to decrease cost to the companies. The aim of this work was to study the milling process of styrene-butadiene rubber (SBR) for subsequent devulcanization and to evaluate parameters of the microwave devulcanization process. The results showed that effective decrease in rubber size particle was only possible after cryogenic milling as well as microwave devulcanization by bath system was more efficient than devulcanization carried out in continuum system. The improvement of the methods for elastomers devulcanization by microwave shows promising prospects to the mechanical recycling of thermosetting elastomers.

Keywords: Devulcanization; microwaves; rubber recycling; milling.

1. Introdução

O avanço mundial no consumo de produtos industrializados tem causado o aumento na geração de resíduos sólidos que produzem impactos ambientais graves e que representam um desafio para o gerenciamento do lixo em grandes cidades [1].

Os materiais poliméricos têm merecido atenção especial neste cenário, uma vez que os rejeitos pós-consumo e pós-industrial destes materiais têm aumentado em quantidade e em

proporção com relação a outros materiais como o vidro, metais e madeira [2].

A produção mundial de polímeros tem alcançado o nível de 150 milhões de toneladas por ano, com um crescimento aproximado de 5% ao ano. Por outro lado, a reciclagem não atinge 30% do volume total que é produzido [3].

Os polímeros elastoméricos, os quais são empregados em grande escala na indústria automotiva, são considerados de difícil reciclagem por apresentar estrutura química formada por ligações cruzadas que impedem a remoldagem do material

*Email: aron@demar.eel.usp.br (C. Saron)

por simples aquecimento [4]. Devido a esta dificuldade, os rejeitos elastoméricos quase sempre são depositados em locais inadequados, causando uma série de problemas como o assoreamento de rios, a proliferação de insetos peçonhetos e a liberação de gases poluentes quando queimados [5].

A desvulcanização é um processo que tem sido estudado para a reciclagem mecânica de elastômeros, o qual é fundamentado na quebra das ligações cruzadas da borracha vulcanizada, recuperando a plasticidade e a capacidade de moldagem do material [6].

Os métodos de desvulcanização são classificados em térmicos, mecânicos, químicos, biológicos, por ultra-som, por micro-ondas, entre muitos outros que estão sendo desenvolvidos [7].

A desvulcanização por micro-ondas é um método que utiliza a energia eletromagnética para quebrar as ligações S-S e C-S em borrachas trituradas. Com a aplicação das micro-ondas, a temperatura do material aumenta rapidamente, alcançando de 260 a 350°C e as ligações cruzadas são rompidas preferencialmente. As borrachas recuperadas com esse método apresentam melhor desempenho que aquelas tratadas por outros métodos [8].

O objetivo deste trabalho foi estudar o processo de moagem da borracha de estireno-butadieno (SBR) e a posterior desvulcanização em sistemas contínuo e em batelada, buscando gerar subsídios técnicos para o aperfeiçoamento da reciclagem mecânica de elastômeros em escala industrial.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Os materiais utilizados na pesquisa foram preparados a partir da mistura da borracha sintética estireno-butadieno 1502[®], do negro de fumo N330[®], do enxofre e do acelerador de vulcanização N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS).

2.2. Métodos

A incorporação do negro de fumo (NF), do enxofre (S) e do acelerador (AC) na borracha sintética (SBR) foi feita em um moinho de rolos (laminador) da marca Prenmar em sucessivas passagens do material pela seção entre os dois rolos do equipamento que giram em sentidos opostos. A Tabela 1 apresenta a proporção dos componentes da mistura, expressa em relação a cem unidades de borracha (phr).

As borrachas foram vulcanizadas em uma prensa hidráulica à temperatura de 180 °C e pressão de 150 bar.

A redução de tamanho de partícula da borracha foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa em um moinho de facas piloto e posteriormente no mesmo laminador utilizado para a mistura dos componentes, empregando nitrogênio líquido como meio criogênico.

Tabela 1. Composição das amostras

Amostra	Composição (phr)			
	SBR	NF	AC	S
SBR-0	100	0	1,3	2
SBR-40	100	40	1,3	2
SBR-60	100	60	1,3	2
SBR-100	100	100	1,3	2

As borrachas classificadas por meio de peneiras foram submetidas aos processos de desvulcanização em batelada e em modo contínuo.

O processo em batelada foi realizado em um forno doméstico com potência nominal de 700 watts adaptado a um sistema de agitação que é composto de uma haste e um motor com controlador de velocidade (Figura 1).

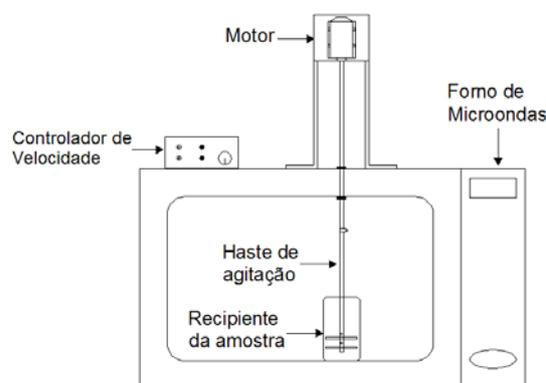


Figura 1. Desenho esquemático do sistema de desvulcanização em batelada

O sistema de desvulcanização em modo contínuo (Figura 2) é composto por um funil de alimentação, uma rosca de transporte, um controlador de velocidade da rotação da rosca, um forno de micro-ondas e uma zona de saída. A potência nominal do forno de micro-ondas é 700 watts.

Nos dois processos de desvulcanização a quantidade de borracha utilizada foi de 60 gramas e o tempo de permanência das amostras foi de dois minutos.

A determinação do grau de desvulcanização foi feita por meio de análises termogravimétricas em um equipamento Shimadzu, TG 50, no qual foram empregadas 10–15 mg das amostras, em uma programação de aquecimento partindo da temperatura ambiente até 900 °C, sob uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, empregando o gás argônio como atmosfera inerte.

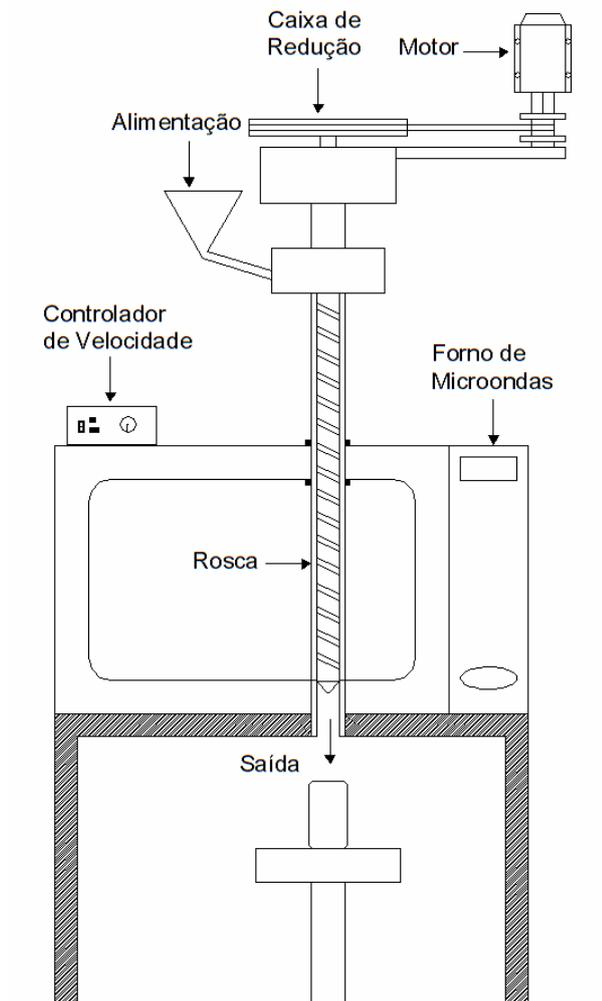


Figura 2. Desenho esquemático do sistema de desvulcanização em modo contínuo

3. Resultados e Discussão

3.1. Moagem da borracha

A moagem é uma etapa importante do processo de reciclagem da borracha por desvulcanização, uma vez que a diminuição do tamanho de partículas da borracha aumenta a área superficial do material que estará exposto às micro-ondas e diminui o gradiente de temperatura entre o interior da partícula e a sua superfície. Portanto, foi necessário estabelecer uma metodologia para a obtenção da borracha com tamanho de partícula adequado para posteriormente avaliar os processos de desvulcanização.

A Figura 3 apresenta o resultado de classificação granulométrica para as peneiras de 20, 30, 40, 50 e 60 *mesh* da borracha triturada somente pelo moinho de facas.

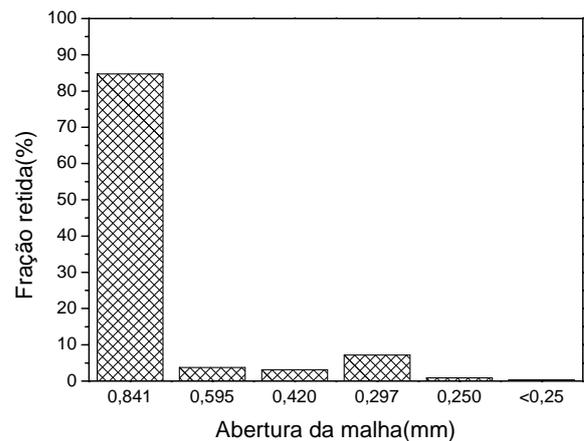


Figura 3. Classificação granulométrica utilizando somente moinho de facas

Pode-se observar que mais de 80% do material ficou retido na peneira com abertura de malha de 0,841mm (20 *mesh*), o qual é considerado como um tamanho de partícula grande para os propósitos do trabalho.

O princípio da moagem por moinhos de facas é baseado no impacto sofrido pela borracha quando se encontra na região entre as facas fixas apoiadas na carcaça do equipamento e as facas móveis presas em um rotor. Devido à capacidade da borracha de dissipar a energia mecânica imposta pelo equipamento e pela diminuição da região de impacto das partículas com tamanhos menores, a redução do tamanho se torna cada vez mais difícil ao longo do processo.

Devido à ineficácia do método inicial de moagem, o material obtido no moinho de facas foi, na sequência, triturado em um moinho de rolos, tipo laminador, utilizando resfriamento. A Figura 4 apresenta o perfil de distribuição de tamanhos de partículas da borracha após a moagem criogênica.

Nota-se que o perfil de distribuição de tamanhos de partículas assumiu características de uma curva de distribuição unimodal com frações de borracha retida principalmente na peneira com abertura de malha de 0,420mm (40 *mesh*).

Pode-se observar que 98% da borracha triturada atravessou a peneira com abertura de malha de 0,841mm (20 *mesh*), sendo classificada ao longo das peneiras posteriores.

As frações com maior quantidade de borracha foram as que ficaram retidas nas peneiras de 30, 40 e 50 *mesh*. Portanto, a moagem criogênica demonstrou ser uma técnica eficiente e viável para a redução de tamanho das partículas da borracha, sendo capaz de atingir os resultados desejados em um curto espaço de tempo, com o mínimo de perda de material durante o processo.

Embora a moagem criogênica envolva um custo relacionado ao uso de nitrogênio líquido, este custo é compensado pelo menor tempo de moagem e pela economia com energia elétrica necessária para o funcionamento dos moinhos.

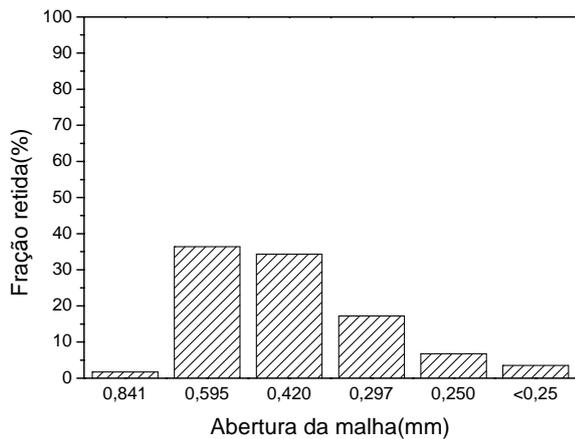


Figura 4. Classificação granulométrica utilizando moinho de facas e moinho de rolos com resfriamento

3.2. Desvulcanização da borracha moída

A termogravimetria tem se mostrado como uma técnica importante para avaliar o grau de desvulcanização da borracha SBR. A fração desvulcanizada da borracha na forma de cadeias poliméricas livres apresenta menor estabilidade térmica do que a porção do material que permanece vulcanizada na forma de uma estrutura reticulada tridimensional.

Na Figura 5 é feita uma comparação entre as curvas de derivada de perda de massa em função de temperatura (DTG) para a amostra de SBR com 100 phr de negro fumo desvulcanizada no sistema em batelada.

Nota-se em ambas as curvas a existência de dois estágios distintos de perda de massa. O primeiro entre 140 e 300 °C, atribuído à decomposição térmica de cadeias livres, e o segundo entre 320 e 500 °C, atribuído à fração do material reticulado.

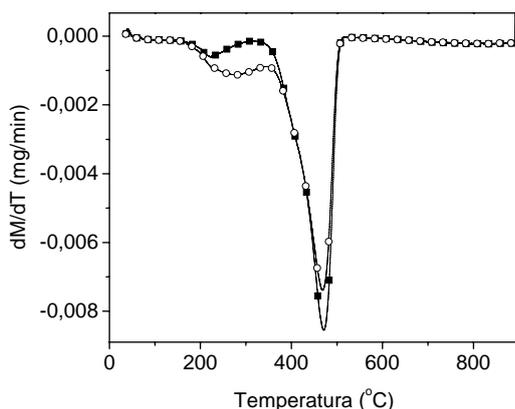


Figura 5. Análise termogravimétrica diferencial da borracha SBR com 100 phr de negro de fumo: borracha vulcanizada (■-); borracha desvulcanizada (-○-)

A principal distinção entre as curvas da borracha vulcanizada e da borracha desvulcanizada é a maior intensidade do primeiro estágio de decomposição da borracha desvulcanizada, indicando um aumento no conteúdo de cadeias poliméricas livres, resultantes do processo de desvulcanização.

Para avaliar o grau de desvulcanização (GD) alcançado em cada amostra foi feita a diferença entre a massa perdida pela borracha desvulcanizada (BD) e a massa perdida pela borracha vulcanizada (BV) no evento situado entre 140 e 300 °C. Os resultados para a borracha desvulcanizada em batelada com granulometria de 20 mesh são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados do grau de desvulcanização para borracha desvulcanizada em batelada

NF (phr)	BD	BV	GD
0	7,07	7,41	-0,34
40	4,59	4,71	-0,12
60	7,12	4,26	2,86
100	11,25	3,96	6,29

Nota-se que o aumento do teor de negro de fumo na composição da borracha provoca um aumento na eficiência da desvulcanização do material. Este efeito demonstra a capacidade que o negro de fumo tem de absorver as micro-ondas e converte-las em energia térmica. Por outro lado, o grau de desvulcanização é considerado baixo para permitir a remoldagem do material em novos ciclos de vulcanização.

Os resultados da desvulcanização em sistema contínuo em função do tamanho de partícula da borracha são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados do grau de desvulcanização para borracha desvulcanizada em modo contínuo

NF (phr)	Malha (mesh)	BD	BV	GD
0	20	6,80	7,16	-0,36
0	30	5,34	7,16	-1,82
40	20	4,57	4,77	-0,20
40	30	5,17	4,77	0,40
60	20	3,63	4,35	-0,72
60	30	4,26	4,35	-0,09
100	20	3,69	3,40	0,29
100	30	3,85	3,40	0,45

Observa-se que o grau de desvulcanização em modo contínuo de todas as amostras é insignificante, mostrando que o processo de desvulcanização em modo contínuo não foi eficiente. Primeiramente, a incidência de radiação não foi focalizada exclusivamente no duto de transporte, pois dentro da cavidade ressonante as micro-ondas demonstram um direcionamento aleatório. Apesar de desvulcanizar borrachas com altos teores de negro de fumo e tamanhos de partículas reduzidos o período de permanência da borracha no equipamento foi insuficiente para que mudanças químicas ocorressem. Outro fator relevante que minimiza a probabilidade de desvulcanização é a possível absorção da radiação pela rosca de alimentação, pois este foi

confeccionado de metal, material que absorve radiação. Assim, o sistema desenvolvido para desvulcanização em modo contínuo não apresenta viabilidade técnica para operação e precisa ser aperfeiçoado.

4. Conclusões

A moagem da borracha SBR por meio do uso de nitrogênio demonstra grande viabilidade técnica para a aplicação em processos industriais, pois apresenta alto rendimento na produção de partículas de borracha com dimensões reduzidas em tempo de operação curto.

Apesar do grau desvulcanização por micro-ondas em batelada ser proporcional à quantidade de negro de fumo na borracha, as amostras com alto teor de carga ainda apresentaram valores considerados baixos. Em modo contínuo os resultados não denotam a desvulcanização da borracha, independente da composição.

É possível que com o aperfeiçoamento do equipamento de desvulcanização em modo contínuo e a combinação de outros tratamentos possam levar a resultados que permitam viabilizar o uso da desvulcanização como uma forma de reciclagem mecânica para rejeitos de polímeros elastoméricos termofixos.

Referências

- [1] Seng, B.; Kaneko, H.; Hirayama, K.; Hirayama, K. K. **Municipal solid waste in Phnom Penh, capital city of Cambodia.** *Waste Management*, v. 29, p. 491-500, 2011.
- [2] Spinacé, M. A. S.; De Paoli, M. A. **A tecnologia da reciclagem de polímeros.** *Quim. Nova*, v. 28(1), p. 65-72, 2005.
- [3] Park, C. H.; Jeon, O. S.; Yu, H. S.; Han, O. H.; Park, J. H. **Application of electrostatic separation to the recycling of plastic wastes: separation of PVC, PET, and ABS.** *Environ. Sci. Technol.*, v. 42, p. 249-255, 2008.
- [4] Kleps, T.; Piaskiewicz, M.; Parasiewicz, W. **The use of thermogravimetry in the study of rubber devulcanization.** *Journal of thermal analysis and Calorimetry*, v.60, p. 271-277,2000.
- [5] Fang, Y.; Zhanu, M.; Wang, Y. **The status of recycling of waste rubber.** *Materials and Design*, v. 22, p. 123-127, 2001.
- [6] De S. K.; Isayev A. I.; Khait, K. *Rubber recycling*. New York: Taylor & Francis, 2005. 528p.
- [7] Adhikari, B. **Reclamation and recycling of waste rubber.** *Progress in Polymer Science*, v. 25, p. 909-948, 2000.
- [8] Rajan, V. V.; Dierkes W. K.; Joseph, R.; Noordermeer, J. W. N. **Science and technology of rubber reclamation with special attention to NR-based waste latex products.** *Progress in Polymer Science*, v. 31, p. 811-834, 2006.