



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 1002528-6 A2**

(22) Data de Depósito: 06/01/2010
(43) Data da Publicação: 07/02/2012
(RPI 2144)



(51) *Int.Cl.:*
C08J 11/00
C08J 11/10
H05B 6/78

(54) **Título:** REAPROVEITAMENTO VIA MICRO ONDAS DE BORRACHA VULCANIZADA

(73) **Titular(es):** Comissão Nacional de Energia Nuclear

(72) **Inventor(es):** Ademar Benévolo Lugão, Liliane Landini, Sandra Regina Scagliusi, Sumair Gouveia de Araújo

(57) **Resumo:** REAPROVEITAMENTO VIA MICRO ONDAS DE BORRACHA VULCANIZADA. Para que ocorra o reaproveitamento/reciclagem da borracha, ela passa por um processo de devulcanização via micro ondas. As sobras de borracha são cortadas em pequenos pedaços, e então é submetida a uma unidade geradora de microondas que opera numa frequência de 915 MHz a 2.450MHz e potências de 1.000W a 3.000W. O elastômero devulcanizado é analisado quanto as suas propriedades físico-químicas e depois misturado com borracha virgem em diferentes proporções para uma nova vulcanização.

RELATÓRIO DESCRITIVO DA PATENTE DE INVENÇÃO “REAPROVEITAMENTO VIA MICRO ONDAS DE BORRACHA VULCANIZADA”

A presente invenção corresponde a um processo de reaproveitamento de borracha, proveniente do descarte de artefatos de borracha e de sobras de produção. Para ocorrer o reaproveitamento da borracha, a mesma deverá passar por um processo de devulcanização via micro ondas. A sobra de borracha isenta de impurezas são cortadas em pequenos pedaços, para ser irradiadas em unidade de geração de energia de micro ondas, que opera com frequência de 915MHz a 2.450MHz e potências de 1.000W a 3.000W e possui ainda um sistema de saída de gases residuais e de coleta de material, além do controle automático do tempo de irradiação. O produto resultante poderá substituir algumas partes de borracha virgem e sofrer nova vulcanização.

Atualmente procuram-se diversas alternativas para o gerenciamento de resíduos de borrachas, ou seja, sobras de produção ou artefatos usados, visto que o reaproveitamento dos resíduos provenientes de diferentes processos industriais tem sido objeto de pesquisas, buscando a preservação de diversas fontes de energia, que geram impacto econômico e ambiental. Isto permite que os produtos usados retornem para serem processados na fábrica, em vez de serem despejados em depósitos ou aterros.

O processo reversível da vulcanização da borracha é chamado de devulcanização, tem como objetivo romper as ligações cruzadas carbono-enxofre (C-S) e enxofre-enxofre (S-S), estas ligações são mais fracas que as ligações carbono-carbono (C-C), sendo desta maneira mais fáceis de serem quebradas e mantendo-se assim, (as ligações da cadeia principal). Estes três tipos de ligações químicas são as que constituem uma borracha vulcanizada. Lembrando ainda que a estrutura molecular da borracha devulcanizada seja diferente da estrutura da borracha não vulcanizada. 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, na formação de um novo composto.

Vários são os métodos de recuperação/reciclagem e devulcanização de borracha e são classificados basicamente em três grupos: processos químicos,

processos biológicos e processos físicos. Nestes processos, as maiorias dos produtos finais obtidos são empregadas como carga inerte, apesar da boa miscibilidade com a borracha virgem, além de alguns destes processos, apresentarem altos índices de emissão de gases poluentes que são prejudiciais ao meio ambiente. A patente US 20040132841 é um bom exemplo, pois descreve um processo para devulcanização da borracha curada que é realizado aquecendo-se a borracha a uma temperatura de aproximadamente 150° C. a 300° C. sob uma pressão pelo menos $3,4 \times 10^6$ Pascal, na presença de uma mistura do dióxido de carbono e de 2 butanol. Lembrando que altas temperaturas afetam e destroem as ligações carbono-carbono (C-C), desta forma o produto final obtido por altas temperaturas e pressão não costumam ser eficientes na sua revulcanização.

São conhecidos hoje, vários métodos de devulcanização, a grande maioria destes utiliza solventes, altas temperaturas e pressão, sendo desta maneira, processos poluidores e caros com acentuado gasto de energia, encarecendo o produto final. A patente US 5798394 descreve um processo de devulcanização e funcionalidade de uma borracha vulcanizada pelo processo de desulfurização que é realizado em suspensão com o envolvimento da migalha de borracha vulcanizada por um solvente que incha a borracha vulcanizada de preferência antes ou durante a reação devulcanização e adicionando um dos metais alcalinos, como sódio, para a suspensão. Os metais alcalinos quebram as mono e dupla polisulfídicas ligações cruzadas na borracha vulcanizada, para a borracha libertar um polímero com peso molecular substancialmente igual ao do polímero da borracha antes da vulcanização. Grupos funcionais derivados das moléculas do solvente reagem com a borracha devulcanizada que mantém a mesma estrutura polimérica. Além da borracha devulcanizada são funcionalizados no polímero, negros de fumo que também podem ser recuperados para reutilização de acordo com o processo da presente invenção. A borracha devulcanizada pode ser submetida a uma re-vulcanização, sem separação de polímero do solvente através da adição de uma mistura adequada durante a cura.

Outras patentes, também utilizadas hoje, a patente US 5284625, descreve uma invenção que diz respeito a um contínuo método com aparelho de ultrassom para quebrar o enxofre, carbono (C-S), enxofre-enxofre (S-S), e, se desejar,

carbono-carbono (C-C) em um elastômero vulcanizado. É bem conhecido que elastômeros vulcanizados, com uma rede química tridimensional, não pode fluir sob o efeito do calor e/ou pressão. Isso cria um enorme problema na reciclagem de pneus usados e outros produtos elastoméricos. Através da aplicação de determinados níveis de amplitudes ultra-som e na presença de pressão e calor opcionalmente, as redes tridimensionais do elastômero vulcanizado podem ser discriminadas. Como uma conseqüência mais desejável, torna-se ultrasonicamente tratado os curados de borracha macia, permitindo assim que este material para ser reprocessados e modelados de uma forma semelhante à que foi empregada com elastômeros não curados.

A patente US 4469817 descreve a recuperação de borracha vulcanizada que é efetuada por um método que consiste em transformar a borracha vulcanizada em pó e aquecer até a temperatura de desulfurização da borracha e, depois de concluída a desulfurização, fazer um rápido resfriamento da borracha desulfurizada a uma temperatura que não substancialmente promova a oxidação do produto. Este método afasta outro indispensável processo de incorporação de óleo ou outros aditivos para o pó de borracha vulcanizada, a fim de retardar a oxidação das moléculas da borracha. Quando as borrachas obtidas por este método são misturadas com borracha virgem, o produto resultante mostra degradação das propriedades físicas.

A patente US 2006/029338 descreve o processo no qual pedaços de borracha vulcanizada tem as ligações químicas quebradas e o enxofre removido pelo biotratamento com bactérias hidrofóbicas, semelhante ao ácido mycolítico contido na bactéria mycolata sem degradação significativa do polímero. O produto obtido do uso desta bactéria pode ser reprocessados sozinho ou em misturas com borracha virgem.

A patente US 6407144 descreve um processo para o tratamento de restos de borracha vulcanizada (pneus), no qual utiliza-se a combinação dos processos biológicos e físico com micro ondas. São utilizadas partículas sólidas de borracha vulcanizada, em migalhas, são escolhidas ligações químicas alteradas pela biotratamento com o microrganismo thermophillicus selecionados a partir de microrganismos naturais isolados das ligações de enxofre. Na seqüência é utilizada radiação de microondas para tratar a superfície e para tratar a maior parte interior do miolo de borracha. O resultado dos tratamentos combinados torna a migalha de

borracha mais adequada para uso em novas formulações de borracha. Como resultado, maiores níveis de carga e tamanhos das migalhas de borracha pode ser utilizado em novas misturas de borracha e boas propriedades obtidas a partir dos novos produtos reciclados. São necessários no mínimo 20 horas de incubação e concentração de
5 bactéria 10/40(v/v)

A patente US 4459450 relata um processo para devulcanização via micro ondas, utilizando sobras de borracha como: mangueiras de EPDM, rebarbas e câmaras de pneus de borracha butílica. O processo consiste em submeter amostras vulcanizadas com enxofre (que contêm grupos polares) a estas energias
10 eletromagnéticas, gerando calor com temperaturas de até 260°C. Em seguida, elas eram inseridas em uma extrusora e aquecidas entre 90° a 125°C e, O extrudado pode ser usado por si só como uma composição material ou enviados a uma usina de ser armazenado até ser necessária.

A patente US 5362759 descreve um processo de recuperação de
15 resíduos de elastômeros, principalmente borracha, que inclui os passos impregnação dos resíduos de elastômero com um óleo essencial aquecido e, em seguida, tratar o material impregnado sob pressão reduzida com radiação de micro ondas.

A patente US 4129768 relatou um método e equipamento de micro ondas, para devulcanização de artefatos fabricados com borrachas, como mangueiras, cintos e pneus. O dispositivo de microondas é constituído de um tubo rotativo transparente, disposto em determinado ângulo com a horizontal, por onde é inserido o material (restos de borracha), sob agitação contínua. O aquecimento uniforme ocorre em
20 atmosfera controlada (316°C a 382°C) e causa a devulcanização destes materiais, que por sua vez possibilita a sua mistura com borracha virgem, porém as altas temperaturas
25 podem degradar o material.

A patente PI 0207461-3 A, descreve que pra que ocorra a reciclagem da borracha, ela passa por um processo de devulcanização a seco. A borracha isenta de metais ou fibras medindo de 0,1mm a 5 mm, é passada por um moinho misturador com dois cilindros lisos. Na segunda passagem é misturada com um
30 produto devulcanizador, que se encontra no estado sólido e é isento de produtos tóxicos. O elastômero com o produto devulcanizador passa de dez a quinze vezes pelos moinhos,

que podem estar em serie. Em seguida, passa por um refinador, para transformar a borracha em pó, com granulometria de até 40 mesh.

Como foi demonstrado, todos estes métodos existentes são caros e utilizam muita energia. A grande maioria utiliza solventes que, além de ser tóxico, poluem a atmosfera. Outro problema é a falta de eficiência destes processos, visto que altas temperaturas podem romper significativamente as ligações C-C, com conseqüente diminuição do peso molecular e diminuição de propriedades físicas e mecânicas inviabilizando a revulcanização da borracha.

É objetivo de a presente invenção melhorar os tipos de processos de devulcanização via microondas, realizando uma devulcanização sem utilização de solventes e em condições de temperatura controlada, através de um processo eficaz, rápido e relativamente barato. O processo via micro ondas é o mais eficaz para reaproveitamento de borrachas, pois desmonta a rede tridimensional, sem a depolimerização do polímero e permite uma nova vulcanização com propriedades equivalentes ao composto original, e neste caso, o reciclado retorna como carga ativa.

A borracha proveniente de sobras e restos de produtos é cortada em pedaços pequenos, com massa total entre 100 gramas e 250 gramas e irradiadas em unidade de geração de energia de microondas, que opera com frequência de 915MHz a 2.450MHz e potência de 1.000W a 3.000W. O mecanismo de aquecimento por micro ondas é aquele no qual a energia absorvida pelo material é transformada em energia cinética e potencial das moléculas, sendo as partes mais internas aquecidas primeiramente. O processo é baseado na conversão direta de energia dentro do material que está sendo tratado, conseqüentemente, a velocidade do processo pode ser mais alta, além de ser um processo físico ambientalmente limpo, pois não utiliza produtos químicos. O produto gerado pelo processo mencionado pode ser adaptado ao tipo de aplicação desejada, ou seja, variando-se a potência e o tempo de exposição às microondas, verifica-se mudança na viscosidade do material final. Portanto, existe uma viscosidade ideal para cada processo de moldagem (injeção, compressão, extrusão), ao qual o material vai ser submetido após a devulcanização, conseqüentemente podem se ajustar os parâmetros do sistema de forma a gerar um material com viscosidade ideal para cada tipo de moldagem.

Para que ocorra uma nova vulcanização, a borracha não poderá apresentar ligações com enxofre, ou seja, deve sofrer uma devulcanização. Dentro deste contexto devem-se fazer um estudo das propriedades das borrachas recicladas e devulcanizada pelo método de micro ondas. Esta caracterização inclui a determinação das propriedades físico-química deste material, como também o estudo das variáveis do processo de devulcanização em si, além de estudar a incorporação destas borrachas devulcanizada a borracha virgem.

Para a interação com as micro ondas foram separadas amostras de borracha, que são cortadas em pequenos pedaços e irradiadas em unidade de geração de energia de micro ondas, equipamento este dotado de sistema de saída de gases residuais e de coleta de material, além de controle automático de irradiação. As temperaturas foram monitoradas por um termopar acoplado a um medidor. As irradiações foram realizadas variando-se o tempo e a potência. Lembrando que, através de testes descritos adiante, os melhores resultados ocorreram utilizando a potência de 1.000W por um tempo de exposição de 60 segundos.

Para a caracterizar das amostras antes e após as irradiações, elas são preparadas em misturador aberto com dois rolos, estes podem possuir o mesmo diâmetro ou diferente. À distância entre os rolos também deve ser observada, pois se deve escolher uma distância que permita a passagem da borracha e não pode ser muito próximo, evitando que a borracha aumente muito a temperatura devido ao atrito. A temperatura da borracha deve estar entre 40°C e 60°C, acima desta temperatura ela pode começar a se deteriorar. Os misturadores devem possuir refrigeração.

O produto, ao passar pelos moinhos misturadores, apresenta um aspecto compacto, com aparência de um tapete. Após ser obtida desta maneira, ela já pode substituir a borracha sintética e/ou natural em até 50% dependendo da finalidade do produto e da qualidade.

EXEMPLOS

Foram realizados diversos testes, com diferentes formulações. Em seguida, o material irradiado, foi reprocessados e submetido a uma nova vulcanização e os testes físico-químico, que comprovaram a eficácia do processo de micro ondas.

Inicialmente foi obtida uma borracha, proveniente de artefatos de borracha para uso em veículos automotores. Em seguida, foram realizadas diversas irradiações, variando-se o tempo e a potência de acordo com a tabela 1.

TABELA 1

Amostra	Tempo (s)	Potência (W)
A1	43	1000
A2	60	1000
A3	120	1000
A4	150	1000
A5	180	1000
A6	210	1000
A7	240	1000

5 Em seguida, todas as amostras irradiadas foram processadas no cilindro de rolos, para a preparação dos corpos-de-prova de acordo com a norma ASTM D 3182-96; o teste de dureza ASTM D 2240-96; tensão e alongamento na ruptura ASTM D412-96; Rheometria ASTM D 2084-96; os resultados obtidos são mostrados na tabela 2.

10 Condições ambientais do laboratório: temperatura $23 \pm 2^\circ\text{C}$; umidade relativa; $50 \pm 5\%$.

TABELA 2

Amostra	Dureza (shore A)	Tensão de ruptura (psi)	Alongamento (%)	Rheometria		
				Torque Min. (ML, lbf.in)	Tempo de Scorch (tsi, min)	Tempo ótimo de cura (min)
Branco	57	1428	500	2,06	0,09	6,30
A1	48	891	780	0,87	0,86	5,45
A2	58	572	300	1,98	1,36	9,30
A3	48	690	700	1,20	0,81	8,38
A4	45	688	700	1,09	0,87	5,70
A5	50	700	100	1,23	0,65	7,57
A6	49	95	140	-	-	-
A7	47	102	140	-	-	-

Todas as amostras obtidas tiveram suas propriedades alteradas em função das irradiações, o que caracteriza perda nas propriedades físicas e um material mais mole, indicando uma devulcanização.

Foram então realizadas diversos tipos de misturas com as amostras irradiadas e borracha virgem, variando-se as quantidades de reciclado em cada formulação a fim de se verificar a viabilidade desta invenção.

Em seguida, foi realizada uma re-vulcanização do material, para testar a borracha devulcanizada. Foi utilizada uma formulação à base de cloropreno, onde apenas a borracha devulcanizada foi variada. Os compostos foram elaborados em misturador aberto de dois rolos. A re-vulcanização foi realizada substituindo até 50 phr do cloropreno pelo reciclado, em outras palavras, 50 partes de cloropreno e 50 partes de borracha devulcanizada.

A re-vulcanização ocorre a uma temperatura de 160°C, durante 10 minutos. A preparação dos corpos-de-prova foi de acordo com as normas ASTM para borracha.

Em seguida foram realizados testes físico-químicos para verificar a eficiência ou não do processo de devulcanização. Foi testada também, uma amostra que não possui nenhuma quantidade de borracha reciclada, ou seja, ela possui 100 partes de borracha de cloropreno.

Através dos testes realizados, pode-se observar que a mistura de borracha irradiada por microondas com borracha virgem apresentaram resultados satisfatórios quanto aos testes físico-químicos realizados, mostrando a eficiência do processo, se comparado com amostra pura.

Quando se compara o alongamento na ruptura os resultados mostram pouca diferença, entre todos os casos. Quanto aos parâmetros de vulcanização (rheometria), verifica-se que as variações ocorridas podem ser ajustadas durante o processamento do composto, não afetando o produto final.

Quanto à dureza, houve um aumento no valor que pode significar que o produto ficou mais duro, desejável ou não, dependendo da aplicação (especificação).

Os resultados comprovam, desta maneira, a eficiência do processo ao ser substituído até 50 partes da borracha de cloropreno na re-vulcanização da borracha.

- 5 Outros testes podem ser realizados com diferentes tipos de borracha e substituindo diferentes partes de material, além do que podem se realizar testes com outros tipos de matéria-prima, resultados semelhantes serão obtidos.

REIVINDICAÇÕES

1. Reaproveitamento via micro ondas de borracha vulcanizada, criando condições para que o produto a ser re-vulcanizado mantenha partes de suas propriedades físico-químicas e mecânicas, caracterizadas pelo fato de ser realizada sem a utilização de solventes e altas condições de pressão.
5
2. Reaproveitamento via micro ondas de borracha vulcanizada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de não utilização de fonte de calor externo, por meio de geração de calor no interior da borracha através e um gerador de micro ondas.
3. Reaproveitamento via micro ondas de borracha vulcanizada, de acordo com a reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato das ligações cruzadas sejam destruídas e a estrutura molecular do material a ser reaproveitado seja mantida.
10
4. Reaproveitamento via micro ondas de borracha vulcanizada, de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, caracterizado pelo fato do material a ser reciclado deverá possuir em sua estrutura molecular, ligações polares que sejam capazes de absorver a irradiação de micro ondas.
15
5. Reaproveitamento via micro ondas de borracha vulcanizada, de acordo com a reivindicações 1, 2 e 3, caracterizado pelo fato de que quando o material for transparente as radiações de micro ondas, deverão ser colocados aditivos baseados em óxidos metálicos tais como Fe_3O_4 (magnetita) e Al_2O_3 (alumina).
6. Reaproveitamento via micro ondas de borracha vulcanizada, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, e 5 caracterizado pelo fato dos aditivos serem baseados em compostos a base de sílica, tais como SiC (carbeto de silício), SiO_2 (dióxido de silício) e Al_2SiO_4 (silicato de alumínio).
20

RESUMO**RESUMO DA PATENTE DE INVENÇÃO
“REAPROVEITAMENTO DE BORRACHA VULCANIZADA: VIA MICRO
ONDAS”**

5 Para que ocorra o reaproveitamento/reciclagem da borracha, ela passa por um processo de devulcanização via micro ondas. As sobras de borracha são cortadas em pequenos pedaços, e então é submetida a uma unidade geradora de microondas que opera numa frequência de 915 MHz a 2.450MHz e potências de 1.000W a 3.000W. O elastômero devulcanizado é analisado quanto as suas propriedades físico-químicas e
10 depois misturado com borracha virgem em diferentes proporções para uma nova vulcanização.