

PROCESSO PARA RECICLAGEM DE ELASTÔMEROS, ELASTÔMEROS RECICLADOS, E, USO DOS ELASTÔMEROS RECICLADOS

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção trata de um processo para reciclagem de resíduos sólidos de elastômeros vulcanizados à base de enxofre ou reticulados com peróxidos, bem como dos elastômeros reciclados obtidos por meio do referido processo.

[002] A presente invenção também se refere ao uso dos elastômeros reciclados.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[003] Os elastômeros, devido as suas características intrínsecas relacionadas às ligações cruzadas, geram resíduos oriundos da fabricação e pós-consumo que acarretam um grave problema ambiental relacionado à disposição de borracha vulcanizada, a qual é geralmente incinerada. Nesse âmbito, a reciclagem da borracha consiste na conversão de elastômeros em matérias processáveis e compatíveis com a borracha virgem.

[004] Os métodos mais eficientes para a reciclagem de borracha envolvem a quebra das ligações cruzadas por meios térmicos, químicos ou mecânicos, enquanto a estrutura da cadeia principal permanece intacta. Nesse contexto, muitos processos conhecidos na arte, como o térmico por exemplo, apresentam problemas concernentes às altas temperaturas usadas para quebrar as ligações cruzadas do material elastomérico a ser reciclado, o que implica em consumo elevado de energia e degradação do material a ser regenerado, além de reações secundárias indesejadas. Ademais, no âmbito dos processos mecânicos para reciclagem de borracha, é comum que as altas taxas de cisalhamento geralmente utilizadas promovam a quebra das ligações cruzadas de forma aleatória, gerando produtos reciclados inviáveis de serem novamente reticulados junto com borracha virgem.

[005] A reciclagem química, por sua vez, tem como proposta quebrar seletivamente as ligações cruzadas e reduzir a transição vítrea (T_g), permitindo que as cadeias poliméricas adquiram mobilidade e possibilitando a incorporação a elastômeros virgens. Dependendo da eficiência das reações de vulcanização e/ou reticulação conduzidas para a obtenção do elastômero virgem, o processo de reciclagem química pode ser mais ou menos complexo em função da energia das ligações cruzadas envolvidas.

[006] Os sistemas de vulcanização, por exemplo, podem ser classificados de acordo com os teores de enxofre e acelerador e são considerados eficientes mediante teor de enxofre entre 0,3 a 1,0 partes por cem de borracha (pcr) e de acelerador entre 2,0 a 6,0 partes por cem de borracha (pcr). O sistema eficiente induz a formação de ligações do tipo monossulfídicas (C-S-C) e dissulfídicas (C-S-S-C), as quais aumentam a estabilidade térmica e oxidativa do material em função da presença de ligações do enxofre com o polímero, o que também está associado à incapacidade de troca, rearranjo ou ruptura que não permite aliviar a tensão mecânica sem quebra da cadeia principal. Nesse âmbito, mais energia será requerida para a reação de desreticulação. Assim, é comum a utilização de métodos termo e/ou mecânico-químicos de reciclagem onde são usados reagentes químicos associados a altas temperaturas e cisalhamento, os quais ocasionam os problemas relacionados à degradação do material e reações secundárias acima mencionados, além do aumento dos custos pertinentes à alta e prolongada demanda de energia. Nesse contexto, importa ressaltar que a manutenção das propriedades mecânicas desejadas e também o custo associado ao elastômero reciclado estão vinculados ao processo de reciclagem do mesmo. Além disso, de acordo com os processos conhecidos nesse contexto, é normal o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos, além da utilização de agentes compatibilizantes.

[007] Nos processos de reticulação com peróxidos, peróxidos

orgânicos são utilizados para reticular borrachas que são saturadas ou não contêm qualquer grupo reativo capaz de formar reticulações. Os peróxidos, como agentes de reticulação, não penetram na cadeia polimérica mas produzem radicais que formam ligações C-C entre cadeias adjacentes na matriz polimérica. A reticulação com peróxidos adquiriu importância com o desenvolvimento de borrachas sintéticas saturadas, tais como EPM, EPDM, EVA, etc. As alternativas de reciclagem existentes atualmente apresentam limitações, como exposto acima, ou são eficientes apenas para desreticular ligações a base de enxofre e não para clivar as reticulações a base de peróxidos, uma vez que a energia de ligação das ligações C-C é ainda maior em comparação com as ligações S-S e C-S.

[008] O estado da técnica engloba documentos que vislumbram a reciclagem de resíduos poliméricos, incluindo resíduos de elastômeros, usando ozônio e outros agentes desreticulantes.

[009] O documento US5373067A se refere a um processo para a reciclagem de materiais poliméricos à base de acetato-vinila de etileno (EVA). Ademais, esse documento sugere o uso dos materiais reciclados como matéria-prima associada ao EVA virgem. O objetivo essencial de US5373067A é converter resíduos de EVA sem destruir totalmente o polímero, ou seja, limitando-o a uma clivagem controlada da molécula por meio da quebra de certas ligações sem romper os grupos funcionais. Para este efeito, o processo de US5373067A compreende reduzir os materiais poliméricos em uma forma particulada (ou seja, envolvendo um processo mecânico), incorporar as partículas poliméricas obtidas em um solvente orgânico adequado para difusão no interior da rede polimérica do material e para dilatação da referida rede, e submeter o meio de reação a uma corrente de ozônio como agente desreticulante, levando a uma despolimerização do material inicial e criando sítios ativos. No âmbito da utilização do elastômero reciclado como matéria-prima associada ao elastômero virgem, esse

documento demonstra a viabilização da utilização de apenas 20% do material reciclado para a obtenção de um produto com propriedades mecânicas e reológicas idênticas ao EVA virgem.

[0010] A tese intitulada “*Reaproveitamento de resíduos de EVA reticulado através de reciclagem química*”, de Prestes, S. M. D., também trata da despolimerização de resíduos de EVA. Mais especificamente, esse documento trata da reciclagem de resíduos de EVA do setor calçadista para posterior reinserção no próprio segmento de origem. Nesse âmbito, esse documento sugere a utilização conjunta dos resíduos de EVA despolimerizados com PVC virgem. Prestes, S. M. D. revela diferentes métodos de reciclagem química, entre eles a desreticulação com peróxido de hidrogênio e a desreticulação com ozônio. O método de reciclagem com ozônio apresentou os resultados mais satisfatórios e foi conduzido em meio reacional compreendendo 1,2,4 triclorobenzeno para intumescimento do material polimérico.

[0011] O documento CN109749757A revela um produto reciclado de resíduo de borracha/plástico e método de preparação do mesmo, também considerando o problema técnico concernente à degradação térmica do material polimérico da borracha e à formação de impurezas relacionados aos meios térmicos. Nesse contexto, CN109749757A propõe um método de preparação de um produto de resíduos de borracha/plástico reciclado compreendendo a combinação de regeneração de borracha/plástico residual por craqueamento térmico e regeneração de borracha/plástico residual por craqueamento não térmico. Nesse âmbito, é ensinada a incorporação de energia convertida do processo térmico no referido processo de craqueamento não térmico.

[0012] O artigo intitulado “*New Route for Devulcanization of Natural Rubber and the Properties of Devulcanized Rubber*”, de Rooj, et al, se refere à desvulcanização de borracha natural usando peróxido de benzoíla como

agente desreticulante. Nesse âmbito, Rooj, et al ensinam um processo químico e um processo mecânico-químico. No processo químico, a desvulcanização é conduzida em xileno e sob uma temperatura em torno de 80°C. Além disso, esse documento sugere a revulcanização da borracha e seu uso em misturas com borracha virgem em diferentes proporções.

[0013] O artigo intitulado “*Assessment of the devulcanization process of EPDM waste from roofing systems by combined thermomechanical/microwave procedures*”, de Colom, et al, se refere ao tratamento de resíduos de borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) por meio da combinação de processos de desvulcanização termo-mecânica e por micro-ondas. Nesse âmbito, Colom, et al também mencionam peróxido de benzoíla como agente desreticulante envolvendo altas temperaturas de processamento.

[0014] Assim, permanece no estado da técnica a carência por um processo de reciclagem de elastômeros isento da necessidade de uso de alta temperatura, equipamentos especiais e agentes compatibilizantes e que abranja uma diversidade de elastômeros, independente de seus processos originais de vulcanização/reticulação, permitindo, assim, utilizar grandes quantidades de material reciclado na confecção de artigos e, a depender do artigo a ser formulado, usar até mesmo 100% de elastômero reciclado.

[0015] Como será melhor detalhado abaixo, a presente invenção visa a solução dos problemas do estado da técnica acima descritos de forma prática e eficiente.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0016] A presente invenção se refere a um processo para reciclagem de resíduos sólidos de elastômeros sem o uso de altas temperaturas, equipamentos especiais e agentes compatibilizantes. Mais especificamente, a presente invenção vislumbra um processo compreendendo a desreticulação radicalar conduzido na presença de ozônio e um agente desreticulante em

meio de solvente, bem como o elastômero reciclado assim obtido.

[0017] A presente invenção também se refere aos elastômeros reciclados obtidos por meio do referido processo e ao uso dos mesmos na confecção de artigos compreendendo os mesmos.

[0018] A presente invenção tem o objetivo de prover uma rota de processamento para a reciclagem química de elastômeros sem decomposição do material polimérico. Por conseguinte, é também um objeto da presente invenção a obtenção de elastômeros reciclados capazes de substituir significativamente o elastômero virgem em composições de novos artigos à base de borracha vulcanizada. Nesse âmbito, a presente invenção vislumbra a utilização de grandes quantidades do elastômero reciclado obtido pelo processo proposto ou mesmo a confecção de artigos a partir exclusivamente de elastômeros reciclados.

[0019] Os objetivos mencionados e demais vantagens da presente invenção ficarão mais evidentes a partir da descrição que se segue.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0020] A Figura 1 ilustra uma rota de formação radicalar com peróxido de benzoíla na presença de ozônio.

[0021] A Figura 2 ilustra uma rota de formação radicalar com um persulfato na presença de ozônio.

[0022] A Figura 3 ilustra uma rota de formação radicalar com estireno na presença de ozônio.

[0023] A Figura 4 ilustra corpos de prova consistindo de SBR virgem e blenda de 30% em peso de SBR virgem com 70% em peso de SBR reciclado.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0024] A presente invenção se refere à reciclagem química de resíduos sólidos de elastômeros conduzido sob temperatura ambiente e na presença de ozônio e um agente desreticulante em meio de solvente.

[0025] Mais especificamente, e diferentemente do estado da técnica existente, a presente invenção faz uso combinado de agentes desreticulantes e ozônio, como iniciador, para a formação de radicais livres no referido agente desreticulante. Tais radicais atacam as ligações cruzadas da matriz polimérica e promovem, assim, a desresticulação da mesma. Nesse âmbito, o ozônio atua concomitantemente no processo de desreticulação de elastômeros.

[0026] De acordo com a presente invenção, o referido agente desreticulador consiste em um peróxido, um persulfato ou misturas destes ou semelhantes ou, alternativamente, em um “solvente reativo”.

[0027] Os peróxidos, por exemplo, possuem um tempo de meia vida (que é o tempo gasto necessário para que metade da quantidade da massa se decomponha na temperatura operacional). Nos processos convencionais da técnica, baseados na formação de radicais em peróxidos sob altas temperaturas, a concentração de radicais formados diminui em virtude da decomposição térmica do peróxido. Nesse cenário, a formação de radicais na presença de ozônio se torna mais eficiente uma vez que evita o decaimento da concentração de radicais mediante o tempo de meia vida do peróxido. No caso dos persulfatos, os mesmos geram radicais livres extremamente reativos mas são ainda mais sensíveis à decomposição sob altas temperaturas (de fato, a decomposição ocorre em temperatura em torno de 40°C). O uso combinado de peróxidos e/ou persulfatos ou, alternativamente, de um “solvente reativo”, como agentes desreticulantes, e ozônio, como iniciador, possibilita a formação de radicais livres que atacam as ligações cruzadas na matriz polimérica. Nesse âmbito, além de atuar concomitantemente no processo de desreticulação, o ozônio torna a formação radicalar ainda mais eficiente uma vez permite que a mesma ocorra sem uso de altas temperaturas e, em vista disso, sem decomposição do agente desreticulante e do material polimérico. As Figuras 1 e 2 demonstram, respectivamente, as rotas propostas para a formação radicalar com peróxido de benzoíla e com um persulfato, ambos na

presença de ozônio.

[0028] Tanto no caso dos peróxidos quanto dos persulfatos, há a necessidade da utilização de solvente, como veículo, para promover a impregnação desses agentes na matriz polimérica do elastômero e, então, para que ocorra a reação com o ozônio e o consequente ataque às reticulações. De acordo com a presente invenção, o solvente é escolhido de acordo com o parâmetro de solubilidade adequado para o intumescimento do elastômero que se deseja desreticular.

[0029] Preferencialmente, o solvente é selecionado a partir de solventes orgânicos halogenados ou aromáticos ou misturas destes ou semelhantes, sendo mais preferencialmente usado tolueno ou xileno.

[0030] Em polímeros com cadeias reticuladas do tipo covalente, como é o caso dos elastômeros, ocorre o inchamento da matriz polimérica em função da compatibilidade do sistema de solvente. Assim, o fluido solvente se insere entre as cadeias do elastômero sem que haja qualquer rompimento das ligações cruzadas. A solubilidade de polímeros em solventes depende da semelhança ou afinidade química entre eles; referida afinidade sendo definida através de parâmetros de solubilidade que são usados para prever a solubilidade de polímeros. Para dissolver ou apenas inchar um polímero é necessário que as interações entre os segmentos da cadeia polimérica e o solvente sejam maiores do que as interações solvente-solvente e polímero-polímero.

[0031] Um polímero com alto valor do parâmetro de solubilidade (δ) acarreta necessidade de grande quantidade de energia para separar suas moléculas. Se um segundo composto com baixo valor de δ for adicionado ao primeiro, a sua energia não será suficiente para separar as moléculas de alto δ , resultando em imiscibilidade (BARTON, 1983). Como o parâmetro de solubilidade relaciona a energia interna mínima necessária para separar moléculas, é possível estabelecer relações entre diferentes parâmetros de

solubilidade e a formação de soluções de diferentes moléculas. Para soluções, de acordo com Hildebrand, o calor de mistura de um solvente e de um soluto é proporcional ao quadrado da diferença dos parâmetros de solubilidade, conforme mostra a fórmula abaixo (CHARLES E. CARRAHER, 2003).

$$\Delta H_m = V_s V_p (\delta_s - \delta_p)^2$$

onde V_s e V_p são os volumes parciais de solvente e polímero, definidos como a fração molar multiplicada pelo volume total.

[0032] Charles M. Hansen, em 1966, desenvolveu uma correção do parâmetro de Hildebrand, para avaliar a influência de forças de interação intermoleculares sobre a solubilização, criando parâmetros para cada tipo de interação. Em se tratando de fluidos polares, há três forças intermoleculares relevantes a serem consideradas:

- Forças de dispersão London (D) - estão presentes em todas as moléculas apolares e, algumas vezes, mesmo entre moléculas polares. London relacionou estas forças com o movimento eletrônico nas moléculas. Dipolos induzidos instantâneos podem induzir a polarização das moléculas adjacentes, resultando em forças atrativas.

- Forças dipolo permanentes (P) – uma medida do aspecto polar ou eletrostático da molécula. Devido a esta distorção, um lado da molécula é mais positivo e o outro é mais negativo, criando-se um dipolo, onde a extremidade negativa do dipolo de uma molécula se aproxima da extremidade positiva do dipolo de outra molécula.

- Pontes de hidrogênio (H) - são as forças intermoleculares mais fortes e são um tipo especial de dipolo permanente. Ocorrem quando, em uma molécula, um átomo de hidrogênio está ligado a um elemento muito eletronegativo como flúor, oxigênio ou nitrogênio, formando um dipolo bastante forte. O próton do hidrogênio é atraído pelas regiões negativas de outras moléculas semelhantes, resultando em uma forte rede de ligações

intermoleculares.

[0033] A equação proposta por Hansen para o parâmetro de solubilidade δ para fluidos polares, utilizando as três forças de atração intermoleculares acima relacionadas, é:

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_H^2 + \delta_P^2$$

[0034] A distância D dos parâmetros de solubilidade de Hansen entre um solvente e um polímero no espaço de solubilidade de HANSEN é calculada pela relação:

$$D = \left(4(\delta_{D_s} - \delta_{D_p})^2 + (\delta_{H_s} - \delta_{H_p})^2 + (\delta_{P_s} - \delta_{P_p})^2 \right)^{1/2}$$

[0035] Quanto maior o valor de um dos parâmetros de solubilidade, maior a energia associada às interações intermoleculares representadas por aquele parâmetro, e maior será a quantidade de energia necessária para separar suas moléculas.

[0036] A energia relativa coesiva ou em inglês *Relative Energy Difference* (RED) e a relação entre o raio do parâmetro de solubilidade ou a distância D (que é a relação de Hansen), e o parâmetro de solubilidade.

$$RED = D / \delta,$$

onde:

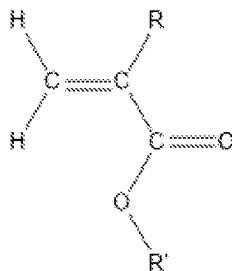
RED < 1 indica alta afinidade solvente polímero;

RED = 1 baixa afinidade solvente polímero; e

RED > 1 não há afinidade entre solvente e polímero.

[0037] Alternativamente, a presente proposta também vislumbra a utilização de um “solvente reativo” no processo supracitado como agente desreticulante e para promover o intumescimento da matriz polimérica. Assim, no âmbito da presente invenção, o referido “solvente reativo” consiste em um componente que atua concomitantemente como veículo e agente desreticulante. Assim, o “solvente reativo” é capaz de gerar os radicais necessários para a desreticulação na presença de ozônio.

[0038] Nesse âmbito, o “solvente reativo” consiste em solventes com RED menor do que 1. Preferencialmente, o “solvente reativo” consiste em compostos selecionados do grupo de acrilatos ou metacrilatos representados pela fórmula (I), estireno, divinilbenzeno ou misturas destes ou semelhantes.



em que R é hidrogênio ou CH₃ e R' é um grupo alquila de 1 a 4 carbonos.

[0039] A Figura 3 demonstra uma rota proposta para a formação radicalar com estireno na presença de ozônio.

[0040] De forma a alcançar os objetivos acima descritos, a presente invenção provê um processo para reciclagem de elastômeros o qual compreende:

- 1) dissolver um agente desreticulante em um solvente e adicionar a solução assim formada aos resíduos sólidos de elastômero;
- 2) promover agitação seguida de repouso por um período de tempo a depender do tamanho de partícula do resíduo;
- 3) adicionar água; e
- 4) adicionar ozônio.

[0041] Em uma concretização preferencial, é proposto um processo para reciclagem química de resíduos sólidos de elastômeros que compreende, na etapa 1), dissolver cerca de 0,5 a cerca de 30 partes (por 100 partes de resíduo) de um agente desreticulante em cerca de 4 a cerca de 10 partes (por 100 partes de resíduo) de um solvente e adicionar a solução formada aos resíduos de elastômero, em que o agente desreticulante é selecionado de peróxidos ou persulfatos, e em que o solvente é selecionado de solventes

orgânicos halogenados e/ou aromáticos; na etapa 2), conduzir a agitação por cerca de 30 minutos e o repouso por um período de tempo entre 1 hora e 24 horas; na etapa 3), adicionar até 500 partes (por 100 partes de resíduo) de água e; na etapa 4), borbulhar ozônio durante um período de tempo entre 4 horas e 6 horas a um fluxo de cerca de 30 mg/L a cerca de 50 mg/L.

[0042] De preferência, os peróxidos são selecionados do grupo consistindo de peróxido de benzoíla, peróxido de dicumila, oxibisperóxidos e semelhantes, ou suas misturas; e os persulfatos são selecionados do grupo consistindo de persulfato de amônia, persulfato de potássio, persulfato de sódio e semelhantes, ou suas misturas.

[0043] Alternativamente, a presente invenção propõe um processo para reciclagem de elastômeros via “solventes reativos”. Nesse caso, o processo é conduzido na presença de ozônio e do “solvente reativo”. Nesse âmbito, a presente invenção provê um processo para reciclagem de elastômeros o qual compreende:

1) preparar uma solução compreendo água, um tensoativo e um “solvente reativo” e adicionar a solução formada aos resíduos sólidos de elastômero;

2) promover agitação seguida de repouso por um período de tempo a depender do tamanho de partícula do resíduo; e

3) adicionar ozônio.

[0044] Em uma concretização preferencial, é proposto um processo para reciclagem química de resíduos de elastômeros que compreende, na etapa 1), preparar uma solução compreendo até 500 partes (por 100 partes de resíduo) de água, até cerca de 2,5 partes (por 100 partes de resíduo) de um tensoativo e cerca de 0,5 a cerca de 30 partes (por 100 partes de resíduo) de um “solvente reativo” e adicionar a solução formada aos resíduos de elastômero, em que o tensoativo é preferencialmente selecionado do grupo consistindo de laurel éter sulfato de sódio e nonilfenóis etoxilados; na etapa

2), conduzir a agitação por cerca de 30 minutos e o repouso por um período de tempo entre 1 hora e 24 horas; e, na etapa 3), borbulhar ozônio durante um período de tempo entre 4 horas e 6 horas a um fluxo de cerca de 30 mg/L a cerca de 50 mg/L.

[0045] A presente invenção também trata dos elastômeros reciclados obtidos por meio dos processos aqui propostos.

[0046] Ademais, a presente invenção propõe o uso dos elastômeros reciclados na confecção de artigos em que os referidos elastômeros reciclados são obtidos por meio dos processos aqui definidos para substituírem a matéria-prima consistindo dos respectivos elastômeros virgens em grandes quantidades, superiores a 60%. Adicionalmente, a presente invenção propõe o uso dos elastômeros reciclados obtidos por meio dos processos aqui definidos em substituição integral aos respectivos elastômeros virgens, isto é, uso de 100% de elastômeros reciclados. Além disso, a presente invenção propõe o uso dos elastômeros reciclados obtidos por meio dos processos aqui definidos para substituírem matéria-prima consistindo de outros polímeros. Nesse âmbito, a presente invenção vislumbra o uso dos elastômeros reciclados na confecção de artigos da indústria calçadista, de construção civil, automotiva, linha branca, dentre outras.

[0047] Os exemplos que serão apresentados ilustram os alcances da invenção aqui proposta.

EXEMPLOS

[0048] Foram realizados testes nos quais foi demonstrado que o material reciclado por meio dos processos de reciclagem química da presente invenção possui qualidades técnicas similares aos materiais virgens correspondentes e, portanto, há compatibilidade e miscibilidade do material reciclado com a matriz polimérica inicial.

Exemplo 1: Densidade, dureza e resistência à abrasão

[0049] A Tabela 1 apresenta resultados de testes de densidade, dureza

e resistência à abrasão realizados com uma amostra consistindo de 70% em peso de SBR quimicamente reciclado por meio do processo da presente invenção, usando peróxido de benzoíla como agente desreticulante, e 30% em peso de SBR virgem em comparação com uma amostra de SBR virgem.

	PADRÃO	TESTE
SBR virgem (mg)	500	150
SBR reciclado (mg)	0	350
Óxido de zinco	25	25
Enxofre	12,5	12,5
MBTS	10,5	10,5
TMTB	2,5	2,5
Densidade (g/cm ³)	1,17	1,2
Dureza (shore A)	72	80
Resistência à abrasão (mm ³)	154,4	373,5

Tabela 1: Testes de densidade, dureza e resistência à abrasão para amostras de SBR virgem e SBR virgem+SBR reciclado.

[0050] Como é possível notar, a incorporação do material reciclado não prejudicou as propriedades mecânicas observadas para a amostra padrão (de fato, as referidas propriedades foram aprimoradas). A Figura 4 demonstra a aparência dos corpos de prova consistindo de SBR virgem e blenda de 30% de SBR virgem com 70% de SBR reciclado de acordo com a presente invenção.

Exemplo 2: Módulo elástico, tensão na ruptura, alongação e dureza

[0051] A Tabela 2 apresenta resultados de testes de módulo elástico, tensão na ruptura, alongação e dureza (shore A) realizados em cinco amostras consistindo de polímeros virgens e de misturas de polímeros quimicamente reciclados por meio dos processos da presente invenção, usando peróxido de benzoíla e persulfato de amônia como agente desreticulante, e estireno como “solvente reativo”, e seus respectivos polímeros virgens.

	1	2	3	4	5
EPDM Preto	70				
EPDM Preto Reciclado com peróxido		70	100		
EPDM Preto Reciclado com persulfato				70	
EPDM Preto Reciclado com “solvente reativo”					70
EPDM Padrão	30	30		30	30
Módulo Elástico (Kgf)	3,4	4	3,8	3,5	3,5
Tensão na Ruptura (Kgf)	3,6	7,8	6,5	7,6	7,4

Elongação (%)	198	520	480	550	558
Dureza	45	60	68	62	65

Tabela 2: Testes de módulo elástico, tensão na ruptura, alongação e dureza para amostras de polímeros virgens e polímero virgem+polímero correspondente reciclado

[0052] O EPDM Preto utilizado é composto majoritariamente por resina de EPDM (entretanto, há blenda com PE com concentração de carga menos do que 25% em peso).

[0053] Como é possível notar, a incorporação dos materiais reciclados não prejudicou as propriedades mecânicas observadas para as amostras padrão de EPDM Preto (de fato, as referidas propriedades foram aprimoradas). O material de EPDM Preto apresenta propriedades inferiores em comparação ao mesmo material quando misturado com 70% em peso do material correspondente reciclado e também quando comparado à amostra consistindo integralmente no material de EPDM Preto reciclado.

Exemplo 3: Análises de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

[0054] As Tabelas 3 e 4 apresentam, respectivamente, os parâmetros utilizados e os resultados obtidos mediante análises de DSC conduzidas para amostras consistindo de resíduos sólidos de SBR quimicamente reciclados por meio dos processos da presente invenção em comparação com amostra de resíduo sólido de SBR sem passar pelo referidos processos, usando peróxido de benzoíla e persulfato de amônia como agente desreticulante, e estireno como “solvente reativo”.

Condições do ensaio de DSC				
ETAPA	Faixa de Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Gás Utilizado	Vazão do Gás (mL/min)
1º Aquecimento	-100 a 100	20	N ₂	50
2º Aquecimento	-100 a 100	20	N ₂	50
Porta amostra: Cadinho de Alumínio				
Norma de Referência: Metodologia Interna da AFINKO				
Equipamento: DSC Shimadzu, modelo DSC-60				

Tabela 3: Parâmetros utilizados para os ensaios de DSC

	Massa das amostras	1º aquecimento	2º aquecimento
	[mg]	Tg(°C)	Tg(°C)
Resíduo sólido SBR	4,26	-22,54	-22,1
Resíduo sólido SBR reciclado por peróxido	5,44	-31,39	-33,71
Resíduo sólido SBR reciclado por persulfato	5,3	-30,28	-30,79
Resíduo sólido SBR reciclado por solvente reativo	4,96	-29,98	-31,62

Tabela 4: Ensaios de DSC para amostras consistindo de resíduos de SBR e resíduos de SBR quimicamente reciclados

[0055] A redução dos valores de Tg das amostras analisadas demonstra a eficiência dos mecanismos de desreticulação propostos pela presente invenção. Os dados obtidos ratificam a maior mobilidade da matriz polimérica em função da redução de intercruzamentos. Convém salientar que a redução da Tg apresentada no DSC, está associada à quebra das reticulações, e não à degradação da estrutura polimérica.

[0056] Conforme pode ser depreendido a partir dos exemplos supra, a presente invenção permite alcançar um processo de reciclagem química de elastômeros eficaz que dispensa a necessidade de uso de alta temperatura, equipamentos especiais e agentes compatibilizantes e que abrange uma diversidade de elastômeros independente de seus processos originais de vulcanização/reticulação. Outrossim, o referido processo permite reciclagem diariamente de grandes bateladas de resíduos utilizando plantas industriais relativamente simples. Isto posto, a invenção aqui proposta promove grande economia com relação ao consumo de energia e reduz a necessidade de consumo de materiais elastoméricos provenientes de fontes não renováveis, uma vez que propicia um resíduo reciclado que pode substituir significativamente o elastômero virgem (borracha virgem) em composições de mistura de novos artigos à base de borracha vulcanizada. Destarte, o processo proposto é abrangente e versátil, permitindo que uma mesma planta industrial seja utilizada para reciclar diversos tipos de resíduos de elastômeros à base de enxofre ou peróxidos (por exemplo, PE e PP reticulados, EPM, EPDM, EVA, SBR etc).

[0057] Em virtude das reações de desreticulação mais eficientes alcançadas mediante o processo aqui proposto, é possível utilizar quantidades acima de 60% de material reciclado e, dependendo do artigo a ser formulado, é possível que este seja formulado com até 100% de elastômero reciclado. Ademais, o elastômero reciclado apresenta vantagens de alta compatibilidade e miscibilidade às respectivas matrizes poliméricas e em misturas com outros polímeros.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para reciclagem de resíduos de elastômeros, caracterizado pelo fato de que compreende:

1) dissolver um agente desreticulante em um solvente e adicionar a solução assim formada aos resíduos de elastômero, em que o agente desreticulante é selecionado a partir de peróxidos, persulfatos ou semelhantes ou suas misturas;

2) promover agitação seguida de repouso;

3) adicionar água; e

4) adicionar ozônio.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade de agente desreticulante é de cerca de 0,5 a cerca de 30 partes (por 100 partes de resíduo).

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os peróxidos são selecionados do grupo consistindo de peróxido de benzoíla, peróxido de dicumila, oxibisperóxidos e semelhantes, ou suas misturas.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os persulfatos são selecionados do grupo consistindo de persulfato de amônia, persulfato de potássio, persulfato de sódio e semelhantes, ou suas misturas.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o solvente é selecionado do grupo que consiste em solventes orgânicos halogenados ou aromáticos ou semelhantes ou suas misturas.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o solvente é tolueno e/ou xileno.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade de solvente é de cerca de 4 a cerca de 10 partes (por 100 partes de resíduo).

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, na etapa 2), a agitação é conduzida por um período de tempo de cerca de 30 minutos e o repouso por um período de tempo entre 1 hora e 24 horas.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, na etapa 3), a quantidade de água é até 500 partes (por 100 partes de resíduo).

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, na etapa 4), ozônio é borbulhado durante um período de tempo entre 4 horas e 6 horas a um fluxo de cerca de 30 mg/L a cerca de 50 mg/L.

11. Processo para reciclagem de resíduos de elastômeros, caracterizado pelo fato de que compreende:

1) preparar uma solução compreendo água, um tensoativo e um agente desreticulante e adicionar a solução formada aos resíduos de elastômero, em que o agente desreticulante é um “solvente reativo”;

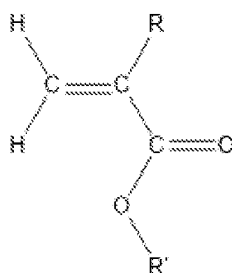
2) promover agitação seguida de repouso; e

3) adicionar ozônio.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o “solvente reativo” consiste em solventes com RED menor do que 1.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o “solvente reativo” consiste em compostos selecionados do grupo de acrilatos ou metacrilatos representados pela fórmula (I), estireno, divinilbenzeno e semelhantes, ou suas misturas

20



em que R é hidrogênio ou CH₃ e R' é um grupo alquila de 1 a 4 carbonos.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a quantidade de “solvente reativo” é de cerca de 0,5 a cerca de 30 partes (por 100 partes de resíduo).

15. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o tensoativo é preferencialmente selecionado a partir do grupo consistindo de laurel éter sulfato de sódio e nonilfenóis etoxilados ou semelhantes ou suas misturas.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a quantidade de tensoativo é até cerca de 2,5 partes (por 100 partes de resíduo).

17. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a quantidade de água é até 500 partes (por 100 partes de resíduo).

18. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que, na etapa 2), a agitação é conduzida por um período de tempo de cerca de 30 minutos e o repouso por um período de tempo entre 1 hora e 24 horas.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que, na etapa 3), ozônio é borbulhado durante um período de tempo entre 4 horas e 6 horas a um fluxo de cerca de 30 mg/L a cerca de 50 mg/L.

20. Elastômero reciclado, caracterizado pelo fato de que é

obtido pelo processo conforme definido na reivindicação 1.

21. Elastômero reciclado, caracterizado pelo fato de que é obtido pelo processo conforme definido na reivindicação 11.

22. Uso do elastômero reciclado obtido pelo processo conforme definido na reivindicação 1 ou 11, caracterizado pelo fato de ser em substituição à parte da matéria-prima que compreende elastômeros virgens para confecção de artigos.

23. Uso, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de ser para confecção de artigos para a indústria calçadista, de construção civil, automotiva ou linha branca.

24. Uso, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que a quantidade de elastômero reciclado usada é igual ou superior a 60%.

25. Uso, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de ser em misturas com outros polímeros.