

# Reciclagem termoquímica de borracha de silicone

GABRIEL HOYER LOPES<sup>1</sup>  
JOÃO CLÁUDIO SANCHES POCOS<sup>2</sup>  
ESTER SCHMIDT RIEDER<sup>3</sup>

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi de desenvolver uma metodologia para reciclagem de resíduos de borracha de silicone vulcanizada, visando a redução do impacto ambiental causado pela sua disposição e a obtenção de um produto de valor agregado a partir do mesmo, com um custo relativamente baixo. A vulcanização da borracha de silicone é feita durante seu processamento, tornando-a um material termofixo. Isso significa que os resíduos resultantes do processamento são também vulcanizados, e por essa razão não podem ser reciclados no próprio processo. Neste trabalho foi desenvolvida uma técnica em que o resíduo é despolimerizado em óleo de silicone, em condições controladas de temperatura e tempo. O processo foi realizado em temperaturas que variaram entre 250 e 350 °C, e tempos entre 20 e 190 min. Resultados promissores foram obtidos nas condições: 290 °C  $\pm$  10 e tempo de 35 minutos. Estudos de incorporação do material reciclado em diferentes teores do material virgem estão sendo realizados, bem como avaliação das propriedades mecânicas do produto. O material reciclado pelo processo desenvolvido resulta em um produto de consistência similar à da matéria prima virgem, podendo sofrer processos de cura em condições de temperatura, pressão e tempo definidos.

**Palavras-chave:** silicone, elastômero, reciclagem, despolimerização.

<sup>1</sup> Acadêmico do Curso de Engenharia de Plásticos - Bolsista FAPERGS

<sup>2</sup> Professor do Curso de Engenharia de Plásticos/ ULBRA

<sup>3</sup> Professora do Curso de Química/ULBRA e Programa de Pós-Graduação em Engenharia: Energia, Materiais e Ambiente/ULBRA (esterrieder@terra.com.br)

## ABSTRACT

The aim of this work was to develop a method for recycling samples of vulcanized silicone rubber. This will reduce the environmental impact of silicone rubber production and use, and also a valuable by-product at low costs can be obtained. The vulcanization of silicone rubber during its production, results in a thermosetting polymer. That means that the residues are equally cured and cannot be recycled in the process. This work presents a method in which the silicone rubber is depolymerized in silicone oil at controlled temperature and time. The process temperature was in the range of 250-350 °C and the reaction was carried out during 20 to 190 minutes. Good results were obtained at  $290 \pm 10$  °C and 35 minutes. Tests with mixtures of recycled and new materials are in progress as well as the mechanical testing of the products. The recycled material using the developed process has a texture similar to the new material and can be cured in specific temperature, pressure and time.

**Key words:** silicone, elastomer, recycling, depolymerization.

## INTRODUÇÃO

Assim como a maioria das borrachas utilizadas industrialmente, a borracha de silicone, ou poli(dimetil siloxano) necessita, na maior parte de suas aplicações, passar por um processo de vulcanização ou cura. Este processo tem como finalidade desenvolver na borracha as propriedades mecânicas necessárias ao seu uso. A cura consiste na formação de ligações cruzadas, ou reticulações, entre as cadeias poliméricas do material, transformando-o assim em um termofixo. A vulcanização normalmente ocorre através de um agente de vulcanização, em condições de temperatura e pressão definidas durante o processamento de manufatura. Isso significa que os resíduos resultantes do processamento (rebarbas, canais de preenchimento de moldes) tornam-se também materiais termofixos, e por essa razão não podem ser reaproveitados no próprio processo. Dependendo do tipo de artefato fabricado, a quantidade desses resíduos gerados pode ser quase tão grande quanto à do próprio artefato sendo fabrica-

do. Considerando-se a dificuldade de reciclagem ou reuso desses resíduos, eles acabam representando um grave problema para as indústrias que os produzem, tanto pelo potencial impacto ambiental, quanto pelos custos implicados no desperdício de material. Fato agravante no caso da borracha de silicone é a sua alta flexibilidade, mesmo em temperaturas extremamente baixas (com aditivos específicos pode manter a elasticidade quase completa a até -100 °C), o que dificulta sobremaneira os processos de reciclagem mecânica convencional através de moagem ou micronização.

A recuperação de monômeros e cargas de borrachas de silicone vulcanizadas foi estudada por HUANG e colaboradores (2002). Os autores usaram uma mistura de metanol, dietilamina e hexano como solvente e KOH como catalisador da despolimerização, obtendo monômeros cíclicos. OKU et al. (2002) fizeram um estudo semelhante utilizando catalisadores ácidos. Contudo uma dificuldade de transpor estes resultados para a escala industrial é o uso de alto vácuo e baixas tem-

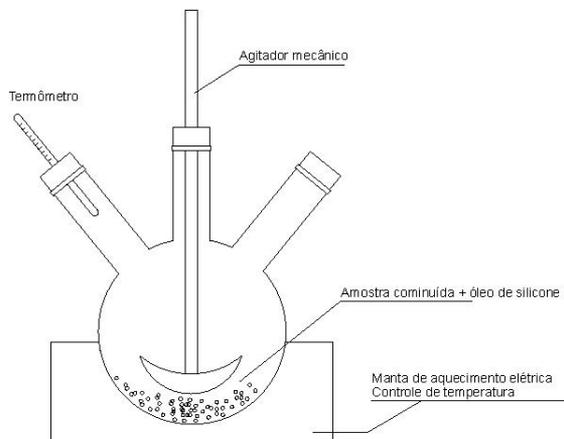
peraturas na etapa de remoção dos monômeros gerados na despolimerização do solvente. OKAMOTO et al. (2004) estudaram a despolimerização do poli(dimetilsiloxano), PDMS, com metanol usando sais metálicos como catalisadores e auxílio de temperatura. A despolimerização através de métodos alternativos aos processos químicos foi realizada por HILLBORG et al. (2001), os quais usaram descargas corona para reduzir a massa molar de PDMS, e por ISAYEV et al. (2002), que utilizaram ultrassom.

O desenvolvimento de uma metodologia que contribua para a minimização do impacto ambiental causado pela disposição destes resíduos e a possibilidade de obtenção de um produto de grande valor agregado a partir do resíduo, com um custo baixo de reciclagem, é de interesse evidente para essas empresas, pois não apenas beneficia os custos de produção, como também o meio ambiente.

## MATERIAL E MÉTODOS

O material de estudo para o processo de reaproveitamento foi rebarba de borracha de silicone resultante do processo de compressão de uma indústria produtora de protetores auriculares. As amostras continham 1% de pigmento laranja, 10% de sílica e 0,3% de peróxido 2,4-diclorobenzoíla.

Para o processo termoquímico, em escala de laboratório, foi utilizado um reator constituído de um balão de fundo redondo de 500 mL (3 bocas), agitador mecânico e manta térmica, conforme mostra a Figura 1.



**Figura 1** - Reator para o processo de despolimerização da borracha de silicone

Para o processo de despolimerização da borracha de silicone, as amostras foram previamente cominuídas para obter-se maior superfície de contato e facilidade na agitação mecânica. A cominuição foi manual com tesoura, chegando-se a dimensões da ordem de mm (dimensão média 1mm<sup>2</sup>).

A homogeneização das condições de trabalho foi otimizada com o auxílio de óleo de silicone, adicionado na proporção 1 óleo: 3 amostra. O óleo de silicone reveste a superfície das partículas facilitando os processos de troca térmica, evitando assim a queima do resíduo por aquecimento localizado, promovendo a formação do produto pastoso resultante.

O processo foi realizado em temperaturas que variaram de 250 a 350 °C, controladas pela manta térmica e termômetro no interior do reator, e agitação mecânica entre 800 a 2000 rpm. O aquecimento e a agitação são mantidos por períodos de tempo que variaram de 40 min à

1h30min, tempo necessário para desintegração das partículas e formação de massa única. Ao final do processo obtém-se uma massa homogênea, bastante pegajosa e escura.

Diversas amostras despolimerizadas foram novamente pigmentadas e submetidas a experimentos de cura em estufa. Foram dispostas sobre superfícies metálicas ou de vidro, em temperaturas variando de 125 a 220 °C, com 0 a 5% de peróxido 2,4-dicloro benzoíla e tempos de 8 a 24 horas.

Amostras submetidas a diferentes tempos e temperaturas médias de despolimerização foram avaliadas quanto à composição e massa molar média pela Empresa Dow Corning.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises das amostras submetidas às diferentes condições mostraram que o produto resultante do processo é o poli(dimetilsiloxano), PDMS. Este polímero é o mesmo material das amostras estudadas, porém com baixa massa molar, indicando que o método utilizado provoca um processo de despolimerização nas mesmas. Além disso, foi notado que logo após a abertura/fechamento do sistema para revolver a amostra do fundo e obter melhores medidas de temperatura, a reação foi acelerada. Durante o processo observou-se os seguintes estágios: inchamento da amostra, clareamento, formação de grumos e finalmente obtenção de massa homogênea. Acredita-se que este fenômeno deve-se à propensão dos elastômeros de silicone às reações de hidrólise (apesar das características hidrofóbicas presen-

tes no material). A hidrólise é a reação que polimeriza os silanos, e o material polimerizado sofre *reversão* em sistemas fechados com presença de umidade e altas temperaturas, ou na presença de vapor d'água a partir de 120 °C. Na maioria dos casos, essa característica incomum é indesejável (BRYDSON, 1996), pois impede a aplicação de peças de silicone em, por exemplo, vedações para tubulações de vapor, onde materiais com resistência a altas temperaturas são de extrema importância. No entanto, essa propriedade, explorada em condições controladas, possibilita este processo de reciclagem química da borracha de silicone.

Após a exposição das amostras despolimerizadas ao calor e aos agentes formadores de ligações cruzadas, as amostras de borracha, inicialmente em estado pastoso, apresentaram uma aparência sólida com propriedades elásticas. Isto ocorreu mesmo sem a adição dos agentes formadores de ligações cruzadas (peróxidos orgânicos). Foi possível concluir, até o presente momento, que a borracha 100% reciclada pode ser novamente curada somente com o aumento de temperatura e presença de umidade. Regiões muito espessas de amostra não apresentaram reação, sugerindo que a presença de umidade pode ser um fator importante no processo de cura do reciclado. Em adição, percebeu-se que a presença do peróxido afetava negativamente a cor da borracha re-curada nas regiões onde houvesse pouco ou nenhum contato com o ar. Tais regiões apresentavam forte escurecimento da amostra.

## CONCLUSÕES

De acordo com o estudo presente, é possível concluir que:

- O método desenvolvido é capaz de despolimerizar a borracha de silicone, e esta pode ser novamente curada.
- A umidade do ar é importante tanto no processo de despolimerização quanto no processo de cura do reciclado.
- A cura da borracha reciclada é independente da presença de peróxido, o que sugere que o mecanismo pela qual a reação ocorre não é o mesmo que acontece na borracha de silicone virgem.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRYDSON, J.A. Silicones and other heat resisting polymers. **Plastics Materials**, 6.ed. p. 792-818, 1996.

HILLBORG, H. ; KARLSSON, S.; GEDDE, U. W. Characterization of low molar mass

siloxanes extracted from crosslinked polydimethylsiloxanes exposed to corona discharges. **Polymer**, v. 42, p. 8883-8889, 2001.

HUANG W.; IKEDA, Y.; OKU, A. Recovery of monomers and fillers from high-temperature-vulcanized silicone rubbers – combined effects of solvent, base and fillers. **Polymer**, v. 43, p. 7295-7300, 2002.

ISAYEV, A.I.; SHIM, S. E.; GHOSE, S. Formation of bubbles during ultrasonic treatment of cured poly(dimethylsiloxane). **Polymer**, v. 43, p. 5535-5543, 2002.

OKAMOTO, M.; SUZUKI, S.; SUZUKI E. Polysiloxane depolymerization with dimethyl carbonate using alkali metal halide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 261, p. 239-245, 2004.

OKU, A.; HUANG W.; IKEDA, Y. Monomer recycling for vulcanized silicone rubbers in the form of cyclosiloxane monomers. Role of acid buffers. **Polymer**, v. 43, p. 7289-7293, 2002.