



**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
MINISTÉRIO DA ECONOMIA  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

CARTA PATENTE Nº PI 1000993-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

**(21) Número do Depósito:** PI 1000993-0

**(22) Data do Depósito:** 09/04/2010

**(43) Data da Publicação Nacional:** 29/11/2011

**(51) Classificação Internacional:** C08C 19/00; B29B 17/00; H05B 6/80.

**(54) Título:** PROCESSO DE DESVULCANIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE TERPOLÍMERO POR MICRO-ONDAS

**(73) Titular:** FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL - UCS. CGC/CPF: 88648761000103. Endereço: Rua Francisco Getúlio Vargas 1130, Cidade Universitária, Caxias do Sul, RS, BRASIL(BR)

**(72) Inventor:** VINICIUS PISTOR; RUDINEI FIORIO; ADEMIR JOSÉ ZATTERA.

**Prazo de Validade:** 20 (vinte) anos contados a partir de 09/04/2010, observadas as condições legais

**Expedida em:** 03/03/2020

Assinado digitalmente por:

**Liane Elizabeth Caldeira Lage**

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados



## **Relatório Descritivo de Patente de Invenção**

### PROCESSO DE DESVULCANIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE TERPOLÍMERO POR MICRO-ONDAS

#### **Campo da Invenção**

**[0001]** A presente invenção se refere ao campo da desvulcanização de borrachas, elastômeros e/ou polímeros. Particularmente, trata de um processo de desvulcanização de resíduos de elastômeros, preferencialmente de terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), por micro-ondas com uma etapa prévia de remoção de óleos, proporcionando elevada eficiência.

#### **Antecedentes da Invenção**

**[0002]** A reutilização de borrachas vulcanizadas é, atualmente, um dos principais problemas de reciclagem, pois estas são materiais termorrígidos que possuem ligações químicas cruzadas entre as cadeias do polímero.

**[0003]** Dentre os métodos de desvulcanização de elastômeros já utilizados pode ser citado o desenvolvimento de três métodos alternativos descritos na literatura atualmente: o método desenvolvido pela Toyota através de extrusão reativa, utilizando uma extrusora dupla rosca, que é caracterizado pela desvulcanização contínua; o método de ultra-som desenvolvido por Isayev e colaboradores que se baseia nas propriedades das ondas de ultra-som de produzir cavitação na borracha, gerando tensões que acabam por quebrar as ligações químicas; e, finalmente, o método de desvulcanização por micro-ondas. A desvulcanização através do processo de micro-ondas se dá devido ao aquecimento da amostra, através de ondas eletromagnéticas, resultando na ruptura das ligações cruzadas que forma a rede tridimensional dos elastômeros.

**[0004]** O aquecimento através de micro-ondas é possível porque existe uma interação molecular com o campo eletromagnético aplicado. Desta forma a conversão de energia térmica é maior com micro-ondas do que com o aquecimento convencional. Segundo Novotny (US 4,104,205), a energia

necessária para a desvulcanização da borracha é de aproximadamente 65 kJ por quilograma de borracha. Porém, alguns elastômeros sintéticos como o EPDM são apolares, apresentando baixa absorção de micro-ondas. Esta dificuldade é contornada pela utilização de cargas que apresentem boa condutividade térmica e elétrica, como o negro de fumo. A presença destas cargas promove um fenômeno conhecido por polarização de Maxwell-Wagner.

**[0005]** O negro de fumo é um componente básico da formulação de elastômeros, em virtude de sua capacidade de reforço. A sua adição gera uma interface com a fase da borracha, que se estende até poucos nanômetros da superfície das partículas de negro de fumo (L. Lucchese, M. Liauw, S. Allen. Polymer Bulletin. 2000, 44: 187 – 194.). Além disso, a capacidade dos materiais como borracha natural (NR), copolímero de estireno-butadieno (SBR) e EPDM absorverem micro-ondas pode ser aumentada pela adição controlada de impurezas e aditivos tais como negro de fumo. Ghosh e Chakrabarti (European Polymer Journal 1999; 1043:1054), estudando a condutividade de negro de fumo incorporado em EPDM vulcanizado, observaram que o aumento da quantidade de negro de fumo no EPDM (30-60 phr) ocasionou em aumento dos valores de corrente crítica,  $I_c$  (mA), de 0,005 até 9,00 mA a 25°C. Além disso, os autores observaram que o aumento de temperatura de 25 para 175°C aumentou ainda mais o valor da corrente, de 9,00 para 25,00 mA.

**[0006]** Assim, como pode ser observado, o processo de desvulcanização por micro-ondas pode gerar a quebra das ligações cruzadas dos elastômeros (US 6,420,457) e que o negro de fumo contido na formulação de borrachas vulcanizadas favorece na absorção de micro-ondas. Desta forma, pode-se considerar que a diversidade de aditivos incorporados na vulcanização dos elastômeros pode também influenciar na regeneração do material. Além de negro de fumo, diversas espécies químicas são utilizadas na formulação de uma borracha vulcanizada. São utilizados enxofre, peróxidos, cargas, óleos suavizadores (ou óleos extensores; geralmente parafínicos ou naftênicos) e ativadores como sais de zinco.

**[0007]** Dentre os aditivos citados, o óleo suavizador se encontra em quantidades consideráveis na formulação dos elastômeros. Em trabalho realizado por M. Ginic-Markovic *et. al* (Thermochimica acta. 1998; 87-95), foi analisada a composição de três tipos de EPDM por uso de análises térmicas, e observou-se que as amostras continham entre 9,6 até 52,8% de óleo extensor na composição. Ghosh e Chakrabarti (European Polymer Journal 1999; 1043:1054) encontraram 10 phr de óleo suavizador incorporado na borracha. Scuracchio *et. al* (Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2007; 893-897), desvulcanizando borracha de pneu por uso de micro-ondas, encontrou valores entre 15 e 17% de óleo na composição da borracha. A literatura cita também que na indústria costuma-se incorporar normalmente cerca de 50-100 phr de óleo na borracha (Handbook of Elastomers, 2001). Uma possível forma de avaliar a influência destes aditivos incorporados na formulação dos elastômeros é o estudo cinético de degradação por análise térmica (TA).

**[0008]** Para compreender o processo de degradação dos polímeros, diversos métodos estão sendo empregados atualmente, como aqueles elaborados por Avrami e Ozawa (Quantitative Differential Thermal Analysis 1966; 2071:2085 e Polymer Testing 2008; 722:729).

**[0009]** A energia de ativação na degradação ( $E_a$ ) de polímeros está relacionada com a estrutura do material, e é um indicativo da estabilidade térmica do material. Assim, as modificações estruturais de polímeros podem ser verificadas. Neste caso a determinação da energia de ativação durante o processo de degradação pode ser uma ferramenta útil para prever a eficiência do método de regeneração por micro-ondas. Dentre os métodos mais conhecidos para a determinação da  $E_a$  se destacam o de Freeman e Carroll (Polym. Degrad. Stab. 1997; 289:295), o método de Kissinger (Journal of Research of the National Bureau of Standards 1956; 217:221) que assume a temperatura máxima de perda de massa para a conversão, e os métodos de Avrami (Journal Chemical Physics 1941; 177:184), e de Flynn, Wall e Ozawa (Bulletin of the Chemical Society of Japan 1966; 2071:2085 e Journal of

Research of the National Bureau of Standards 1966; 487:523) que utilizam a perda de massa em função da temperatura, variando a taxa de aquecimento.

**[0010]** Gamlin *et al.* (Polym. Degrad. Stab. 2003; 525:531) estudaram a cinética de degradação do EPDM sob condições isotérmicas entre 410 e 440°C, utilizando um modelo de regressão não-linear com uma técnica baseada em algoritmos de Marquart-Levenberg; eles realizaram cálculos para diferentes teores de etileno na formulação. Os valores obtidos de energia de ativação na degradação variaram entre 162-226 kJ.mol<sup>-1</sup> e não demonstraram tendência relacionada com o teor de etileno.

**[0011]** Na literatura especializada e no âmbito patentário, alguns documentos descrevem processos para a desvulcanização de borrachas. As referências que circunscrevem a invenção sem, contudo, antecipá-la ou sequer sugeri-la, estão listadas a seguir.

**[0012]** Os artigos “Preliminary analysis to BIIR recovery using the microwave process”, “Polymer recycling: Potential application of radiation technology”, “Recycling technology of tire rubber”, “Science and technology of rubber reclamation with special attention to NR-based waste latex products” e “Reclamation and recycling of waste rubber”, descrevem o uso de micro-ondas para desvulcanizar um elastômero, técnica essa comprovada e amplamente discutida na literatura. A presente invenção difere desses artigos, pois em nenhum momento mencionam ou sequer sugerem a etapa e o aspecto que a extração do óleo beneficia o rendimento no processo de desvulcanização.

**[0013]** O artigo “Caracterização mecânica de misturas de PS/EPDM desvulcanizado através de micro-ondas” de Felipe G. Ornaghi e colaboradores (2006), cita as qualidades apresentadas pelo processo de desvulcanização por micro-ondas. O referido artigo difere da presente invenção, porque esse não apresenta a retirada do óleo para o melhoramento do processo de desvulcanização.

**[0014]** O documento PI 0701980-7 refere-se principalmente a um aparelho para a reciclagem de borrachas vulcanizadas através de um sistema contínuo

de desvulcanização. O documento US 4,129,768 apresenta um modelo de forno de micro-ondas para a desvulcanização. O documento US 4,104,205 refere-se a um processo de desvulcanização por micro-ondas de borracha vulcanizada com enxofre. A presente invenção difere desses documentos por em nada ser antecipada pelos mesmos, referindo a um processo de desvulcanização com etapa de extração do óleo.

**[0015]** O documento WO 2001/023465 descreve um processo de desvulcanização por amina, que em nada antecipa o processo da presente invenção.

**[0016]** O documento GB 1 513 656 apresenta um processo de desvulcanização por micro-ondas. Esse documento não cita a retirada de óleo para melhorar o processo.

**[0017]** Do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta, na visão dos inventores, possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

### **Sumário da Invenção**

**[0018]** A invenção em tela apresenta um processo de desvulcanização de resíduos de um terpolímero, preferencialmente de etileno-propileno-dieno (EPDM), por micro-ondas com uma etapa prévia de remoção de óleos, proporcionando uma elevada eficiência.

**[0019]** É um dos objetos da presente invenção um processo de desvulcanização de resíduos elastoméricos por micro-ondas, compreendendo as seguintes etapas:

- a) Moagem do elastômero (terpolímero);
- b) Extração do óleo;
- c) Opcionalmente, secagem do material; e
- d) Regeneração por micro-ondas.

**[0020]** Preferencialmente, a etapa a) compreende a moagem do terpolímero até a obtenção de partículas com tamanho entre 2,00 e 0,070 mm.

**[0021]** Em uma realização preferencial, na etapa b) foi utilizado a acetona P.A. como solvente; no entanto, qualquer substância química de características semelhantes e adequadas a invenção poderá ser utilizada.

**[0022]** Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

### **Breve descrição das figuras**

**[0023]** A Figura 1 mostra os resultados obtidos a partir da análise de teor de gel, onde:

 são amostras sem óleo; e

 são amostras com óleo.

**[0024]** A Figura 2 mostra as derivadas da perda de massa obtidas por análise termogravimétrica em taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , onde:

A é EPDM-r com óleo;

B é EPDM-r sem óleo; e

C é EPDM.

**[0025]** A Figura 3 mostra as curvas de análise termogravimétrica obtidas para as amostras desvulcanizadas sem óleo e para o EPDM-r com óleo em taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , onde:

A - EPDM-r com óleo;

B - EPDM-r sem óleo;

C - EPDM-r sem óleo / 2;

D - EPDM-r sem óleo / 3;

E - EPDM-r sem óleo / 4;

F - EPDM-r sem óleo / 5.

**[0026]** A Figura 4 mostra o termograma de DSC para amostra de EPDM termoplástico obtido em taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , onde:

— EPDM;

----- Dr-DSC.

**[0027]** A Figura 5 mostra os termogramas de DSC para amostras desvulcanizadas com óleo ( $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), onde:

- A - EPDM-r com óleo;
- B - EPDM-r com óleo / 2;
- C - EPDM-r com óleo / 3;
- D - EPDM-r com óleo / 4;
- E - EPDM-r com óleo / 5;

**[0028]** A Figura 6 mostra os termogramas de DSC para amostras desvulcanizadas sem óleo ( $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), onde:

- A - EPDM-r sem óleo;
- B - EPDM-r sem óleo / 2;
- C - EPDM-r sem óleo / 3;
- D - EPDM-r sem óleo / 4;
- E - EPDM-r sem óleo / 5;

**[0029]** A Figura 7 mostra os gráficos obtidos para a determinação dos valores de  $E_a$  pelo método de FWO em que: 7(a) apresenta a perda de massa em função da temperatura para a amostra de EPDM-r com óleo, em diferentes taxas de aquecimento, onde:

- 1-  $\phi = 40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
- 2-  $\phi = 20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
- 3-  $\phi = 10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
- 4-  $\phi = 5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

A- Óleo

B- EPDM

e 7(b) ilustra os pontos de conversão estudados para as amostras, onde:

- 0,05
- 0,10
- ◆ 0,15
- ◇ 0,20



– Ajuste Linear

### **Descrição Detalhada da Invenção**

**[0030]** A presente invenção demonstra um processo de desvulcanização de resíduos de elastômeros, preferencialmente do terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), por micro-ondas com uma etapa prévia de remoção de óleos.

**[0031]** O processo em tela, compreendendo as seguintes etapas:

- a) Moagem do elastômero (terpolímero);
- b) Extração do óleo;
- c) Opcionalmente, secagem do material; e
- d) Regeneração por micro-ondas.

**[0032]** A etapa a) compreende a moagem do terpolímero até a obtenção de partículas com tamanho entre 2,00 e 0,070 mm. No entanto, outros tamanhos de partículas do terpolímero são adequadas, desde que permitam a exposição adequada do terpolímero as substâncias utilizadas na etapa b), de forma a garantir a extração do óleo de maneira adequada.

**[0033]** Na etapa b), as partículas do terpolímero provenientes da etapa a) são submetidas a extração do óleo. Qualquer processo de extração do óleo de elastômeros poderá ser utilizado, continuando dentro do escopo da presente invenção.

**[0034]** A etapa c) compreende um passo opcional de secagem do material. Essa etapa poderá ser executada utilizando os meios já conhecidos do estado da técnica, como fornos, estufas e similares. Em uma realização preferencial, após a extração, as amostras são secas em estufa com circulação de ar por 12 horas, a uma temperatura de 50°C.

**[0035]** A etapa d) compreende a desvulcanização por micro-ondas.

**[0036]** Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma. Aqui são apresentados ensaios ou exemplos que são facilmente adequados por um técnico no assunto a condição escala e

industrial.

### **Exemplo**

a) Moagem do elastômero (terpolímero);

**[0037]** O EPDM foi moído até a obtenção de partículas com tamanho entre 2,00 e 0,070 mm.

b) Extração do óleo;

**[0038]** Parte do material moído foi submetido ao método de extração via soxhlet para retirar o óleo contido na formulação do elastômero. A extração foi realizada com 100g de amostra em soxhlet, com volume de 300 mL, utilizando acetona P.A., durante 16 horas a 70°C, conforme a norma ASTM D 297-93.

c) Opcionalmente, secagem do material; e

**[0039]** Após a extração, as amostras foram secas em estufa com circulação de ar por 12 horas, a uma temperatura de 50°C.

d) Regeneração por micro-ondas

**[0040]** No processo de desvulcanização por micro-ondas, foi utilizado um forno convencional, com 900W de potência, frequência de operação de micro-ondas de 2450 MHz. O EPDM foi submetido à exposição das micro-ondas de 2 a 5 min. Aproximadamente 100g da amostra foi colocada em um béquer de 1L e agitada mecanicamente durante o tempo de exposição.

**[0041]** Com a finalidade de demonstrar a solução técnica proposta pela presente invenção, de proporcionar um processo de eficiência superior aos congêneres do estado da técnica, foi realizado um ensaio de medição do Teor de gel; ensaios de Análise Térmica; e determinação da Energia de ativação na degradação ( $E_a$ ). Nos ensaios, foram utilizados 2 tipos de amostras, uma submetida ao presente processo (amostra 1) e a outra submetida ao um processo similar (amostra 2), diferente apenas por não compreender a etapa de extração do óleo.

**[0042]** As temperaturas máximas alcançadas pelas amostras, após os ensaios de desvulcanização, estão apresentadas na Tabela 1. Para as amostras contendo óleo (amostra 2), a temperatura máxima alcançada foi de 216°C em 3

min e 213°C em 4 min. Acima de 4 min de exposição, a amostra sofreu combustão. Entretanto, as amostras sem o óleo (amostra 1) apresentaram maiores temperaturas máximas durante o tratamento, e não apresentaram combustão.

Tabela 1 - Temperaturas máximas alcançadas nos tempos de desvulcanização por micro-ondas

<b>Amostra / tempo de exposição (min)</b>	<b>Max. Temperatura/°C</b>
EPDM-r com óleo / 2	133
EPDM-r com óleo / 3	216
EPDM-r com óleo / 4	213
EPDM-r com óleo / 5	combustão
EPDM-r sem óleo / 2	266
EPDM-r sem óleo / 3	314
EPDM-r sem óleo / 4	354
EPDM-r sem óleo / 5	372

**[0043]** Ainda na Tabela 1, o aumento de temperatura em relação ao aumento do tempo de exposição mostra que existe absorção de micro-ondas no EPDM-r; esta absorção corrobora o fato de que o negro de fumo esteja gerando a polarização de Maxwell-Wagner.

#### Teor de gel

**[0044]** Baseado na norma ASTM D 297-93, foram preparadas amostras de 2g suspensas em balões com volume de 300 mL, com 250 mL de solvente tolueno em ebulição por 6 horas. Após a extração, as mostras foram colocadas em estufa com vácuo para secagem do solvente na temperatura de 70°C. O teor de gel foi obtido considerando somente a quantidade de EPDM presente nas amostras (Figura 3 e 4). Os valores de teor de gel foram calculados conforme equação (1):

$$Teor G(\%) = 100 \frac{Mi}{Ms} \quad (1)$$

onde a  $Mi$  é a massa insolúvel e  $Ms$  é a massa solúvel da amostra contida na amostra.

**[0045]** Os valores de teor de gel das amostras estudadas são apresentados na Figura 1. Os resultados para as amostras contendo óleo (amostra 2) mostraram modificações significativas somente para o EPDM-r com óleo / 5 ( $\approx 79\%$  de fração gel), onde ocorreu o fenômeno de combustão (Tabela 1). Já para as amostras sem óleo, o aumento do tempo de exposição reduziu a fração gel, sendo que para 3 min de tratamento a fração gel é de  $\approx 49\%$ , para 4 min é de  $\approx 8,5\%$  e para 5 min  $\approx 19\%$ . A redução da fração gel está possivelmente relacionada com a quebra das ligações C-S e/ou S-S, presente na estrutura do elastômero.

#### Análise Térmica (DSC e TGA)

**[0046]** As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas em um equipamento Shimadzu DSC50, em atmosfera de  $N_2$  a  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , utilizando-se aproximadamente 10 mg de cada amostra. As amostras foram inicialmente resfriadas da temperatura ambiente até  $-100^\circ\text{C}$  e então aquecidas a uma taxa de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até a temperatura de  $100^\circ\text{C}$ .

**[0047]** As análises de termogravimetria (TGA) foram realizadas em um equipamento Shimadzu TGA50, utilizando aproximadamente 20 mg de cada amostra. As amostras foram submetidas a quatro diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 20 e  $40 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), sob atmosfera de  $N_2$  ( $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), de  $20^\circ\text{C}$  até  $750^\circ\text{C}$ . A partir da temperatura de  $750^\circ\text{C}$ , a atmosfera de  $N_2$  foi modificada para ar sintético, sendo a temperatura elevada até  $910^\circ\text{C}$ . Os resultados obtidos foram utilizados para calcular a energia de ativação de degradação ( $E_a$ ), através do método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO).

#### Análise Termogravimétrica (TGA)

**[0048]** A Figura 2 apresenta as derivadas das curvas de perda de massa obtidas pelas análises termogravimétricas (TGA) das amostras de EPDM,

EPDM-r sem óleo (amostra 1) e de EPDM-r com óleo (amostra 2). Os resultados mostraram que a temperatura em que ocorre a degradação do EPDM é de aproximadamente 450°C; também foi observada uma perda de massa referente ao óleo na faixa de 200-350°C.

**[0049]** Além das perdas de massa referentes ao óleo e ao EPDM, foram observadas duas outras transições, uma em 650°C, relacionada com a presença de cargas inorgânicas, e outra em 750°C, relacionada à combustão do negro de fumo presente na amostra.

**[0050]** A Figura 3 apresenta os termogramas das amostras com óleo, sem óleo, e amostras sem óleo expostas aos tempos de 2, 3, 4 e 5 min de exposição a micro-ondas.

**[0051]** Os termogramas das amostras submetidas à extração do óleo por soxhlet, curva do EPDM-r sem óleo, não apresentaram a perda de massa relacionada ao óleo, sugerindo a extração total desse componente.

**[0052]** A Figura 3 mostrou que a amostra contendo óleo (amostra 2) começou a degradar em uma temperatura mais baixa (200-350°C), e também apresentou degradação nas temperaturas 650 e 750°C, referente a concentração de cargas inorgânicas e de negro de fumo, respectivamente. A amostra sem óleo e com 2 min de exposição (EPDM-r sem óleo / 2) apresenta comportamento muito semelhante, indicando que 2 min é um tempo muito baixo para a ocorrência de uma significativa mudança na degradação. Este resultado corrobora o obtido por teor de gel (Figura 1). Para as amostras de EPDM-r sem óleo / 3 e EPDM-r sem óleo / 4, foi observado um início de perda de massa numa temperatura menor, quando comparado com o EPDM-r sem óleo e EPDM-r 2 sem óleo, podendo indicar uma prévia degradação do material durante o tratamento por micro-ondas. Foi observado que a perda de massa para as amostras EPDM-r sem óleo / 3 e EPDM-r sem óleo / 4, em aproximadamente 350°C, é inferior aos apresentados pelas amostras EPDM-r sem óleo e EPDM-r sem óleo / 2, indicando que parte do EPDM presente nestas amostras já foi eliminado no tratamento; no entanto, as temperaturas

referentes à degradação das cargas inorgânicas e negro de fumo permanecem inalteradas. Para a amostra EPDM-r sem óleo / 5, a perda de massa referente ao EPDM é pequena, indicando uma significativa e prévia degradação e eliminação dessa fase durante o processo de micro-ondas.

#### Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

**[0053]** A Figura 4 apresenta os resultados da análise de DSC do EPDM. Foi observada a presença de um fenômeno térmico em torno de  $-40^{\circ}\text{C}$  relacionado com a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do EPDM. Abou-Helal e El-Sabbagh (European Polymer Journal 2005; 3031:3041) encontraram o valor de  $-37^{\circ}\text{C}$  para a  $T_g$  do EPDM. Além disso, foi observado um fenômeno em torno de  $38^{\circ}\text{C}$  atribuído a uma transição endotérmica de primeira ordem, já que o EPDM estudado nesta análise não apresentava ligações cruzadas.

**[0054]** Para as amostras desvulcanizadas com óleo (amostra 2), os termogramas de DSC (Figura 5) demonstram o primeiro fenômeno térmico em torno de  $-40^{\circ}\text{C}$ , relacionado à  $T_g$  das amostras; já em torno de  $40^{\circ}\text{C}$  não foram observadas transições significativas.

**[0055]** A Figura 6 apresenta os resultados de DSC para as amostras sem óleo (amostra 1) na composição. A partir da Figura 6, observou-se que a transição endotérmica em torno de  $40^{\circ}\text{C}$  se mostrou mais acentuada para as amostras expostas em 2 e 3 min de exposição.

**[0056]** Este comportamento pode estar relacionado a um aumento na mobilidade das cadeias, devido ao processo de desvulcanização. O pico de fusão do EPDM, com temperatura em torno de  $40^{\circ}\text{C}$  tem sido atribuído na literatura para elastômeros contendo no mínimo 60% de etileno, devido à cristalização de segmentos de cadeia curtos. O uso de elastômeros semicristalinos, com teor de etileno acima de 60%, é bastante comum em composições de elastômeros termoplásticos (TPEs). Já a partir de 4 e 5 min de tratamento ocorreu novamente a redução da intensidade desta transição, devido a possível reticulação de segmentos de cadeia previamente desvulcanizados. No trabalho realizado por Scuracchio, avaliando a

crystalinidade da borracha de pneu desvulcanizada a diferentes tempos de exposição por micro-ondas, foi observado que após 5 min de exposição às micro-ondas (GTR 5) a amostra não apresentou o pico exotérmico de cristalização. Ele atribuiu este fenômeno a possível decomposição térmica da fase desvulcanizada durante o tratamento por micro-ondas (C.H. Scuracchio, D.A. Waki, M.L.C.P da Silva. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2007; 893-897).

#### Energia de ativação na degradação ( $E_a$ )

**[0057]** O método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) pode ser utilizado a partir de dados da perda de massa em função da temperatura em diferentes taxas de aquecimento, conforme descrito na Eq. (2).

$$\log(\phi) = \log\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \log(g(\alpha(T))) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

**[0058]** Onde,  $g(\alpha(T))$  é uma função da conversão,  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante dos gases,  $A$  é o fator pré-exponencial,  $\phi$  é a taxa de aquecimento e  $T$  é a temperatura absoluta. Neste método, assume-se que a reação em uma determinada conversão é somente função da temperatura. Assim, a partir da inclinação da reta obtida em um gráfico de  $\log(\phi)$  vs.  $1/T$ , é possível calcular os valores de energia aparente de ativação de um determinado fenômeno.

**[0059]** A Figura 7(a) mostra as curvas de TGA para a amostra de EPDM-r com óleo em várias taxas de aquecimento; a Figura 7(b) apresenta os resultados de  $\log(\phi)$  vs.  $1/T$ , para determinação dos valores de  $E_a$  de degradação, conforme o método de FWO. As demais amostras apresentaram comportamento semelhante e foram utilizadas para o cálculo da  $E_a$ . Para a Figura 7(a) é clara a visualização no deslocamento do processo de perda de massa com o aumento da taxa de aquecimento, o que possibilita a aplicação do método de FWO descrito na literatura.

**[0060]** Para a Figura 7(b) foram avaliados quatro pontos de conversão ( $\alpha$ ) na

perda de massa, referentes às amostras de EPDM-r e também para o óleo contido na estrutura do elastômero. Na Tabela 2 estão apresentados os valores de  $E_a$  em função da perda de massa e seus respectivos coeficientes de correlação ( $r$ ). A faixa de conversão estudada na degradação foi entre 0,05 e 0,20, referente à fração de cada componente presente na amostra. Os valores de  $E_a$  obtidos para o EPDM-r estão em concordância com os apresentados por Gamlin *et. al* (Polym. Degrad. Stab. 2003; 525:531); estes autores encontraram valores de  $E_a$  para o EPDM próximos a  $180 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , sendo este valor encontrado para uma amostra de EPDM contendo 59% de etileno na composição, o que reforça o entendimento do fenômeno térmico em  $40^\circ\text{C}$  visto na análise de DSC.

**[0061]** Comparando os valores obtidos para o óleo com as demais amostras, observou-se que a  $E_a$  do óleo é consideravelmente menor que a do EPDM. Devido a esta diferença de  $E_a$ , o óleo é removido da amostra durante os tratamentos de maior tempo de exposição às micro-ondas, evitando um aumento significativo de temperatura, podendo ocorrer a combustão do óleo removido ou de produtos derivados de sua degradação. Neste trabalho, foi observado que a temperatura máxima alcançada na desvulcanização da amostra com óleo ( $213\text{-}216^\circ\text{C}$ ), observada na Tabela 1, é próxima da faixa de temperatura de degradação do óleo ( $200 - 350^\circ\text{C}$ ) observada na Figura 2.

**[0062]** Hunt (US 5,578,700) propôs a impregnação da borracha vulcanizada utilizando óleo antes do tratamento por micro-ondas sob baixa pressão, sugerindo que esta prática retarda a quantidade de oxidação das cadeias do elastômero e, portanto, sua degradação. Porém, como visto nesta invenção, a presença do óleo na composição do EPDM-r interfere no processo de desvulcanização por micro-ondas.

**[0063]** As amostras de EPDM-r sem óleo submetidas a 2 e 3 min de exposição demonstraram valores superiores de  $E_a$ , comparadas ao EPDM-r. Com estes tempos de exposição foram obtidos os resultados mais significativos de



desvulcanização, conforme observado nas análises de teor de gel e DSC, indicando a quebra das ligações C-S e S-S. Também na Tabela 2 pode ser observado que a amostra EPDM-r sem óleo / 5, não apresenta valores de  $E_a$  em conversão igual a 0,20. Isso se deve ao fato de que a quantidade de EPDM encontrada na composição é menor do que aquele presente nas demais amostras, visto que parte do EPDM foi degradado durante a exposição das micro-ondas.

**[0064]** Assim, pode ser visto nestes ensaios para a presente invenção, que as análises de teor de gel indicaram que a presença do óleo no EPDM-r altera o processo de desvulcanização, e a extração do óleo favoreceu a absorção das micro-ondas pela borracha e conseqüente desvulcanização.

Tabela 2 – Valores de  $E_a$  obtidos pelo método de FWO

Amostra	Conversão ( $\alpha$ )	$E_a$	
		(KJ/mol)	$r$
Óleo	0,05	79,5	-0,984
	0,10	78,2	-0,985
	0,15	78,1	-0,988
	0,20	79,2	-0,990
EPDM	0,05	154,1	-0,996
	0,10	171,8	-0,998
	0,15	180,4	-0,999
	0,20	184,2	-0,999
EPDM-r	0,05	167,3	-0,990
	0,10	175,6	-0,994
	0,15	179,7	-0,995
	0,20	182,5	-0,996
EPDM-r sem óleo / 2	0,05	173,4	-0,971
	0,10	182,6	-0,985

	0,15	186,2	-0,989
	0,20	188,1	-0,992
<b>EPDM-r sem óleo / 3</b>	0.05	172.0	-0.995
	0.10	183.7	-0.999
	0.15	187.7	-0.999
	0.20	188.3	-0.998
	0,05	135,3	-0,997
<b>EPDM-r sem óleo / 4</b>	0,10	168,4	-0,985
	0,15	181,0	-0,989
	0,20	188,5	-0,991
	0,05	129,2	-0,997
<b>EPDM-r sem óleo / 5</b>	0.10	176,5	-0,991
	0,15	197,7	-0,998

**[0065]** A extração de óleo foi eficiente, considerando que não foi observado a presença do óleo na análise de TGA do EPDM-r após tratamento de remoção do óleo, e também não variou as porcentagens de cargas inorgânicas encontradas na amostra. A diminuição da porcentagem mássica de EPDM observada no TGA para diferentes tempos de desvulcanização está relacionada com a possível degradação da amostra durante o processo de regeneração.

**[0066]** Para as análises de DSC, não foram observadas modificações estruturais das amostras com óleo, com o tratamento por micro-ondas. Já para as amostras sem óleo, foi visto o reaparecimento da transição de primeira ordem a aproximadamente 40°C, observado na análise de DSC do EPDM termoplástico. As amostras sem óleo e expostas acima de 4 minutos de exposição às micro-ondas apresentaram desvulcanização significativa, tornando o material suscetível à degradação com mais facilidade.

**[0067]** A partir dos valores de energia de ativação encontrados, foi visto que o óleo tem menor energia de ativação do que os demais componentes do

elastômero; sendo assim, o óleo contido na formulação interferiu no processo de desvulcanização, absorvendo a energia proveniente das micro-ondas e prejudicando a eficiência do processo de desvulcanização do elastômero.

**[0068]** Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes, abrangidos no escopo das reivindicações anexas.

### **Reivindicações**

1. Processo de desvulcanização de resíduos terpolímeros por micro-ondas, **caracterizado** por compreender as etapas de:

- a) Moagem do terpolímero;
- b) Extração do óleo com um solvente;
- c) Regeneração por micro-ondas.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo terpolímero compreender borrachas e/ou elastômeros.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo terpolímero ser etileno-propileno-dieno (EPDM).

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela moagem do terpolímero proporcionar a obtenção de partículas com tamanho entre 2,00 e 0,070 mm.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo solvente da etapa b) ser escolhido dentre metanol, etanol e/ou acetona.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela etapa c) compreender agitação mecânica feita a partir de uma haste de mistura.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por compreender um passo opcional de secagem do material após a extração de b) e antes da regeneração em c).

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pela secagem ser em fornos ou estufas.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelas amostras serem secas em estufa com circulação de ar por 8 a 16 horas, a uma temperatura entre 25° e 75° C.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelas amostras serem secas em estufa com circulação de ar por 12 horas e temperatura de 50°C.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelas

micro-ondas possuam frequência dentro da faixa de 5GHz a 4GHz.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pela frequência das micro-ondas serem de 2,45 GHz.

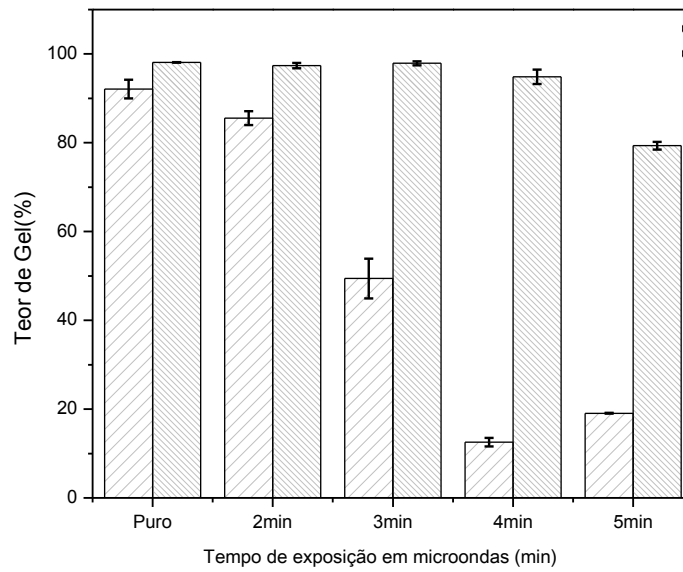
**Figuras**

Figura 1

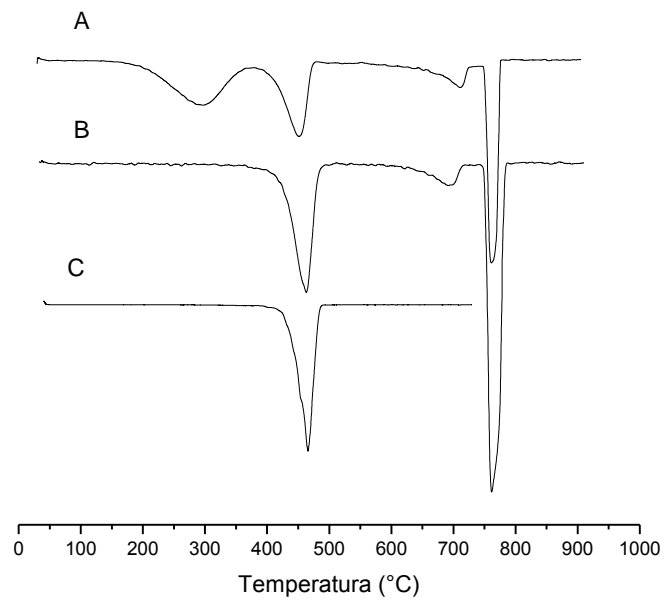


Figura 2

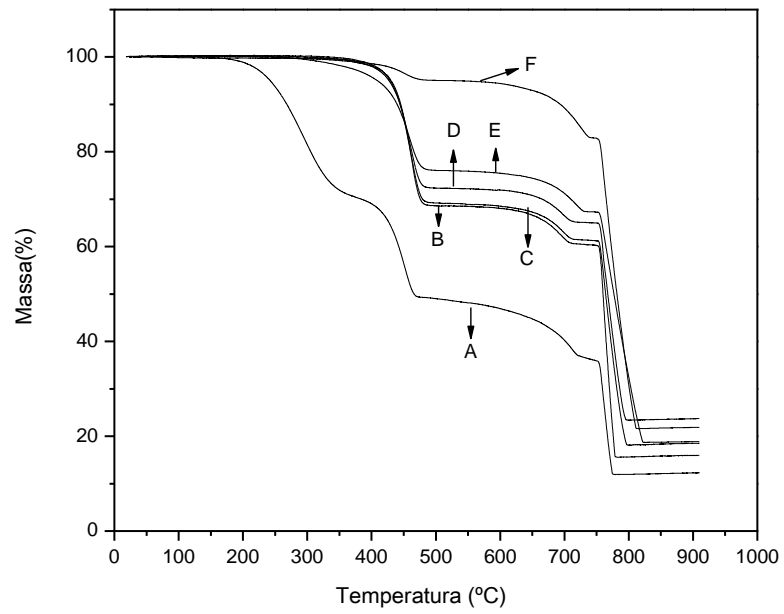


Figura 3

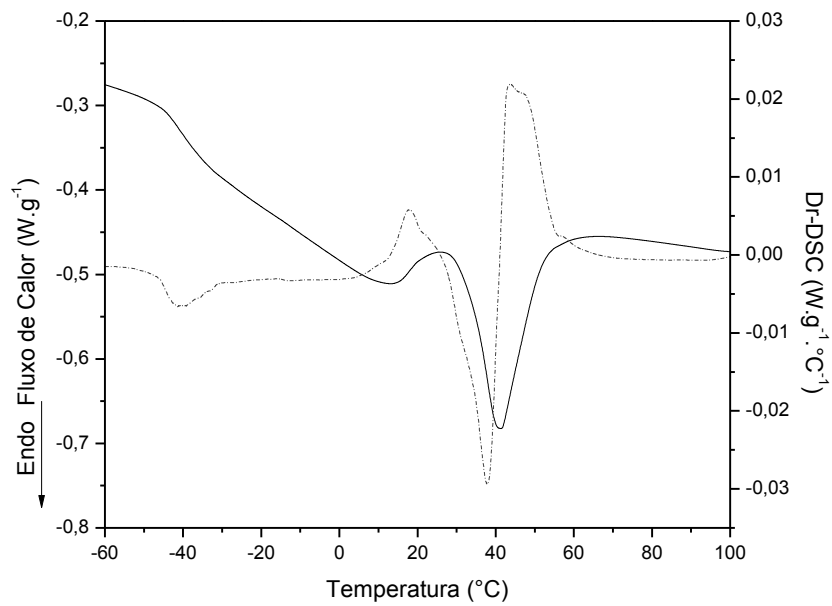


Figura 4

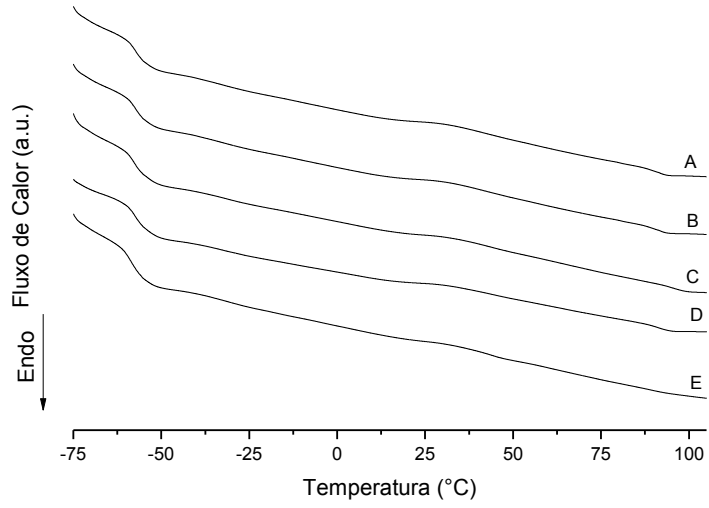


Figura 5

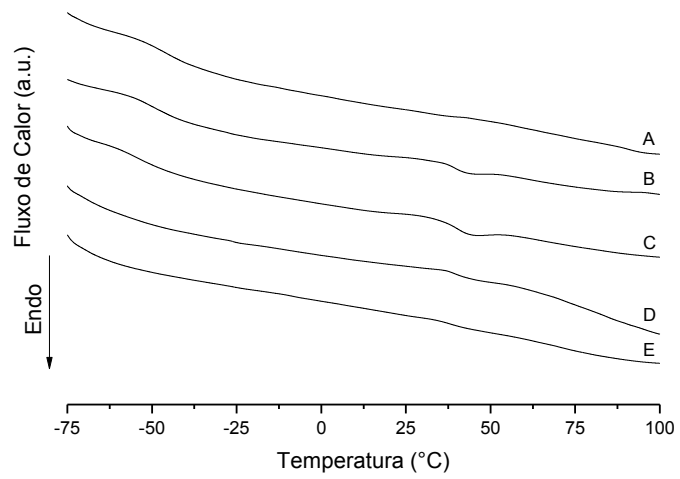


Figura 6



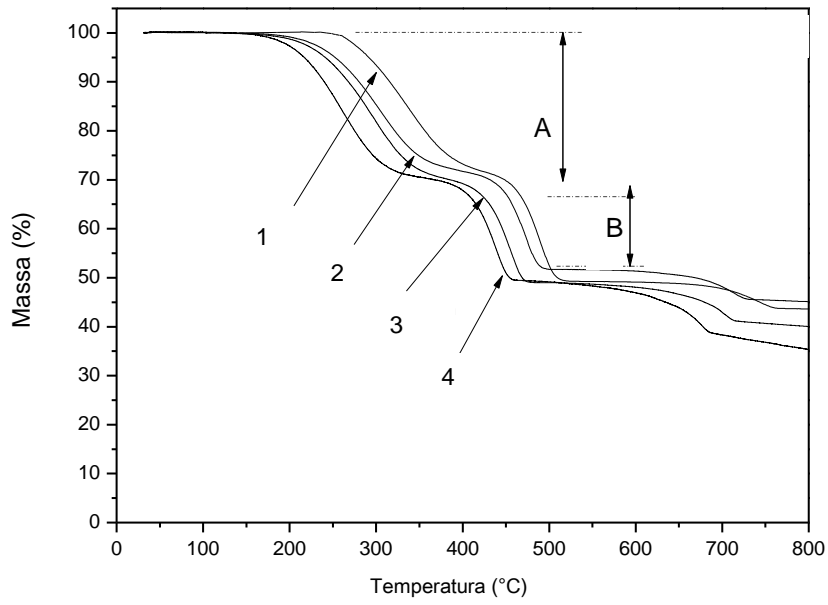


Figura 7 (a)

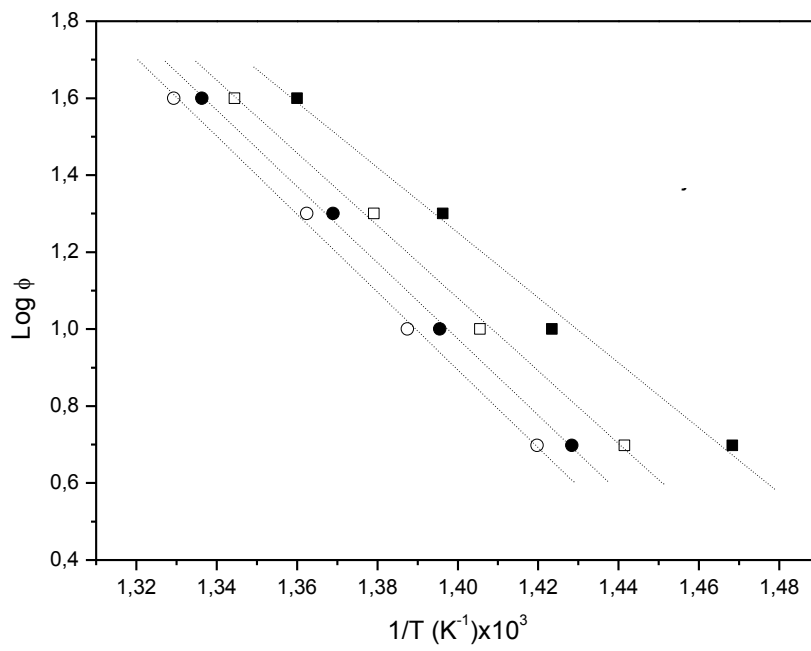


Figura 7 (b)