

Tecnologias para devulcanização de resíduos de borracha

**Analice Turski Silva¹, Ruth Marlene Campomanes Santana²,
Gabriele Zatta Lorenzet³**

¹ Mestranda do PPGE3M/ UFRGS (analiceturski@hotmail.com)

² LAPOL - Laboratório de Materiais Poliméricos/ Escola de Engenharia/ UFRGS
(ruth.santana@ufrgs.br)

³ Graduanda em Engenharia de Materiais/ UFRGS (gabizl@hotmail.com)

Resumo

Este trabalho apresenta as tecnologias mais promissoras para a devulcanização de resíduos de borracha vulcanizada por enxofre: processos químicos; micro-ondas; bactérias; e ultrassom. Os principais desafios são os aspectos econômicos e ambientalmente amigáveis dos processos. Este artigo contribui para a promoção da ciência, tratando-a como elemento de interesse de cidadãos conscientes de seu papel e impactos na sociedade.

Palavras-chave: Devulcanização. Borracha regenerada. Tecnologias.

Área Temática: Resíduos sólidos.

Technologies for Devulcanization of Waste Rubbers

Abstract

This study presents the most promising technologies for the devulcanization of vulcanized rubber waste vulcanized by sulfur: chemical processes; microwave; bacteria, and ultrasound. The main challenges are the economic and environmentally friendly processes aspects. This article contributes to the promotion of science, treating it as an element of interest to citizens aware of their role and impact on society.

Key words: Devulcanization. Reclaim rubber. Technologies.

Theme Area: Solid Wastes.

1 Introdução

Os polímeros termoplásticos estão deixando de ser considerados vilões ambientais uma vez que a reciclagem tornou-se atrativa e viável economicamente para muitos destes materiais. É o caso do PET, por exemplo, cuja reciclagem chega a 57,1% do material consumido no Brasil, segundo Censo 2011 da Abipet. Porém, os polímeros termofixos, por suas características químicas de processamento diferenciadas, não puderam seguir o mesmo caminho e hoje é um problema que necessita de soluções tecnológicas para a sua reutilização, valorização energética e reciclagem.

Dentro desta problemática estão inseridas as borrachas vulcanizadas. Elas são elastômeros “curados” com algum agente de reticulação, geralmente o enxofre. Esse agente atua conferindo ligações cruzadas entre as macromoléculas estruturais da borracha, criando uma rede tridimensional que restringe seus movimentos para que adquiram suas propriedades elásticas com resistência assegurada. A questão é que uma vez vulcanizadas se submetidas a novo processo de moldagem sofrem degradação térmica visto que as cadeias moleculares não atingem a mobilidade necessária. Assim, atualmente, são muito utilizadas apenas como cargas reforçantes ou de enchimento em novos produtos, conhecidas como “borrachas recuperadas”.

A desvulcanização por sua vez é o processo de rompimento das ligações cruzadas oriundas da vulcanização. Ainda, segundo De et al. (2005, apud Agência USP de Inovação, 2013), a desvulcanização tem sido definida como processo de quebra total ou parcial das ligações poli, di e monossulfídicas formadas durante a fase inicial da vulcanização de borrachas. Além disso, ocorrem outras transformações estruturais como a quebra de ligações C-C e C=C da cadeia principal do polímero (que irão reduzir a sua massa molar) e o aparecimento de radicais livres. Portanto, o produto da desvulcanização é diferente do original, e comumente denominado “borracha regenerada”. Isso porque conforme explica Scuracchio e Bretas (2006) a desvulcanização não é o processo de reversão da vulcanização e sim semelhante a um tratamento. Resulta em materiais de maior valor agregado do que as cargas, podendo estes substituírem uma parcela de material virgem em novas formulações participando diretamente em novos processos de vulcanização. A utilização de borrachas regeneradas gera economia ao transformador e principalmente ao meio ambiente já que poupa-se petróleo (fonte de energia não renovável) e reduz-se a quantidade de resíduos termofixos em aterros sanitários. Segundo Pierozan (2007), as principais áreas de utilização e de consumo de borrachas regeneradas são:

- Indústria de pneumáticos;
- preparação de composições para recapagem de pneus;
- fabricação de saltos e solas para calçados;
- fabricação de tapetes e passarelas;
- fabricação de caixas de baterias para veículos automotivos.

As principais características das tecnologias de desvulcanização existentes e em desenvolvimento, mais promissoras foram reunidas neste trabalho.

2 Tecnologias

Convém informar que as tecnologias a seguir utilizam a borracha reduzida em pequenas partículas, para fins de aumento da área superficial do polímero a ser submetido ao tratamento. Tal redução pode ser realizada de 3 maneiras, conforme Hershaff (1972): moagem em temperatura ambiente, moagem criogênica, e moagem úmida em temperatura ambiente.

2.1 Desvulcanização química

Segundo Lagarinhos e Tenório (2008), o processo de desvulcanização utilizado comercialmente no Brasil é o de desvulcanização química. Contudo, este amplo termo, nesse caso, refere-se apenas ao processo em autoclaves. Este é amplamente utilizado para borrachas de pneus inservíveis sendo comumente conhecido em meio industrial como “regeneração da borracha”.

Consiste na exposição da borracha a condições controladas de temperatura, oxigênio e alta pressão que acabam por provocar o rompimento das ligações S-S e C-S. A autoclave é rotativa, isto é, dotada de um sistema de pás que giram a baixa rotação e que continuamente revolvem o composto no interior da câmara durante o processo. A regeneração efetua-se por introdução de vapor direto na autoclave, a pressões da ordem de 25kgf/cm², mantida durante 2 a 3 horas. A maior vantagem deste processo, além da facilidade de carga e descarga do material, está na melhor distribuição do calor durante o procedimento, acarretando uma regeneração mais homogênea do material (PIEROZAN, 2007).

Outra tecnologia química proposta é a desvulcanização superficial por meio de solventes com grupos alcoóis e cetonas, aplicável a partículas de tamanho entre 20 e 350 mesh. Hunt e Kovalak (1999) patentearam o processo que utiliza a borracha SBR imersa em 2-butanol sob alta temperatura e pressão. Na literatura menciona-se algo entre 150°C e 300°C, sob pelo menos $3,4 \times 10^6$ Pa. Quanto mais fina a partícula, mais alta é a velocidade do processo. A princípio não há alteração significativa das propriedades do polímero em comparação com mesmo material virgem. Entretanto, o processo requer a separação da borracha desvulcanizada a partir do solvente, fator que o torna um pouco mais dispendioso e com necessidade de mão-de-obra mais especializada que as outras tecnologias.

Há ainda a tecnologia química De-Link R, apresentada em 1995 pelos cientistas de polímeros Shekhar e Komer. Este processo ocorre por inserção de um reagente de aspecto físico sólido, o De-Link (de formulação não divulgada), junto a borracha, trabalhando-os em misturador aberto de dois rolos. A função deste reagente é abrir as ligações cruzadas de enxofre em combinação com a força de cisalhamento do misturador. O resultado é a borracha De-Vulc que deverá reter 50-80 % das suas propriedades originais (ISHIAKU, et al; 1999). A proporção mais eficiente, e por isso geralmente utilizada é a de 100 partes de borracha, de 40 mesh ou mais fina, para 2-6 partes do De -Link reagente, conforme Cal Recovery (2004).

Outra tecnologia química que está sendo estudada é a desvulcanização por oxidação de enxofre. Estudos utilizando CHCl_3 , O_3 e H_2O_2 se mostraram de baixa eficiência e custo elevado. Entretanto, conforme Rios et al (2006), a borracha SBR (Styrene Butadiene Rubber) pode ser desvulcanizada via oxidação controlada com ácido nítrico (HNO_3). Seus experimentos revelaram que com 1 h de tratamento sob refluxo a fração polimérica solúvel obtida apresentou 70% de solubilidade em THF (tetrahidrofurano) e à 6 h apresentou 100% de solubilidade, indicando claramente a desvulcanização do polímero. Este processo pode atuar tanto pela oxidação das pontes de enxofre quanto pela oxidação da cadeia carbônica levando à formação de grupos $-\text{COOH}$ e $-\text{NO}_2$. Em condições mais drásticas de reação, a cadeia polimérica é fortemente oxidada e se fragmenta formando uma fração altamente oxigenada, de baixo peso molecular e solúvel em água.

2.2 Desvulcanização por micro-ondas

Neste processo aplica-se uma energia muito rapidamente e de maneira uniforme sobre os resíduos de borracha. A energia das micro-ondas é uma radiação eletromagnética não

ionizante com frequências na faixa de 300 MHz a 300 GHz (SCURACCHIO & BRETAS, 2006). A tecnologia aplica uma quantidade controlada/ideal desta energia para que haja a cisão das reticulações de enxofre do polímero, porém, o material a ser usado no processo deve ser suficientemente polar para aceitar a energia a uma velocidade suficiente para gerar o calor necessário para desvulcanização (CAL RECOVERY, 2004). O aquecimento de materiais dielétricos por micro-ondas, que ocorre através da conversão de energia eletromagnética em calor dentro do material, oferece vantagens como: (i) aquecimento sem contato; (ii) transferência de energia, não calor, (iii) rapidez, (iv) especificidade de materiais em que atua, (v) alcança todo o volume do material, (vi) rápido início e término, (vii) aquece de dentro para fora e (viii) alto nível de segurança e automação (HAQUE, 1999).

2.3 Desvulcanização por bactérias

Trata-se de um processo de desvulcanização biológico. Segundo Lagarinhos (2008), este conceito de utilização de bactérias para a desvulcanização de resíduos de borracha tem sido investigado nos últimos 30 anos. Partículas de borracha são expostas em uma solução aquosa com bactérias que consomem apenas o enxofre e compostos de enxofre como, por exemplo, o *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus perammatobolis* ou *Pyrococcus furiosus*.

Sua maior vantagem é a alta seletividade no consumo das ligações, que pode ser atingida pela escolha das bactérias mais adequadas ao polímero. Por esse método há a recuperação tanto da borracha quanto do enxofre (CAL RECOVERY, 2004). Entretanto, de acordo com Campos (2006) até o momento os processos, embora promissores, apresentam custos elevados e são difíceis de implementar, sobretudo devido a intoxicação dos microorganismos por parte dos aditivos presentes nos compostos de borracha.

2.4 Desvulcanização por ultrassom

O professor Isayev da Universidade de Akron (Ohio, EUA) é considerado um dos fundadores desta que parece ser a mais moderna tecnologia de desvulcanização da borracha da atualidade. Em 1993, Isayev patenteou o processo comercial e desde então segue pesquisando a respeito (CAL RECOVERY, 2004).

No processo comercial de desvulcanização por ultra-som, a borracha (de pneus) é triturada e as partículas de borracha são carregadas em extrusoras sem pré-aquecimento, denominadas “cold-feed”, que comprimem e esticam a borracha alternativamente. Esta ação mecânica aquece e amolece a borracha favorecendo a ação ultrassônica posterior. O sistema ultrassônico pode ser instalado no centro ou no ponto de descarga da extrusora. Um banho de resfriamento encontra-se após a saída da matriz. A desvulcanização é conseguida através da ação conjugada da energia ultrassônica, dos esforços mecânicos, temperatura e pressão atingidas (CAMPOS, 2006; LAGARINHOS & TENÓRIO, 2008). No processo laboratorial, a borracha é submetida a ondas ultrassônicas por meio de um solvente.

O princípio desta tecnologia é a geração do fenômeno da cavitação. Microbolhas de solvente são rapidamente geradas e colapsadas. Mais precisamente, forças hidrodinâmicas são criadas devido ao aumento das forças de fricção entre as moléculas do solvente (aceleradas pelas ondas ultrassônicas) e as moléculas de polímero menos móveis. Assim sendo, o alto gradiente de cisalhamento formado em torno das microbolhas colapsadas, eleva a temperatura e pressão do meio em frações de segundos e gera tensões que atingem o polímero, favorecendo a quebra de ligações químicas. (SATHISKUMAR & MADRAS, 2012; PISTOR, et al, 2010; MAGALHÃES & FEITOSA, 1999). O aumento da pressão é fator a ser controlado para evitar a degradação. Um fator negativo deste processo é a liberação de

compostos gasosos, fazendo-se necessário o uso de filtros para controle de emissões e lavadores de gases. (LAGARINHOS & TENÓRIO, 2008). Quando se trata de pneus, por exemplo, o trabalho da Cal Recovery (2004), lista aproximadamente 50 compostos orgânicos emitidos durante o processo, dentre eles: benzeno, tolueno, heptano entre outros. Existe a possibilidade de liberação de H_2S e SO_2 gerados como resultado de oxidação do H_2S . A água do banho de resfriamento também deverá ser observada, oferecendo-se tratamento para a eliminação dos contaminantes e adequação aos parâmetros químicos permitidos para descarte pluvial ou mesmo reuso no processo.

3 Considerações finais

Essa gama de tecnologias (Químicas, Micro-ondas, Bactérias, Ultrassom) são especialmente distintas, porém, surgiram para a mesma finalidade: a desvulcanização da borracha. Todas demonstram os esforços da sociedade científica na busca de uma alternativa para o reaproveitamento dos resíduos de borrachas vulcanizadas. E as possibilidades não se esgotam por aí, existem muitos estudos em desenvolvimento, que tratam inclusive da combinação das tecnologias aqui apresentadas para a otimização dos resultados da desvulcanização. A Westinghouse Savannah River Company, LLC, por exemplo, desenvolveu e patenteou um sistema de duas fases que utiliza oxidação microbiana e energia de micro-ondas com a finalidade de processar resíduos de pneus. O processo foi testado e apresenta, segundo a empresa, viabilidade conceitual (CAL RECOVERY, 2004).

Considerando apenas os custos de processamento para a desvulcanização, não obtemos diferenças significativas entre as tecnologias, pois, em geral, ainda são elevados. Este fator constitui barreira essencial para o desenvolvimento e comercialização dos processos. Além disso, é concebível que os custos de controle da poluição poderiam acrescer de 10 a 30% ao custo dos processos. Dessa forma, o preço de venda do produto “regenerado” muitas vezes fica bastante próximo ao preço do material virgem. E, sabendo que apresentam propriedades inferiores, torna-se complicada a instauração de um mercado justo para os produtos oriundos da desvulcanização.

Nota-se assim que os maiores desafios a serem superados em relação à desvulcanização são: tornar os processos cada vez mais limpos; de produtos regenerados de maiores propriedades; e viáveis economicamente à aplicação em grande escala.

Referências

ABIPET – Associação Brasileira da Indústria do PET no Brasil. **8º Censo da Reciclagem do PET no Brasil**. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br>>, acesso em 30 de agosto de 2013.

CAL RECOVERY, Inc. **Evaluation of Waste Tire Devulcanization Technologies**. Integrated Waste Management Board. Sacramento, CA: 2004. EUA.

CAMPOS, Paulo. **Aproveitamento Industrial da Borracha Reciclada de Pneus Usados**. Dissertação de mestrado, UMINHO, 2006.

DE, S. K.; ISAYEV, A. I.; KHAIT, K. **Rubber recycling**. Boca Raton, FL: CRC Press Taylor & Francis Group, 2005. In: Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas – SBRT. Desvulcanização com uso de álcool. Agência USP de Inovação. Julho de 2013.

HAQUE, K.E. **Microwave energy for mineral treatment processes – a brief review**. Int. J Miner Process, vol. 57, p. 1-24, 1999.

HERSHAFT, A. A., **Solid Waste Treatment Technology**. Environmental Science & Technology, vol. 6, n. 5, p. 412-421, 1972. ACS Publications, EUA. Disponível em: <<http://pubs.acs.org>>, acesso em 02 de setembro de 2013.

HUNT, L.K.; KOVALAK, R.R. **Devulcanization of Cured Rubber**. U.S. Patent 5,891,926, The Goodyear Tire & Rubber Company (assignee), April 6, 1999.

ISHIAKU, U. S.; CHONG, C. S.; ISMAIL, H. **Determination of optimum De-Link R concentration in a recycled rubber compound**. Material behavior. Polymer Testing, vol. 18, n.8, p. 621–633, 1999.

LAGARINHOS, C. A. F.; TENÓRIO, J. A. S. **Tecnologias para a Reutilização, Reciclagem e Valorização Energética de Pneus no Brasil**. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, n.2, p. 106-118, 2008. Associação Brasileira de Polímeros, Brasil.

MAGALHÃES, A. S. G.; FEITOSA, J. P. de A. **Degradação Ultra-sônica da Borracha Natural de Seringueira (*Hevea Brasiliensis*) em Solução Toluênica: Estudo por GPC**. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 9, n.4, p. 65-70, 1999. Associação Brasileira de Polímeros, Brasil.

PIEROZAN, N. J. **Reciclagem de resíduos de borracha**. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas – SBRT. SENAI/RS CETEPO. Outubro de 2007.

PISTOR, V.; ORNAGHI, F. G.; FIORIO, R.; ZATTERA, A. J.; OLIVEIRA, P. J.; SCURACCHIO, C. H. **Desvulcanização do Resíduo de Terpolímero de Etileno-Propileno-Dieno (EPDM-r) por Micro-ondas**. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 20, n. 3, p. 165-169, 2010. Associação Brasileira de Polímeros, Brasil.

RIOS, Rachel R.V.A.; GONTIJO, Manuela; FERRAZ Vany P.; LAGO Rochel M.; ARAUJO, Maria H. **Devulcanization of Styrenebutadiene (SBR) Waste Tire by Controlled Oxidation**. Journal of the Brazilian Chemical Society - JBCS, vol. 17, n. 3, p. 603-608, 2006. Sociedade Brasileira de Química, Brasil.

SCURACCHIO, Carlos H.; BRETAS, Rosario E. S. **Caracterização Térmica e Reológica de Borracha de Pneu Desvulcanizada por Microondas**. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, n. 1, p. 46-52, 2006. Associação Brasileira de Polímeros, Brasil.

SATHISKUMAR, P. S.; MADRAS, Giridhar. **Ultrasonic degradation of butadiene, styrene and their copolymers**. Ultrasonics Sonochemistry, vol. 19, p. 503–508. 2012.