



XI SILUBESA

Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

28/03 a 02/04/2004 - Natal - Rio Grande do Norte - Brasil

III-011 – ESTUDO DO REAPROVEITAMENTO DA BORRACHA VULCANIZADA DE PNEUS INSERVÍVEIS, VISANDO APLICAÇÕES EM NOVOS PRODUTOS

José Farias Nóbrega Filho⁽¹⁾

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba – UFPB/2001. Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN/2003.

Maria Manuela Chaves Figueiredo

Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba – UEPB/2003. Concluinte do curso de Licenciatura em Química pela UEPB.

Endereço⁽¹⁾: Rua Paulo de Frontin, 176/Ap. 403 - Catolé – Campina Grande - PB - CEP: 58104-405 - Brasil - Tel: (83) 337-1569

e-mail zefarias@uol.com.br

RESUMO

Atualmente a população vem utilizando cada vez mais produtos à base de plásticos/borrachas e, como consequência, um problema vem se agravando consideravelmente; o que fazer com o lixo gerado pela utilização dos mesmos. O descarte inadequado de pneus causa muitos problemas ambientais e sociais, uma vez que quando jogados em rios e lagos, os pneus podem assoreá-los. Nos aterros sanitários, sua deposição é inviável, pois apresentam baixa compressibilidade, ocupando muito espaço, além de lenta degradação. Outro grande impacto, talvez o maior, diz respeito à saúde do Homem, pois depósitos de pneus a céu aberto, nos terrenos baldios, nos lixões, nas borracharias ou até nas residências pode acarretar na proliferação de mosquitos, principalmente o *Aedes aegypti*, que é o transmissor da dengue e da febre amarela. Assim, a reciclagem de lixo, e em especial a do pneu, desponta como uma opção importante, uma vez que introduz resíduos potencialmente recicláveis em um novo processo industrial, gerando, por sua vez, um aumento na oferta de emprego.

O presente trabalho descreve a pesquisa no desenvolvimento de uma metodologia no reuso de pneus inservíveis, os quais foram coletados nas borracharias da cidade de Natal. Eles foram cortados em lascas, transformados em pó e foram peneirados de acordo com o tamanho de partículas predefinidas na utilização das experiências. O pó purificado foi caracterizado para identificação dos seus constituintes. Sendo o enxofre o componente principal da vulcanização da borracha na fabricação dos pneus, foi desenvolvido um método para remoção do mesmo (desvulcanização). O composto principal usado neste processo foi o hidróxido de sódio com 30% de concentração, com tempo e temperatura de tratamentos variados. Após o processo de desvulcanização, o pó resultante da borracha foi caracterizado para verificar a porcentagem dos constituintes. Dos resultados obtidos, pode-se ver que a quantidade de enxofre removida de até 92% é muito promissora. Isso mostra que a borracha desvulcanizada poderia ser reutilizada como matéria-prima na fabricação de novos materiais, usando métodos convencionais para fabricação de produtos de borracha.

PALAVRAS-CHAVE: Borracha Vulcanizada, Desvulcanização, Reciclagem e geração.

INTRODUÇÃO

Os pneus foram inventados em 1845, depois que o norte-americano Charles Goodyear descobriu, casualmente, o processo de vulcanização da borracha, quando deixou cair borracha e enxofre no fogo. Tornaram-se então, substitutos das rodas de madeira e ferro, usadas em carroças e carruagens. A borracha além de ser mais resistente e durável, absorve melhor o impacto das rodas com o solo, o que tornou o transporte mais confortável e funcional.

No Brasil, a maior parte da borracha produzida industrialmente é usada na fabricação de pneus, correspondendo a 70% da produção. Além disso, ela pode ser empregada em calçados, instrumentos cirúrgicos, entre outros.

A maior parte dos pneus hoje é feita de 10% de borracha natural (látex), 30% de petróleo (borracha sintética) e 60% de aço e tecidos (tipo lona), que servem para fortalecer ainda mais a estrutura.

Um estudo feito pela Universidade de Vrije, na Holanda, descobriu que diariamente são fabricados no mundo cerca de 2 milhões de novos pneus. Isto significa uma produção anual de 730 milhões de pneus (janeiro/1999). Hoje são transformados em sucata 800 milhões de unidades por ano.

O Brasil produz cerca de 32 milhões de pneus por ano. Quase um terço disso é exportado para 85 países e o restante, por volta de 21 milhões, roda nos veículos nacionais. Apesar do alto índice de recauchutagem no país, que prolonga a vida do pneu em 40%, a maior parte deles já desgastados pelo uso acaba parando em lixões, à beira de rios, estradas, e até no quintal das casas onde acumulam água que atrai insetos transmissores de doenças, como é o caso do mosquito *Aedes aegypti*, que é o transmissor da dengue e da febre amarela. As estatísticas da Secretaria da Saúde do Estado de São Paulo mostram que os primeiros casos de aparecimento do mosquito transmissor da dengue, nas cidades do interior do Estado de São Paulo, se deram nas borracharias. As mesmas estatísticas mostram que cerca de 1/3 dos mosquitos é encontrado na água das chuvas, acumulada nos pneus abandonados.

Os pneus e câmaras de ar consomem cerca de 70% da produção nacional de borracha e sua reciclagem é capaz de devolver ao processo de produção insumo regenerado por menos da metade do custo da borracha natural ou sintética. Além disso, economiza energia e poupa petróleo usado como matéria-prima virgem e até melhora as propriedades de materiais feitos com borracha.

PROBLEMAS PROVOCADOS PELOS PNEUS

O pneu representa uma estrutura complexa, formada por diversos materiais como borracha, aço, tecido de náilon ou poliéster visando conferir as características necessárias ao seu desempenho e segurança. A separação dos materiais que compõe os pneus em seus componentes originais é difícil.

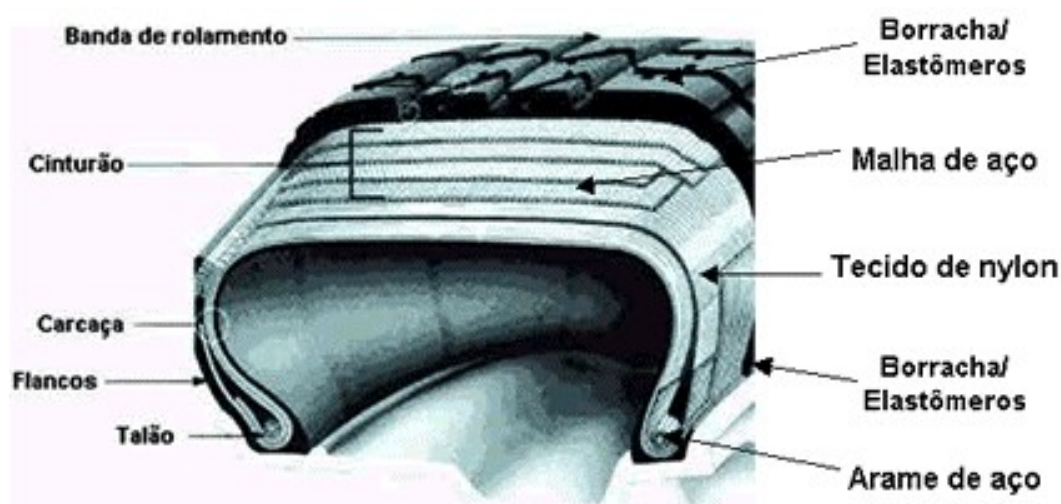


Figura 1 – Corte de um pneu radial de automóvel com suas partes e respectivos materiais componentes. Fonte: Andrietta, 2003.

Os pneus usados podem ser simplesmente descartados ou destinados ao reuso/reciclagem. No Brasil, em 1993, 0,5% do lixo urbano era de pneus velhos e fora de uso. Hoje, são descartados no país cerca de 17 milhões de pneus por ano. Apenas 10% das 300 mil toneladas de sucata disponíveis no Brasil para obtenção de borracha regenerada são de fato recicladas. O restante da sucata disponível termina sendo depositada em locais impróprios, acarretando no assoreamento de rios e lagos, na ocupação de grandes espaços nos aterros, ou ficam amontoados em terrenos baldios, com riscos de proliferação de insetos, roedores e ainda podem provocar incêndios.

Segundo Lima et al (2001), a dispersão geográfica e os altos custos de transporte, devido ao grande volume ocupado por esse resíduo sólido no seu estado natural, impedem sua coleta e o seu aproveitamento em grandes quantidades. Assim, o principal prejudicado é o país que, além de enfrentar problemas ambientais, enfrenta também o problema da perda de "matéria-prima", uma vez que a reciclagem do pneu é capaz de devolver ao processo de produção insumo

regenerado por menos da metade do custo da borracha natural ou sintética.

O objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de uma tecnologia de desvulcanização da borracha de pneus inservíveis, contribuindo assim, para a redução do impacto ambiental, bem como, para a geração de emprego e renda oriundos do recolhimento, processamento e reciclagem da borracha tratada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Além da utilização de pneus inservíveis e de suas bandas de rolamento provenientes de borracharias e produtos químicos, foram utilizados neste trabalho os seguintes equipamentos: picotador, moedor, separador magnético e agitador magnético

Metodologia

Adotou-se no presente trabalho a seguinte metodologia;

- Os pneus inservíveis foram recebidos de borracharias locais.
- Os pneus velhos foram cortados em lascas e transformados em pó de borracha.
- O pó foi moído até atingir a granulação desejada, peneirado em peneira de mesh 60 e purificado.
- A borracha foi caracterizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS/EDX) e análises térmicas.
- Em seguida, a borracha passou por tratamento químico à base de NaOH (hidróxido de sódio), com tempo e temperaturas variáveis de até 100°C para possibilitar sua desvulcanização.
- Foi obtida uma amostra para a temperatura ambiente e tempo de reação de 3h, outra para $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $t = 3\text{ h}$ e mais uma para $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $t = 5\text{ h}$.
- Após essa etapa, foi feita uma nova caracterização para cada amostra, através de MEV, EDX e de análises térmicas.

Foram analisados três tipos de amostras modificadas com o NaOH, e uma quarta amostra, que é a da borracha de pneu:

A primeira, (A1) foi submetida a um tratamento com uma solução de NaOH 30%, a uma temperatura de 100°C com agitador magnético durante 3h, com secagem em temperatura ambiente. A borracha obtida recebeu 6 lavagens com água destilada, para retirada de possíveis subprodutos, como o Na_2S .

A segunda (A2) foi submetida a um tratamento com solução de NaOH 30%, a uma temperatura de 25°C, com agitador magnético durante 3h, com secagem a temperatura ambiente. A borracha obtida recebeu 6 lavagens com água destilada para retirada de possíveis subprodutos, como o Na_2S .

A terceira (A3) foi submetida a um tratamento com uma solução de NaOH 30%, a uma temperatura de 100°C com agitador magnético durante 5h, com secagem a temperatura ambiente. A borracha obtida recebeu, como as demais, 6 lavagens com água destilada, para retirada de possíveis subprodutos, como o Na_2S .

A quarta (A4) é a borracha resultante da raspagem dos pneus inservíveis.

Em cada amostra foram realizados os testes de EDX e análises térmicas e de microscopia eletrônica de varredura.

Nesse trabalho, devido ao limite de páginas, será apresentado o resultado comparativo entre a borracha do pneu (A4) e à amostra A1.

RESULTADOS E DISCUSSÕES



Figura 2 – MEV borracha de pneu

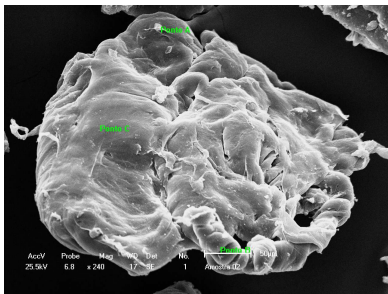


Figura 3 – MEV borracha após tratamento

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) feita na borracha antes de receber tratamento com o NaOH, mostra duas tonalidades diferentes. Uma mais escura - a borracha e outra, mais clara, as impurezas como o óxido de enxofre (SO₃), enxofre mais óxido de zinco (S + ZnO) incrustados na estrutura da borracha. Através da Figura 3, observa-se que a borracha após tratamento com NaOH, apresenta uma tonalidade da borracha mais homogênea, além de uma estrutura mais "solta", devido à retirada do enxofre, que é o responsável pela aproximação das cadeias elastoméricas.

Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS/EDX) da Borracha sem tratamento

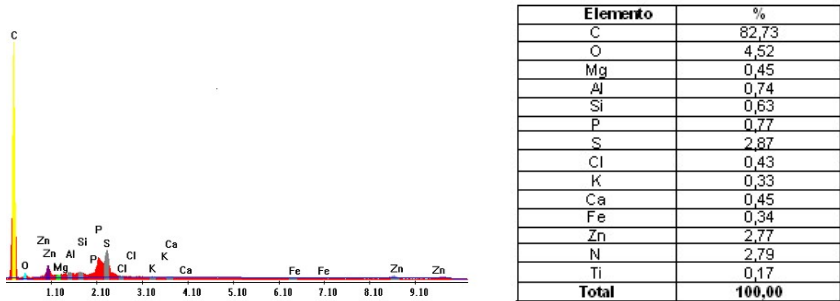


Figura 4 – EDX da borracha sem tratamento

O carbono aparece em maior porcentagem por se tratar do principal constituinte dos elastômeros e do seu principal reforço, o *negro de fumo*. O oxigênio aparece com um teor ligeiramente elevado devido à degradação da borracha. O enxofre é o responsável pela vulcanização da borracha, a qual torna-se mais rígida com o aumento do teor de enxofre. O fósforo e o zinco são oriundos dos aceleradores da vulcanização, enquanto os demais elementos são impurezas incrustadas na borracha.

EDX da Amostra após tratamento com NaOH

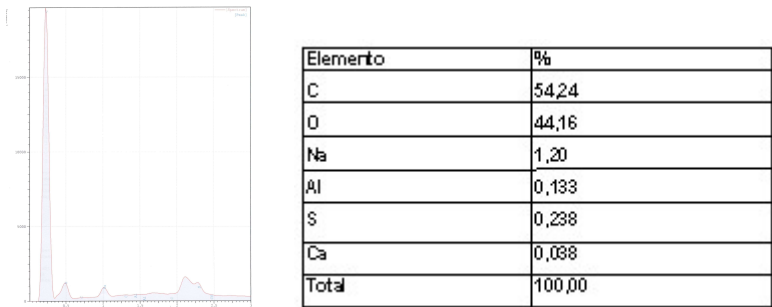


Figura 5 – Identificação dos elementos presentes na amostra A1

O EDX realizado na amostra A1 com temperatura de 100°C e tempo de mistura de 3h com NaOH indica grande teor de carbono (C), elevado teor de oxigênio (O), um considerável teor de sódio (Na), pequena quantidade de alumínio (Al) e um baixo teor de enxofre (S), como apresentado na Tabela 7.2.

Pela análise do EDX da amostra A1, verifica-se que houve uma diminuição considerável do teor de carbono presente na borracha de pneu, de 82,73 % para 54,24,% que significa uma redução de aproximadamente 34%. Essa redução ocorreu por causa da decomposição da borracha durante tratamento químico.

O teor de oxigênio, antes de 4,5%, sofreu um aumento aproximado de 980% após o tratamento químico, indicando uma forte degradação termo-oxidativa na amostra A1.

O sódio, que não existia na borracha de pneu, após tratamento químico à base de NaOH, aparece com um teor de 1,20 %. Com a reação química ocorrida na borracha, o sódio ficou incrustado na estrutura da mesma, apesar das várias lavagens que sofreu a amostra A1 para remoção do NaOH.

O alumínio também sofreu grande redução, de 0,74% para 0,133%, representando uma perda de 82%.

O enxofre, responsável pelas ligações cruzadas, passou de 2,87% antes do tratamento químico, para 0,238% após o tratamento. Este resultado indica que houve uma desvulcanização de aproximadamente 92% da borracha.

A redução substancial do teor de enxofre contido na borracha indica que ela torna-se passiva de novas formulações ou de uma revulcanização para confecção de novos produtos. Geralmente ela é adicionada a uma borracha virgem para vulcanizar. Isto ocorre por causa da redução do enxofre, que é o responsável pela ligação entre as cadeias e conseqüente rigidez das mesmas.

Análise Térmica Gravimétrica (TGA) da amostra A4

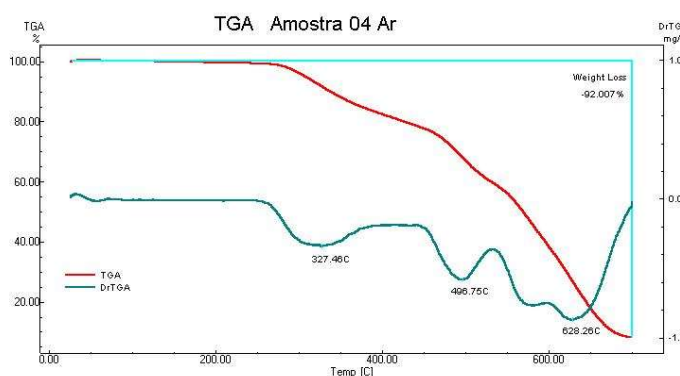


Figura 6 – TGA da amostra A4

Analisando a TGA para a A4 em ar, que é a borracha de pneu, são mostrados três picos nas regiões de 250-380°C, 445-540°C e 545-700°C como indicado pelos picos de $T_{máx}$. A maior decomposição, aproximadamente 52 %, ocorre entre 545 e 700°C, contra cerca de 22% entre as regiões de 445 e 540°C e aproximadamente 17% entre 252 e 400°C..

O primeiro pico trata da decomposição dos aditivos da borracha, como aceleradores e estabilizantes e da fusão do óleo, com uma temperatura de degradação máxima de 327°C. O segundo e terceiro pico são referentes a decomposição do composto de borracha (NR, RB, SBR, EPDM etc) e do reforço de negro de fumo, caracterizando uma degradação termo-oxidativa.

A TGA da amostra A4 retrata a decomposição da borracha de pneu, após a sua utilização em automóveis. Impurezas presentes na borracha podem ter influenciado no resultado.

TGA da amostra A1

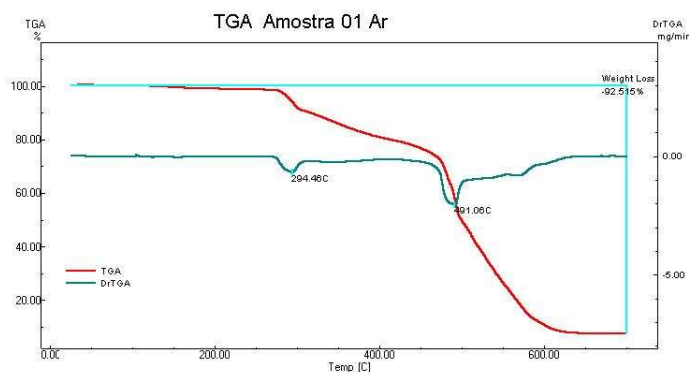


Figura 7 – TGA da amostra A1

Pelo diagrama da TGA para a amostra A1 no ar observa-se que a decomposição se inicia em uma temperatura próxima de 170°C; são mostrados ainda dois picos proeminentes nas regiões de 270-310°C e 460-510°C, como indicado pelos picos de $T_{\text{máx}}$. A maior decomposição (aproximadamente 80 %) ocorre entre a faixa de temperatura que compreende 340 e 630°C, contra cerca de 10% entre a região de 170 e 310°C.

O primeiro pico, na região de 270-310°C, trata da transformação sólido/vapor dos aditivos, como aceleradores e estabilizantes e da decomposição do óleo. O segundo pico, na região de 460-510°C, ocorre por causa da decomposição do composto de borracha (borracha natural (NR), polibutadieno (BR), etileno-propileno-dieno (EPDM), estireno-butadieno (SBR) etc.), juntamente com o início da decomposição do negro de fumo. Observa-se uma degradação termo-oxidativa rápida e acentuada, por causa da retirada do enxofre da estrutura molecular da borracha, o qual era o responsável pela sua reticulação, deixando-a mais susceptível a ação da temperatura.

A amostra A1 apresenta comportamento térmico diferente da borracha do pneu (A4) por causa da reação do NaOH em temperatura de 100°C, que reduz o teor de enxofre consideravelmente, fazendo com que as ligações cruzadas entre as cadeias elastoméricas sejam quebradas e, conseqüentemente, percam a união entre elas, que é a responsável por suas propriedades mecânicas.

Análise Térmica Diferencial (DTA) da amostra A4

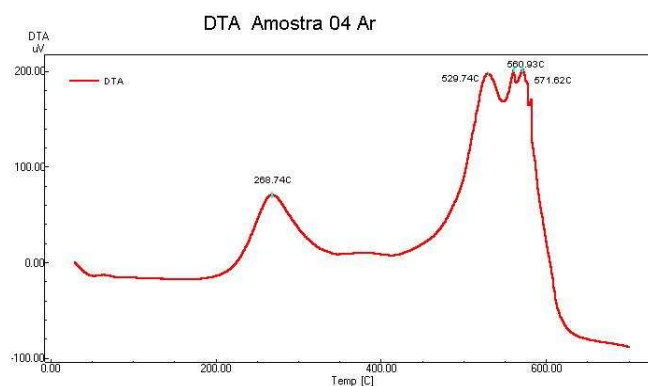


Figura 8 – DTA da amostra 4

Estudando as curvas de DTA da amostra A4, observam-se 4 picos exotérmicos referentes à degradação. O primeiro, em 268,74°C corresponde, possivelmente, à decomposição de óleo e de aditivos, como aceleradores e ativadores; o segundo, em 529,74°C, refere-se à decomposição do composto de borracha (borracha natural + elastômeros), o terceiro, em 560,93°C e o quarto em 571,62°C, são da decomposição do reforço de negro de fumo.

Observa-se que o primeiro pico se apresenta com formato arredondado e com baixa intensidade, mas indicando que houve uma decomposição termo-oxidativa, menor que nas demais amostras devido à presença do enxofre, o qual atua como pontes entre as cadeias elastoméricas, fazendo com que estas apresentem uma maior resistência a degradação térmica que as amostras anteriores.

O restante dos picos também apresentam intensidades inferiores ao das demais amostras, devido aos mesmos fatores citados acima.

DTA da amostra A1

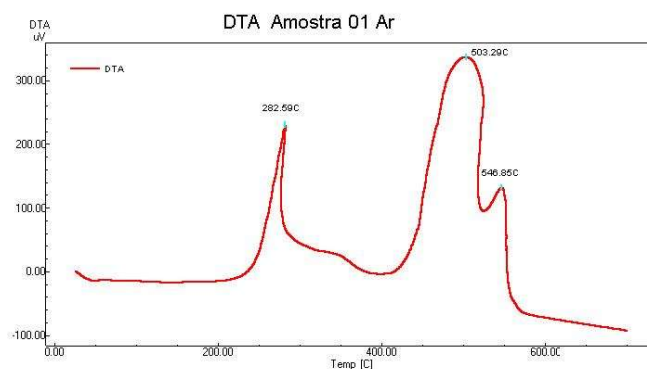


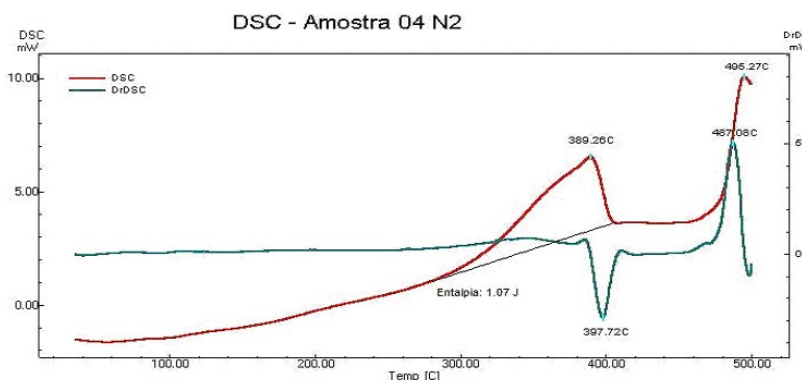
Figura 9 – DTA da amostra A1

Analizando as curvas de DTA da amostra A1, observam-se 3 picos exotérmicos referentes à perda de massa. O primeiro, em 282,59°C corresponde, possivelmente, à decomposição de óleo e de aditivos, como aceleradores e ativadores; o segundo, em 503,29°C, refere-se à decomposição do composto de borracha (borracha natural + elastômeros) e o terceiro, em 546,85°C, trata-se da decomposição do reforço de negro de fumo.

O pico apresentado com formato bem agudo e de grande intensidade em 282,59°C indica que houve uma decomposição termo-oxidativa, devido a retirada das ligações cruzadas por parte do NaOH em 100°C e por um tempo de 3h, as quais eram responsáveis pela união e maior resistência mecânica das cadeias elastoméricas. Assim, com a remoção dessas ligações, a estrutura molecular da borracha tornou-se mais susceptível a ação da temperatura.

Os outros dois picos exotérmicos mostram formatos mais arredondados, indicando que a decomposição naquelas regiões ocorreu de maneira gradativa e mais lenta.

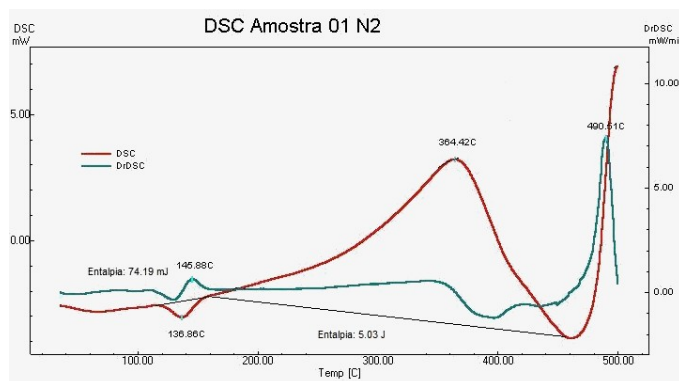
Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) da amostra A4

**Figura 10 – DSC da amostra A4**

Analizando o DSC da amostra A4, sem tratamento com NaOH, observa-se a presença de um pico exotérmico com uma temperatura de pico por volta de 390°C numa região entre 285°C e 405°C, caracterizando a cristalização da borracha, pois ocorreu um rearranjo molecular devido a uma maior mobilidade das cadeias em temperaturas elevadas. Observa-se que a partir de 460°C ocorre a degradação do composto da borracha e o início da decomposição do negro de fumo.

A entalpia verificada no evento de transição na amostra A4 é $\Delta H = 1,07 \text{ J}$, indicando que houve uma degradação térmica da borracha

DSC da amostra A1

**Figura 11 – DSC da amostra A1**

Pela análise do DSC da amostra A1 observa-se um pico endotérmico na região entre 118°C e 158°C, com temperatura de pico de 137°C, o que caracteriza a decomposição dos aditivos, aceleradores e ativadores, e do óleo contidos na

composição da borracha. Na região entre 160°C e 460°C, com pico de 364°C, ocorre uma cristalização da borracha, devido ao rearranjo das suas moléculas, as quais adquirem uma maior mobilidade em temperaturas elevadas. Observa-se ainda que na temperatura aproximada de 460°C o composto de borracha está se degradando.

O somatório das entalpias verificadas nos dois eventos da amostra A1, um endotérmico e outro exotérmico, $\Delta H \sim 5.10 \text{ J}$, indica que houve uma forte degradação térmica da borracha tratada com solução de NaOH em temperatura de 100°C e tempo de mistura de 3h. Isso ocorreu devido a remoção do enxofre por parte do NaOH e da temperatura elevada, o que resultou na quebra das ligações cruzadas, as quais eram as responsáveis pela resistência a degradação térmica da borracha.

CONCLUSÕES

- Pelo EDX das amostras A1 constatou-se que o tratamento químico com NaOH em temperatura de 100°C, com tempo de reação de 3h sofre grande redução no teor de enxofre.
- As amostras A1 apresentaram comportamento térmico diferente da borracha do pneu (A4) por causa da reação do NaOH em temperatura de 100°C, que reduziu o teor de enxofre consideravelmente, fazendo com que as ligações cruzadas entre as cadeias elastoméricas fossem quebradas e, conseqüentemente, que as mesmas perdessem a união entre elas, comprometendo a resistência a degradação térmica.
- As DTA das amostras apresentaram picos característicos de decomposição térmica, no entanto, o da amostra A1 apresentou formatos mais agudos e de maior intensidade que o da A4, indicando que houve uma forte decomposição termo-oxidativa devido a remoção das ligações cruzadas. A amostra A4 apresentou picos exotérmicos com formatos mais arredondados, indicando que a sua decomposição ocorreu de maneira gradativa e mais lenta.
- O DSC, juntamente com as outras análises realizadas, indicou que o tratamento com o NaOH em temperatura de 100°C com tempo de reação de 3h é muito eficiente para a remoção das ligações cruzadas, ou seja, para a desvulcanização da borracha.

Como ocorre para os polímeros reciclados, a borracha reciclada não apresenta as mesmas propriedades de uma "virgem", pois a regenerada já apresenta uma história térmica, impurezas que deram início a processos de oxidação, além de ter recebido ação das intempéries, etc. No entanto, espera-se que quando a borracha regenerada sofrer uma nova revulcanização, ela atinja cerca de 85% - 90% das características de uma borracha vulcanizada apenas uma vez. Com isso, o regenerado pode ser incorporado a elastômeros virgem para confecção de artefatos, ou ainda pode servir de matéria-prima para a fabricação dos seguintes produtos:

- Novos pneus;
- Tapetes de carros;
- Bolas de borracha;
- Pisos (na Disneylândia, alguns pisos são de borracha, o que reduz o choque em caso de queda de crianças e adultos, além de ser antiderrapante);
- Pavimentação asfáltica (a borracha é utilizada na liga do asfalto e melhora muitas de suas propriedades; em alguns países já é usada também em lombadas);
- Solado e salto de botinas;
- Móveis (borracha utilizada na parte interna);
- Correias transportadoras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRAHÃO, C. E. C. **Você usou. E agora?** Disponível em: <<http://www.vocêusouagora.cjb.br>>. Acesso em: 20 ago. 2002.
2. CEMPRE-Compromisso Empresarial para Reciclagem. **Ficha técnica 8.** Disponível em: <<http://www.cempre.org.br>>. Acesso em: 23 jul. 2002.
3. LUND, H. F. **The Mc Graw Hill Recycling Handbook**. 2. ed. New York: Mc Graw Hill, 1993. Chapter 18.
4. LIMA, J. D. FONSECA, E.; JUCÁ, J. F. T. **Curso sobre plano de gestão integrada de resíduos sólidos urbanos**. João Pessoa, set. 2001.

5. SIMEÃO, F. Dengue e sua vinculação com os pneus. **Revista Limpeza Pública**, São Paulo, n. 47, p.3-5, maio 1998.
6. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. **Unicamp hoje_pautas**. Disponível em:<http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/pautas/jul42-4.html>. Acesso em: 02 ago. 2002.
7. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. **Artigos Técnicos**. Disponível em: <<http://www.reciclagem.pcc.usp.br/artigos>>. Acesso em: 02 ago. 2002.

