

## REGENERAÇÃO DE BORRACHA ESTIRENO- BUTADIENO UTILIZADA EM PNEU POR DERIVADO DE DITIOCARBIMATO DE ZINCO(II)

Matheus S. de Oliveira<sup>1</sup>; Thiago C. Lopes<sup>1</sup>; Elen B. A. V. Pacheco<sup>1,2</sup>; Leila L. Y. Visconte<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano/Programa em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Avenida Horácio Macedo 2.030, Centro de Tecnologia, Bloco J, Universidade Federal do Rio de Janeiro CEP 21941-598;

<sup>2</sup> Engenharia Ambiental, Escola Politécnica, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149, Centro de Tecnologia, Bloco A, CEP 21941-909, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro RJ, Brazil, Universidade Federal do Rio de Janeiro

**Palavras-Chave:** Reciclagem, Pneus inservíveis, ZNIBU.

### Introdução

O descarte inapropriado de resíduos sólidos é algo recorrente e extremamente preocupante no qual pesquisadores têm se debruçado e tentado minimizar problemas socio-ambientais gerados por esta ação (ABOELKHEIR *et al.*; 2019; SEG HAR *et al.*, 2019; XIE *et al.*, 2019). Como exemplo, destaca-se o descarte inapropriado de pneus, o qual tem sua reciclagem considerada como improvável ou desconhecida.

De acordo com a Resolução Conama nº 416/2019 para cada pneu novo comercializado para o mercado de reposição, as empresas fabricantes ou exportantes devem dar a destinação correta a um pneu inservível. Sendo assim, de acordo com o Relatório de Pneumáticos de 2023 (IBAMA, 2023), a meta de destinação para o ano de 2021 era de 691.091,45 toneladas.

O descarte equivocado destes produtos no ambiente é preocupante, já que a presença de reticulações em sua estrutura dificulta o processo de biodegradação. Outro fator negativo é a geometria dos pneus que permitem a proliferação de pestes e mosquitos quando descartados aleatoriamente, que podem disseminar doenças como dengue, chicungunha e zika. A sua queima em solo resulta na contaminação de águas subterrâneas devido à migração de substâncias químicas para o solo, e na poluição do ar através da liberação de poluentes orgânicos. Ressalta-se que sua queima a céu aberto é proibida (DOBORA *et al.*, 2018; ABOELKHEIR *et al.*, 2019).

Visando solucionar estes problemas socio-ambientais, pesquisadores (Pacheco *et al.*, 2007; Moreno *et al.*, 2017; Colom *et al.*, 2021) tem estudado o processo de regeneração da borracha, o qual consiste na degradação seletiva de parte das reticulações presentes entre as cadeias principais do elastômero o que permite a borracha retornar ao ciclo produtivo e ser novamente utilizada como borracha.

Mediante a isso, estudos vêm sendo desenvolvidos, propondo diferentes métodos de regeneração da borracha vulcanizada visando a economia de recursos e a conservação ambiental. Destacam-se os métodos: químico, termomecânico, por micro-ondas, ultrassom e biológico (SEG HAR *et al.*, 2019; XIE *et al.*, 2019).

Entre os métodos mencionados, o químico é considerado o que apresenta maior seletividade na quebra das reticulações, garantindo assim uma maior eficiência da regeneração. Sua eficiência pode ser ampliada ao ser utilizada junto uma energia mecânica ou térmica (XIE *et al.*, 2019). Em contrapartida, destaca-se que a dificuldade deste método está na toxicidade de alguns regeneradores (MORENO *et al.*, 2017).

Diante do exposto, o objetivo do trabalho foi realizar uma regeneração mecano-química, analisando o caráter regenerador do bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato) zincato(II) (ZNIBU), um regenerador desenvolvido e estudado pelo Núcleo de Excelência em Reciclagem e Desenvolvimento Sustentável (NERDES) na Universidade Federal do Rio de Janeiro em composições de borracha de estireno-butadieno (SBR), utilizada em pneus.

## ZNIBU

Como já mencionado anteriormente, o ZNIBU é um composto químico sintetizado e estudado como acelerador e regenerador de borrachas pelo grupo NERDES (Figura 1). Este material pertence a classe dos ditiocarbimatos, que apresentam grande semelhança estrutural com os ditiocarbamatos, productos químicos que são muito utilizados no processo de vulcanização da borracha por serem considerados aceleradores ultra-rápidos (MORENO et al. 2017). Mediante a isso, em 2007 iniciaram-se os estudos do ZNIBU como acelerador de vulcanização em diferentes borrachas, almejando assim a substituição de aceleradores comerciais que são potenciais formadores de nitrosaminas ( $R_2N-N=O$ ).

Nitrosaminas são compostos carcinógenos que estão presentes em diferentes produtos, entre eles alguns artefatos da borracha, a partir da reação entre aminas secundárias e alguns aceleradores das espécies sulfenamidas, tiurames e ditiocarbamatos durante o processo de vulcanização da borracha crua (ARRUDA et al., 2018; SANTOS et al., 2011; RATH e CANAES, 2009).

Diante disso, Santos e colaboradores (2011) mencionam que o ZNIBU não pertence a classe de aceleradores que formam nitrosaminas. Isso se dá porque este material não apresenta nitrogênio ligado a um grupo alquila ou anila em sua parte aniônica (ditiocarbimato), enquanto a sua parte catiônica é formada pelo íon tetrabutilamônio, não favorecendo assim reações de nitrosação.

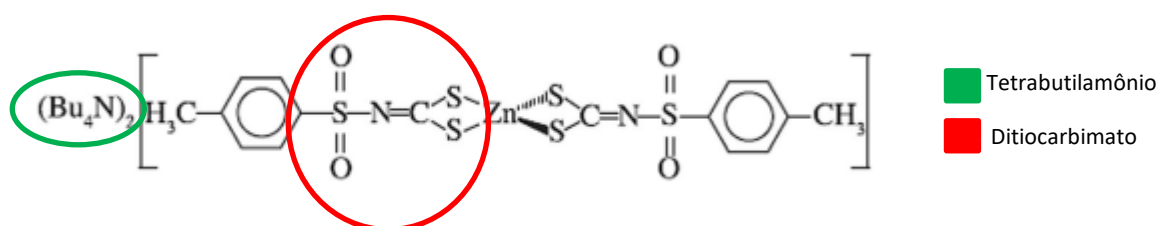


Figura 1. Estrutura química do ZNIBU

O composto já foi estudado como acelerador em borracha natural (NR) por Mariano e colaboradores (2007), em borracha nitrílica (NBR) por Oliveira e colaboradores (2010) e em borracha de polibutadieno (BR) por Santos e colaboradores (2011), encontrando êxito em todos os estudos e classificando o ZNIBU como um acelerador lento. Já como regenerador este composto tem seu estudo um pouco mais restrito, sendo encontrado um único trabalho, o qual consite na regeneração de borracha estireno-butadieno (SBR) por Moreno e colaboradores (2017), alcançando sucesso em sua pesquisa e qualificando o ZNIBU como regenerador.

Outra informação importante retirada do trabalho de Moreno e colaboradores (2017) é o fato do ZNIBU apresentar um caráter duplo, ou seja, pode ser utilizado tanto como acelerador quanto como regenerador. O que diferencia essas ações são as condições experimentais, ou seja, em altas pressões e temperaturas o material se comporta como acelerador, enquanto em baixas pressão e temperaturas ele funciona como regenerador, sendo um grande avanço para o

desenvolvimento sustentável, já que substitui o uso de dois reagentes por um único que consiga desenvolver o mesmo papel.

## Material e Métodos

### Formulação da composição inicial de SBR

A composição inicial de SBR foi preparada seguindo a adição dos ingredientes citados na norma ASTM D3191-10 (2020), a qual apresenta uma composição de borracha utilizada em pneus. Para isso, variou-se apenas o tipo de borracha: o SBR 1500 foi substituído por SBR 1502. As concentrações dos aditivos utilizados estão na formulação mostrada na Tabela 1.

**Tabela 1-** Aditivos utilizados na formulação da borracha utilizada no pneu

Componente	Quantidade (phr)
SBR 1502	100
Enxofre	1,75
Óxido de zinco	3
Ácido esteárico	1
TBBS	1
Negro de fumo	50

A composição foi feita em um misturador aberto de cilindros (30-90W Berstorff) com velocidade de 24 rpm para o cilindro anterior e 30 rpm para o cilindro posterior, a uma temperatura dos cilindros que variou entre 50 a 70°C.

A borracha foi mastigada durante 7 minutos. Em seguida, adicionou-se o agente de vulcanização (enxofre) durante 3 minutos. Acrescentaram-se, então, o óxido de zinco juntamente com o ácido esteárico por 5 minutos, seguido pela adição do TBBS por 2 minutos. Para finalizar, adicionou-se a carga de reforço - negro de fumo, durante 15 minutos (ASTM D3191-10, 2020).

É importante destacar que durante todo o processamento, à medida que iam sendo adicionados novos reagentes para incorporação no elastômero, eram realizados cortes transversais (cortes  $\frac{3}{4}$ ) a fim de melhorar a homogeneidade dos componentes na borracha. Por fim, formaram-se rolos com a massa elastomérica, os quais foram levados novamente ao misturador. Esta última etapa foi realizada por 5 minutos, totalizando 34 minutos de mistura. A composição na forma de lâmina foi retirada do misturador e guardada em ambiente escuro por 24 horas (ASTM D3191-10, 2020).

### Análise reométrica do material

As análises reométricas foram realizadas em um Analisador de Processamento de Borracha (RPA) (RPA 2000 Alpha Technologies), amparado pela norma ASTM D 2084-81. Utilizou-se 0,2° para a oscilação, 1,7Hz para a frequência e 150°C para a temperatura. Cada análise durou 1 hora.

## Vulcanização na prensa

A partir do valor de tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ) para cada amostra, verificado na análise reométrica, as composições foram vulcanizadas e moldadas em uma prensa hidráulica no formato de placas de 12 cm X 12 cm e 2,0mm de espessura (CARVER, MA 098). O procedimento foi realizado na temperatura de 150 °C com pressão de 8 toneladas, seguindo a norma ASTM D3182-07 e respeitando o  $t_{90}$  de cada amostra.

## Regeneração da borracha vulcanizada

A regeneração da borracha se deu através do método mecano-químico, o qual consistiu na utilização do agente de regeneração ZNIBU e força mecânica com o misturador aberto de cilindros a fim de aumentar a eficiência do processo de regeneração do material. O método foi desenvolvido por Pacheco e colaboradores (2007).

As concentrações dos reagentes utilizados na regeneração estão na Tabela 2. É válido ressaltar que diferente da primeira formulação (formulação da composição inicial de SBR), nesta o TBBS não foi utilizado, pois segundo Moreno e colaboradores (2017), o ZNIBU pode ser utilizado tanto como agente de regeneração, na borracha vulcanizada, quanto como acelerador para a borracha regenerada, facilitando posteriormente o processo de revulcanização. Entretanto, é importante destacar que a partir de pesquisas anteriores (Santos et al., 2011; Oliveira et al., 2010; Mariano et al., 2007), o ZNIBU é considerado como um acelerador lento.

**Tabela 2** - Composição dos materiais para a regeneração da borracha vulcanizada

Componente	Quantidade (phr)
SBR 1502 vulcanizada	100
ZNIBU	6, 8 e 10
Enxofre	10
Óxido de zinco	0,7
Ácido esteárico	0,7

As placas de borracha vulcanizadas passaram por trituração a fim de aumentar a superfície de contato com o agente de regeneração. A trituração foi feita mecanicamente e em temperatura ambiente para transformar as placas de borracha vulcanizada em pedaços menores (granulometria de  $\pm 0.8\text{mm}$ ) (HYRAYAMA e SARON, 2012).

Após a trituração do material, o material foi regenerado e, para isso, seguiram-se os mesmos procedimentos experimentais usados para a obtenção da composição inicial de borracha. O agente de regeneração (ZNIBU) foi adicionado por 6 minutos e, então, o enxofre por mais 6 minutos no moinho de rolos. A adição do óxido de zinco e do ácido esteárico se deu posteriormente durante 6 minutos e para finalizar foram feitos cortes transversais (cortes  $3/4$ ) na massa elastomérica resultante por 5 minutos para melhorar a homogeneidade da borracha. A amostra foi retirada do misturador e guardada em ambiente escuro por 24 horas e, em seguida, foram realizadas a análise reométrica e a revulcanização do material, nas mesmas condições experimentais utilizadas anteriormente para a obtenção da borracha vulcanizada e ainda não regenerada, alterando apenas o tempo ótimo de cura do material. O tempo ótimo de cura para a borracha regenerada também foi obtido por análise reométrica em um Analisador de Processamento de Borracha (RPA).

## Caracterização da borracha regenerada

A avaliação da regeneração da borracha foi feita através do método de inchamento no equilíbrio, encontrado no trabalho de Gabriel, Nunes e Sousa (2018) e também no de Escócio, Visconte e Nunes (2006), com uso das Equações de Flory-Rehner. A partir dos valores calculados, pode-se ter o grau de inchamento e a densidade de reticulação dos materiais.

A análise de inchamento foi realizada em amostras de 2,0 X 2,0 X 0,2 cm, que foram pesadas e então colocadas em um frasco com tolueno. O frasco foi vedado e mantido em ausência de luz por um intervalo de 7 dias. Após esse intervalo a borracha inchada foi retirada e pesada. Em seguida o material foi deixado em temperatura ambiente por mais de 4 dias, até atingir uma massa constante (GABRIEL, NUNES e SOUSA, 2018; ESCÓCIO, VISCONTE e NUNES, 2006).

A densidade da ligação cruzada foi calculada segundo a Equação de Flory-Rehner (Equações 1 e 2).

$$\eta = - \left[ \frac{\ln(1-V_r) + V_r + X v_r^2}{V_0 \left( v_r^{\frac{1}{3}} - \frac{V_r}{2} \right)} \right] \quad (1)$$

Em que,  $\eta$  é a densidade de ligações cruzadas,  $V_r$  é a fração volumétrica de borracha inchada,  $V_0$  é o volume molar do solvente - tolueno (106,3 mL/mol),  $X$  é o parâmetro de interação entre o solvente e o elastômero (TAKESHITA et al, 2010).  $V_r$  foi calculado pela Equação 2.

$$V_r = \frac{M_1 \rho_r^{-1}}{M_1 \rho_r^{-1} + \rho_s^{-1} (M_2 - M_3)} \quad (2)$$

Em que,  $V_r$  corresponde ao volume de borracha inchada,  $M_1$  é a massa da amostra antes do inchamento,  $\rho_r$  a densidade da amostra,  $\rho_s$  a densidade do solvente,  $M_2$  a massa da amostra inchada e  $M_3$  a massa da amostra seca após a evaporação do solvente da amostra inchada.

## Resultados e Discussão

A Tabela 3 apresenta os valores de densidade de ligações cruzadas calculados pelo método do inchamento, que se baseia na variação de massa ao imergir uma amostra em um solvente até atingir o equilíbrio.

**Tabela 3.** Densidade de ligações cruzadas para o material vulcanizado original e para os materiais regenerados

Concentração de ZNIBU (phr)	Densidade de ligações cruzadas ( $\times 10^{-2}(\text{mol}/\text{cm}^3)$ )
0,0*	6,62
6,0	6,23
8,0	4,40
10,0	5,04

\*Composição de SBR que não foi regenerada

Mediante os valores apresentados na Tabela 3, é percebido que o material que apresenta a maior densidade de reticulação é o material vulcanizado não regenerado, assim como esperado. Os demais materiais apresentaram valores de densidade de reticulação menores que este material, ratificando a existência do processo de regeneração e possibilitando ao material ser novamente revulcanizado e reprocessado.

Entretanto, é percebida a diferença de densidades de reticulação entre as borrachas regeneradas, o que se deve aos diferentes graus de regeneração ocorridos nestes materiais. Estes valores são apresentados na Tabela 4, os quais foram calculados a partir dos resultados presentes na Tabela 3 e com o auxílio da Equação 4.

**Tabela 4.** Taxa de regeneração dos materiais regenerados

Concentração de ZNIBU (phr)	Grau de regeneração (%)
0,0*	-
6,0	5,90
8,0	33,58
10,0	23,90

\*Composição de SBR que não foi regenerada

Através de uma análise realizada nos resultados da Tabela 4, é possível ratificar o processo de regeneração ocorrido nos materiais, destacando o fato de que todos os valores de percentual de regeneração apresentarem valor inferior a 70%, permitindo ao material não perder suas propriedades (Goldshtein et al., 2003; Ruhman et al., 2003). Além disso, outro resultado que merece destaque é o fato da concentração com 8phr de ZNIBU apresentar o maior grau de regeneração (33,58%), enquanto o material com a maior concentração de ZNIBU (10phr) apresentou um valor intermediário. Isso pode ter ocorrido devido à presença de grande concentração de ZNIBU, fazendo com que o agente de regeneração passe a se comportar também como acelerador e, assim, formar novas reticulações, participando de reações competitivas.

## Conclusões

A regeneração mecanoquímica com a utilização do ZNIBU como agente de regeneração foi escolhida como forma de reciclar uma formulação vulcanizada de SBR, a qual pode ser utilizada na fabricação de pneus. Partindo destas informações e dos resultados apresentados na

presente dissertação, a conclusão obtida foi que o método de regeneração utilizado foi eficaz para reciclar a formulação de SBR e que a concentração ideal entre as três estudadas é a de 8phr, apresentando uma taxa de regeneração igual a 33,58%.

## Referências

- Aboelkheir, M. G.; Bedor, P. B.; Leite, S. G.; Pal, K.; Toledo Filho, R. D.; Gomes De Souza, F., Jr., 2019. Biodegradation of vulcanized SBR: A Comparison between *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Streptomyces* sp. *Scientific Reports*. 9. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-55530-y>.
- Arruda, M. M. S.; Visconte, L. L. Y.; Linhares, I. A.; Cunha, L. M. G.; Silva, A. L. N., 2018. Optimizing properties of natural rubber compounds using tetrabutylammonium bis(N-phenylsulfonyldithiocarbimate)zincate(II) as accelerator. *Macromolecular Symposia*. 381, 1800138-1800147. <https://doi.org/10.1002/masy.201800138>.
- ASTM D 2084-81. American Society for Testing and Materials, —Vulcanization characteristics using oscillation disk cure meter, vol. 09.01, Philadelphia, 1981.
- ASTM D 3191-10. American Society for Testing and Materials, —Standard
- Colom, X.; Cañavate, J.; Formela, K.; Shadman, A.; Saeb, M. R., 2021. Assessment of the devulcanization process of EPDM waste from roofing systems by combined thermomechanical/microwave procedures. *Polymer Degradation and Stability*. 183. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109450>.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente 2009. Resolução nº 416, 30 de setembro de 2019. Ministério do Meio Ambiente. <http://www.ipaam.am.gov.br/wp-content/uploads/2021/01/Conama-416-Destina%C3%A7%C3%A3o-de-pneus.pdf>.
- Dobora, D.; Dobrota, G., 2018. An innovative method in the regeneration of waste rubber and the sustainable development. *Journal of Cleaner Production*. 172, 3591-3599. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.022>.
- Escocio, V. A.; Visconte, L. L. Y.; Nunes, R. C. R., 2006. Híbridos de borracha natural com mica. 103f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Polímeros), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Gabriel, C. F. S.; Nunes, R. C. R.; Sousa, A. M. F., 2018. Desenvolvimento e caracterização de composições de NBR em fardo de látex com mica somasif ME100™. 148f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Polímeros), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Hirayama, D.; Saron, C., 2012. Moagem e desvulcanização por micro-ondas da borracha estireno-butadieno (SBR). *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. 7(1). 34-38. <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/268>.
- IBAMA. Relatório de Pneumáticos 2023. [https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/emissoes-e-residuos/residuos/arquivos/relatoriopneumaticos/20240606\\_Relatorio\\_18278653\\_Relatorio\\_Pneumatico\\_2023.pdf](https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/emissoes-e-residuos/residuos/arquivos/relatoriopneumaticos/20240606_Relatorio_18278653_Relatorio_Pneumatico_2023.pdf).
- Mano, H. B.; Pacheco, E. B. A.; Bonelli, C. M. C. 2010. Meio ambiente, poluição e reciclagem, segunda ed. Blucher, São Paulo.
- Mariano, R. M.; Oliveira, M. R. L.; Rubinger, M. M. M.; Visconte, L. L. Y., 2007. Synthesis spectroscopic characterization and devulcanization activity of a new compound containing the anion bis(4-methylphenylsulfonyldithiocarbimate)zincate(II). *ScienceDirect*. 43, 4706-4711.



Moreno, P. H. H.; Visconte, L. L. Y.; Silva, A. L. N.; Tavares, E. C.; Pacheco, E. B. A. V. P.; Lopes, T. C., 2017. Breakage of sulfur crosslinks in styrene-butadiene rubber by zinc(II) dithiocarbamate derivative. *Colloid and Polymer Science*. 295, 2041-2050. <https://doi.org/10.1007/s00396-017-4182-x>.

Oliveira, I.; Cunha, L.; Visconte, L.; Oliveira, M.; Rubinger, M., 2010. The evaluation of bis(4methylphenylsufonyldithiocarbimato)zincate (II) (ZNIBU) activity in the vulcanization of NBR compounds and its effect on their mechanical properties. *Chemistry & Chemical Technology*. 4. [http://science2016.lp.edu.ua/sites/default/files/Full\\_text\\_of\\_%20papers/full\\_text\\_326.pdf](http://science2016.lp.edu.ua/sites/default/files/Full_text_of_%20papers/full_text_326.pdf)

Pacheco, E. B. A. V., Furtado, C. R. G., Visconte, L. L. Y., Nunes, R. C. R., Neto, J. R. A. Processo para a regeneração de elastômeros vulcanizados, composições e artigos. PI0503985-1 A2, 2007.

Rath, S.; Canaes, L. S., 2009. Contaminação de productos de higiene e cosméticos por N-nitrosaminas. *Química nova*. 32, 2159-2168. <https://www.scielo.br/j/qn/a/ScRC8h59LZM4JkMrpMqgLfq/?format=pdf&lang=pt>.

Santos, L. F. V.; Mariano, R. M.; Pacheco, E. B. A. V.; Canto, L. B.; Visconte, L. L. Y.; Oliveira, M. R. L.; Rubinger, M. M. M.; 2011. Avaliação do bis(4-metilfenilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio como acelerador no processo de vulcanização do elastômero polibutadieno. *Polímeros*. 21, 299-304. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282011005000049>.

Seghar, S.; Asaro, L.; Monnet, M. R.; Hocine, N. A., 2019. Thermo-mechanical devulcanization and recycling of rubber industry waste. *Resources, Conservation & Recycling*. 144, 180-186. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.01.047>.

Takeshita, E. V.; Souza, A. A. U.; Nunes, R. C. R.; Souza, S. M. A. G. U. 2010. Inchamento de borrachas vulcanizadas sob a ação de solvents orgânicos. 283f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2010.

Xie, Y.; Hassan, A. A.; Song, P.; Zhang, Z.; Wang, S., 2019. High scission of butadiene rubber vulcanizate under thermo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*. 167, 292-301. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.07.015>.