

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**RECICLAGEM DE BORRACHAS: UMA ABORDAGEM  
SOBRE PROCESSOS E IMPACTOS AMBIENTAIS**

**MURILO BUTARELLI MIUCI**

**SÃO CARLOS -SP**  
**2022**

# **RECICLAGEM DE BORRACHAS: UMA ABORDAGEM SOBRE PROCESSO E IMPACTOS AMBIENTAIS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Francys Kley Vieira Moreira

São Carlos-SP  
2022



## ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

**NOME:** Murilo Butarelli Miuci

**RA:** 744416

**TÍTULO:** Reciclagem de borrachas: uma abordagem sobre processos e impactos ambientais

**ORIENTADOR(A):** Prof. Dr. Francys Kley Vieira Moreira

**CO-ORIENTADOR(A):**

**DATA/HORÁRIO:** 18/04/2022, 8h

### BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Francys Kley Vieira Moreira	9	10
Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio	9	10
<b>Média</b>	9	10

Certifico que a defesa de monografia de TCC realizou-se com a participação a distância dos membros Prof. Dr. Francys Kley Vieira Moreira e Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio e depois das arguições e deliberações realizadas, os participantes à distância estão de acordo com as informações redigidas nesta ata de defesa.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Francys Kley Vieira Moreira

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a todos os familiares e amigos que me acompanharam durante o período de graduação.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à minha família por todo o suporte e apoio em todas minhas decisões. Agradeço também aos meus amigos Allan, Argos, Murilo Félix, Leonardo Braghim, Manoela, Giuliano e Paulo Otávio por me acompanharem durante a jornada da graduação, proporcionando um ambiente muito mais leve e divertido. Um agradecimento especial ao professor Francys Kley Vieira Moreira pela paciência e ajuda durante a realização deste trabalho. Por fim, agradeço ao professor Carlos Henrique Scuracchio pelos ensinamentos passados e por apresentar o tema que motivou a realização deste trabalho.

## RESUMO

Os resíduos de borracha vulcanizada representam um crescente e importante problema ambiental. Apesar da existência de legislações, o aumento da demanda por borrachas, aliado ao seu descarte indevido, são responsáveis por ocasionar diferentes impactos ambientais, sociais e econômicos. Por conta da estrutura tridimensional formada por ligações cruzadas durante a vulcanização, as borrachas apresentam rotas de reaproveitamento limitadas. Visando desenvolver medidas para contornar tal problemática, diferentes rotas de reciclagem vêm sendo aplicadas, como a moagem, reciclagem energética e, mais recentemente, a técnica de desvulcanização, na qual a quebra seletiva das ligações cruzadas permite que a borracha seja novamente reprocessada e remoldada. Este trabalho visa apresentar as diferentes rotas de reciclagem de resíduos de borracha, ilustrando diferentes aplicações para reintegrar esses materiais na cadeia produtiva. Ademais, a avaliação do ciclo de vida (ACV) foi aplicada de modo a comparar os impactos resultantes da reciclagem energética de diferentes classes de borracha (borracha natural, SBR, BR e silicone), analisando as categorias de aquecimento global, toxicidade humana (efeitos carcinogênicos) e escassez de recursos fósseis. A borracha natural apresentou os menores impactos quando submetida ao processo de reciclagem energética. O SBR e BR apresentaram impactos intermediários, apresentando também resultados equivalentes, em vista da similaridade de composição. Já a borracha de silicone apresentou os maiores impactos em todas as categorias analisadas.

**Palavras-chave:** Borrachas, Gerenciamento de resíduos, Reciclagem, Desvulcanização, Avaliação do Ciclo de Vida (ACV).

## ABSTRACT

Rubber wastes represent a growing and important environmental issue. Despite the existence of legislation, the increasing demand for rubber products, combined with their improper postconsumer disposal, have caused several environmental, social, and economic impacts. Due to the three-dimensional structure formed by cross-links during vulcanization, elastomeric materials undergo limited reuse pathways. To overcome this limitation, different recycling routes have been applied, such as grinding, energy recovery and, more recently, the devulcanization technique, in which the cross-links are selectively broken, allowing the rubber to be reprocessed and remolded for different applications. This work aims to describe different routes for rubber waste recycling, depicting different applications to reinsert these materials into the production chain. Furthermore, the life cycle assessment (LCA) methodology was applied to compare the eco-impacts resulting from the energy recycling of different rubber materials (natural rubber, SBR, BR and silicone) in terms of the following categories: global warming, human toxicity (carcinogenic effects), and scarcity of fossil resources. Natural rubber presented the smallest eco-impacts when subjected to energy recycling. SBR and BR presented intermediate impacts, also presenting equivalent results, in view of their similar composition. On the other hand, silicone rubber presented the greatest impacts in all analyzed eco-impact categories.

**Keywords:** Rubbers, Waste Management, Recycling, Devulcanization, Life Cycle Assessment (LCA).

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura química de diferentes classes de elastômeros.....	3
Figura 2 – Ligações cruzadas resultantes do processo de vulcanização com enxofre. .....	8
Figura 3 - Representação de um moinho de rolos. ....	11
Figura 4 - Representação esquemática do processo de moagem em temperatura ambiente. ....	12
Figura 5 - Diagrama esquemático de uma extrusora de rosca simples utilizada na moagem de borracha. ....	13
Figura 6 - Representação esquemática do processo de moagem criogênica.....	15
Figura 7 - Representação esquemática da quebra das ligações cruzadas no processo de desvulcanização. ....	17
Figura 8 - Diagrama de Horikx. ....	19
Figura 9 – Representação esquemática das energias de ligação e constante elástica das ligações da borracha. ....	20
Figura 10 – Representação esquemática da vulcanização com e sem o uso de CO <sub>2</sub> supercrítico.....	22
Figura 11 – Mecanismo da quebra de ligações cruzadas na desvulcanização termomecânica.....	23
Figura 12 – Representação esquemática de um modelo de extrusora dupla rosca utilizada na desvulcanização por ultrassom. ....	24
Figura 13 – Representação esquemática de um equipamento de desvulcanização por micro-ondas. ....	25
Figura 14 - Fases e aplicações de uma ACV. ....	30
Figura 16 - Indicadores de impacto na categoria de aquecimento global em kg CO <sub>2</sub> eq. ....	40
Figura 17 - Indicadores de impacto na categoria de toxicidade humana (efeitos carcinogênicos) em kg 1,4-DCB.....	41
Figura 18 - Indicadores de impacto na categoria de escassez de recursos fósseis em kg de óleo eq.....	42



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades das diferentes classes de elastômeros. ....	7
Tabela 2 - Energias de ligação na molécula de borracha. ....	18
Tabela 3 - Capacidade calorífica de diferentes fontes de combustível. ....	27
Tabela 4 – Porcentagem de resíduos de pneus destinados à recuperação energética em diferentes regiões.....	27
Tabela 5 - Aplicações da borracha reciclada. ....	28
Tabela 6 – Sistema de produto para cada borracha analisada. ....	38
Tabela 7 – Impactos de cada borracha para cada processo.....	39

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	2
<b>2.1. Elastômeros</b> .....	2
<b>2.2. Principais classes de elastômeros</b> .....	2
<b>2.3. Vulcanização</b> .....	7
<b>2.4. Economia circular</b> .....	8
<b>2.5. Reciclagem</b> .....	9
<b>2.6. Reciclagem de borracha</b> .....	10
<b>2.6.1. Moagem</b> .....	10
<b>2.6.1.1. Moagem em temperatura ambiente</b> .....	10
<b>2.6.1.2. Moagem por deformação elástica</b> .....	13
<b>2.6.1.3. Moagem úmida</b> .....	14
<b>2.6.1.4. Moagem em temperatura criogênica</b> .....	14
<b>2.6.1.5. Moagem por solução</b> .....	16
<b>2.6.1.6. Moagem com ozônio</b> .....	16
<b>2.6.2. Desvulcanização</b> .....	16
<b>2.6.2.1. Desvulcanização mecânica</b> .....	19
<b>2.6.2.2. Desvulcanização térmica</b> .....	20
<b>2.6.2.3. Desvulcanização química</b> .....	21
<b>2.6.2.4. Desvulcanização termomecânica</b> .....	22
<b>2.6.2.5. Desvulcanização por ultrassom</b> .....	23
<b>2.6.2.6. Desvulcanização por micro-ondas</b> .....	24
<b>2.6.2.7. Desvulcanização biológica</b> .....	25
<b>2.6.3. Reciclagem energética</b> .....	26
<b>2.7. Aplicações da borracha reciclada</b> .....	28
<b>2.8. Avaliação do ciclo de vida</b> .....	28

<b>3. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>30</b>
<b>3.1. Desvulcanização .....</b>	<b>30</b>
<b>3.2. Aplicações .....</b>	<b>34</b>
<b>3.3. Avaliação do ciclo de vida.....</b>	<b>35</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>37</b>
<b>4.1. OpenLCA.....</b>	<b>37</b>
<b>4.2. Avaliação do ciclo de vida.....</b>	<b>37</b>
<b>4.2.1. Escopo do projeto .....</b>	<b>37</b>
<b>4.2.2. Análise do inventário do ciclo de vida (ICV).....</b>	<b>37</b>
<b>4.2.3. Cálculo dos impactos ambientais .....</b>	<b>39</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>39</b>
<b>5.1. Aquecimento global.....</b>	<b>40</b>
<b>5.2. Toxicidade humana (efeitos carcinogênicos).....</b>	<b>40</b>
<b>5.3. Escassez de recursos fósseis .....</b>	<b>41</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>43</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O constante aumento de resíduos de borracha tem se tornado um dos maiores problemas ambientais ao redor do mundo, em vista da crescente demanda por produtos elastoméricos, principalmente, para o setor automotivo, uma vez que aproximadamente 70% de toda a borracha produzida globalmente é utilizada na fabricação de pneus, tornando seu descarte um fator de preocupação (NUZAIMAH et al., 2017). Estima-se que 1 bilhão de pneus são descartados anualmente, o que equivale a 12 milhões de toneladas de resíduos de borracha (FORMELA, 2021).

Apesar das diferentes formas de destinação de pneus usados, um dos métodos mais comuns é depositá-los em aterros. Esse tipo de prática representa um alto risco de incêndios, além de produzir um ambiente propício para a proliferação de roedores, mosquitos e outras pragas, o que leva à contaminação de lençóis freáticos, ar e solo, motivo pelo qual diversas legislações buscam impor medidas para prevenir e reduzir os efeitos negativos gerados (ASARO et al., 2018). Como exemplo de tais medidas, destaca-se a Diretriz dos Aterros, imposta pela União Europeia, em que, a partir de 2006, tal prática foi proibida. No cenário brasileiro, tem-se a Resolução CONAMA de 2009, na qual foi estabelecido que para cada pneu novo comercializado, as empresas fabricantes ou importadoras devem dar destinação adequada a um pneu inservível (LAGARINHOS; TENÓRIO, 2008).

Por conta da estrutura tridimensional formada por ligações cruzadas durante o processo de vulcanização, alguns materiais elastoméricos não são biodegradáveis e não podem ser facilmente reprocessados, o que ocasiona sérias dificuldades com o gerenciamento e reciclagem desses resíduos pós-produção e pós-consumo, ocasionando problemas tanto no quesito ambiental quanto social e econômico (FORMELA, 2021). Logo, faz-se necessário a utilização de rotas alternativas de tratamento, incentivando práticas de reciclagem e reutilização, assim como a aplicação de metodologias de avaliação de impacto, buscando desenvolver tecnologias ambientalmente saudáveis que auxiliem no manejo desses resíduos.

Este trabalho buscou apresentar os principais métodos utilizados para a reciclagem de borracha, elencando suas características, vantagens e limitações. Ademais, foi aplicada a avaliação do ciclo de vida (ACV) para analisar comparativamente os potenciais impactos ambientais resultantes da reciclagem energética de diferentes classes de borracha.

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1. Elastômeros**

Os elastômeros podem ser definidos como materiais poliméricos, amorfos, capazes de experimentar elevadas deformações elásticas e reversíveis à temperatura ambiente. Essa classe de materiais apresenta elevada massa molar, estrutura química passível de formação de ligações cruzadas, com cadeias flexíveis e possuindo uma temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente (MORTON, 1999). Comumente, os materiais elastoméricos são conhecidos como borrachas, sendo este o termo a ser utilizado majoritariamente ao longo deste trabalho.

### **2.2. Principais classes de elastômeros**

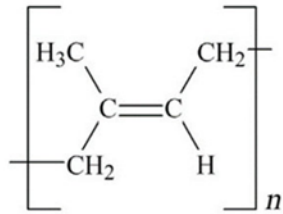
Neste tópico são descritas a estrutura química (Figura 1), propriedades e aplicações de alguns dos principais elastômeros utilizados comercialmente.

A borracha natural (NR) é um polímero natural obtido através do látex, produzido em diversas espécies vegetais tropicais, sendo a principal delas a *Hevea brasiliensis*, conhecida popularmente como seringueira. Seu mero é o cis 1,4 isopreno cuja linearidade estrutural possibilita a cristalização quando o material é submetido à altas deformações, o que atribui propriedades características, como elevada resistência à tração e ao rasgamento (FAZLI; RODRIGUE, 2020).

Dentre as principais características da borracha natural destacam-se sua elevada resiliência, elasticidade, flexibilidade, baixa histerese e taxa de amortecimento, elevada resistência ao impacto, tração e à abrasão, bom isolamento térmico, impermeabilidade para gases e líquidos, boa resistência mecânica e à laceração e boa processabilidade. Como principais limitações têm-se sua baixa resistência à luz UV, degradação oxidativa e termo-oxidativa, uma vez que a presença de insaturações torna a cadeia suscetível ao ataque do oxigênio, assim como uma baixa resistência à solventes apolares, como óleos e combustíveis (MORTON, 1999).

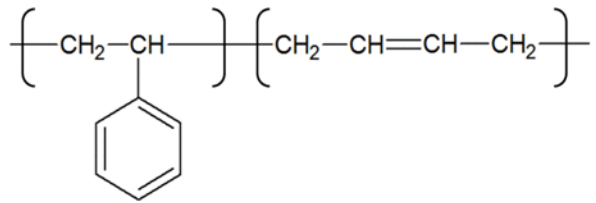
Figura 1 - Estrutura química de diferentes classes de elastômeros.

**Borracha natural (NR)**



Poli-isopreno

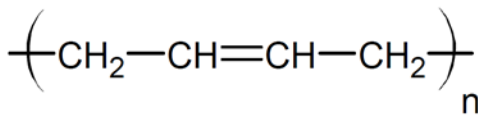
**SBR**



Estireno

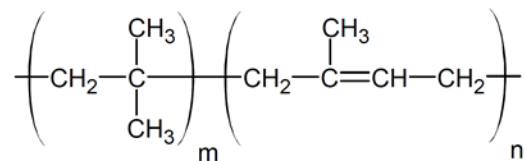
Butadieno

**Polibutadieno (BR)**



Butadieno

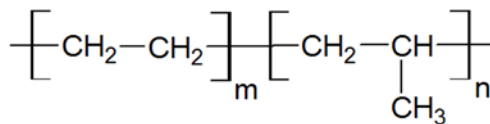
**Borracha butílica (IIR)**



Isobutileno

Isopreno

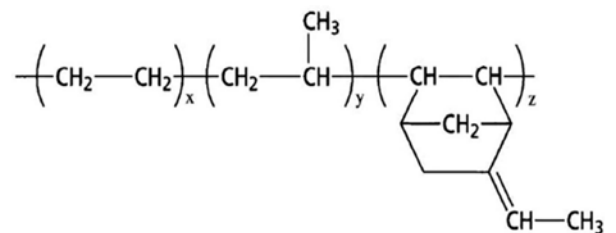
**EPR**



Etileno

Propileno

**EPDM**

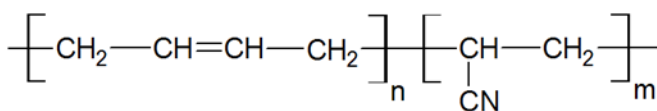


Etileno

Propileno

Dieno

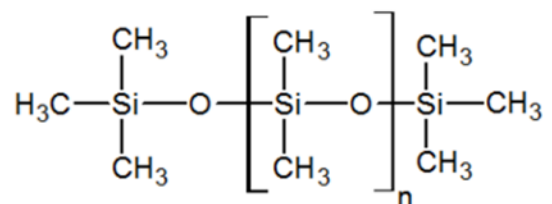
**Borracha nitrílica (NBR)**



Butadieno

Acrilonitrila

**Silicone (MQ)**



Dimetil siloxano

(Adaptado de: polymerdatabase.com)

Dentre as principais aplicações da borracha natural destacam-se a utilização na fabricação de pneus (correspondente a 60% de todo o consumo), no setor hospitalar e farmacêutico, de vestuário, calçados, na construção civil, nos setores

agrícola e industrial e de autopeças (MORTON, 1999).

O SBR é um copolímero aleatório de estireno e butadieno obtido através dos processos de copolimerização em emulsão, via radicais livres, e copolimerização aniônica ou por catálise Ziegler Natta, em solução, sendo a borracha sintética mais utilizada mundialmente. Devido a pouca semelhança entre os dois meros, existe uma assimetria na cadeia, o que não permite o fenômeno de cristalização, como na borracha natural, motivo pelo qual suas propriedades mecânicas são inferiores (FAZLI; RODRIGUE, 2020). Dentre suas principais características destacam-se a alta resistência à abrasão, elevada estabilidade térmica, resistência à formação de trincas e maior resistência à luz UV, degradação oxidativa e termo-oxidativa e resistência à óleos, quando comparada com a borracha natural, em vista da menor presença de insaturações. Como principais limitações têm-se as propriedades mecânicas inferiores, quando comparado com a borracha natural, motivo pelo qual o SBR é majoritariamente utilizado na presença de cargas de reforço, como o negro de fumo (MORTON, 1999). Estima-se que cerca de 75% de todo SBR produzido é destinado à indústria de pneus, sendo o restante utilizado em produtos como calçados, materiais esportivos, esponjas, espumas, materiais impermeabilizados, correias, mangueiras, adesivos, entre outros (MORTON, 1999).

O polibutadieno (BR) é um homopolímero de butadieno obtido via polimerização por solução ou emulsão, sendo a única borracha sintética que, após a vulcanização, apresenta elasticidade superior à borracha natural (SCURACCHIO, 2021). Como suas principais características pode-se citar a elevada resiliência, baixa histerese mecânica e elevada resistência à abrasão. Como limitações destacam-se a baixa resistência à solventes apolares, assim como baixa resistência à radiação UV e degradação oxidativa e termo-oxidativa, em vista da presença de insaturações na cadeia principal (MORTON, 1999). O polibutadieno é altamente utilizado na produção de pneus, solas, correias transportadoras, revestimento de rolos, calçados etc. Viisando o aprimoramento da resistência ao impacto, o polibutadieno é também empregado na tenacificação de polímeros termoplásticos, como o poliestireno de alto impacto (HIPS) e o copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) (GOMES, 2015).

O EPR é um copolímero aleatório de etileno-propileno obtido através da polimerização em solução por catálise Ziegler-Natta. Sua vulcanização ocorre com o uso de peróxidos, devido a sua cadeia completamente saturada, o que encarece o

processo (MORTON, 1999). Dentre suas principais propriedades destacam-se a elevada resistência à radiação UV e degradação oxidativa e termo-oxidativa, em vista da ausência de insaturações, assim como bom isolamento elétrico. Como sua principal limitação pode-se citar a baixa resistência mecânica, quando comparado às demais borrachas (MORTON, 1999). Atualmente, o EPR é amplamente utilizado em vedações automotivas, radiadores, mangueiras, tubos, correias, juntas de expansão, isolantes de cabos de alta tensão, entre outros (GOMES, 2015).

O EPDM é um terpolímero aleatório de etileno, propileno e monômero dieno, desenvolvido como uma alternativa ao elevado custo da vulcanização com peróxidos do EPR. Sua estrutura molecular é semelhante ao EPR, porém com a inserção de um mero diênico, o qual devido à presença de insaturação, torna o EPDM passível de vulcanização com enxofre, reduzindo seu custo de produção (SCURACCHIO, 2021). Dentre suas principais características destacam-se o bom isolamento elétrico, boa resistência à abrasão, estabilidade e flexibilidade em baixas temperaturas, boa resistência a ácidos e solventes oxigenados, fácil processamento, além de excelente resistência ao envelhecimento térmico, radiação UV e degradação oxidativa, uma vez que a dupla ligação do polímero se encontra nas ramificações e não na cadeia principal. Como sua principal limitação têm-se a baixa resistência a solventes apolares, como óleos (MORTON, 1999). Atualmente, o EPDM é utilizado na indústria de automóveis em tubos, cablagens, mangueiras, perfis para vedação de portas, vidros, além de membranas para telhados, paredes laterais de pneus, cabos, correias transportadoras, coberturas de rolos e isolados, entre outros (GOMES, 2015).

A borracha butílica (IIR) é um copolímero de isobutileno e isopreno obtido através de polimerização em solução, sua vulcanização é realizada com enxofre e ela se caracteriza por seu baixo número de insaturações, o que proporciona elevada resistência às intempéries (GOMES, 2015). Dentre suas principais propriedades destacam-se a elevada resistência térmica, resistência à radiação UV e degradação oxidativa e termo-oxidativa, elevado amortecimento, baixa permeabilidade a gases e alta resistência química e à umidade. Como limitações têm-se a baixa resistência a solventes como óleos minerais, hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e clorados (MORTON, 1999). Em vista de sua baixa permeabilidade à gases, a borracha isobutílica é comumente utilizada em câmaras de ar e diafragmas de pneus, além de coberturas de cabos elétricos, vestuários de proteção etc. (GOMES, 2015).

A borracha nitrílica (NBR) é um copolímero de butadieno e acrilonitrila obtido



por polimerização em emulsão, tendo suas propriedades altamente influenciadas pelo teor de acrilonitrila. Sua vulcanização pode ser realizada tanto com o uso do enxofre quanto com peróxidos ou óxidos metálicos (FAZLI; RODRIGUE, 2020). Dentre suas principais características destacam-se a boa resistência à tração e abrasão, dureza, impermeabilidade a gases, alta resistência ao calor e solventes apolares. Como limitações têm-se a redução na flexibilidade e resiliência conforme aumenta-se o teor de acrilonitrila, assim como a baixa resistência à solventes polares (MORTON, 1999). Em vista de seu custo mais elevado, o NBR é utilizado em aplicações que requerem boas propriedades mecânicas aliadas a alta resistência a solventes apolares, como o-rings, membranas, foles, tubos, mangueiras, correias transportadoras, indústrias de pintura e têxtil, solas de calçados de segurança, entre outros (SCURACCHIO, 2021).

A borracha de silicone (MQ) é um elastômero de natureza orgânica-inorgânica a base de silício, carbono, oxigênio e hidrogênio, sendo produzido por hidrólise e com posterior condensação de dimetil siloxano em meio ácido, ou através de uma polimerização por abertura de anel de ciclotetrasiloxano, catalisada por ácidos ou bases fortes, de modo que devido à ausência de insaturações, sua vulcanização é realizada com peróxidos (FAZLI; RODRIGUE, 2020). Como principais propriedades da borracha de silicone destacam-se sua ampla faixa de temperatura de uso (-70°C a 300°C), sendo a mais ampla dentre todas as borrachas, elevada durabilidade, alta resistência à radiação UV e degradação oxidativa e termo-oxidativa, uma vez que não possui insaturações, assim como a elevada resistência a solventes polares e à combustão, em vista da baixa quantidade de carbono na cadeia. Como limitações têm-se a suscetibilidade à hidrólise, que ocasiona quebra de cadeia e, conseqüentemente, perda de suas propriedades físicas (GREENE, 2021). Dentre os principais ramos de aplicação do silicone pode-se citar a indústria aeroespacial, com vedantes, dutos de ar quente, diafragmas, sistemas hidráulicos; automotiva, como isolantes de cabos, tubos e vedantes; e elétrica, sendo utilizado em capacitores, protetores e cabos. Ademais, em vista de sua biocompatibilidade, o silicone é amplamente empregado no setor médico, na forma de próteses, esponjas, tubos de cateterismo, e na indústria alimentícia, como utensílios de cozinha (SCURACCHIO, 2021).

A Tabela 1 apresenta de forma quantitativa algumas das propriedades típicas das classes de elastômeros apresentadas.

Tabela 1 - Propriedades das diferentes classes de elastômeros.

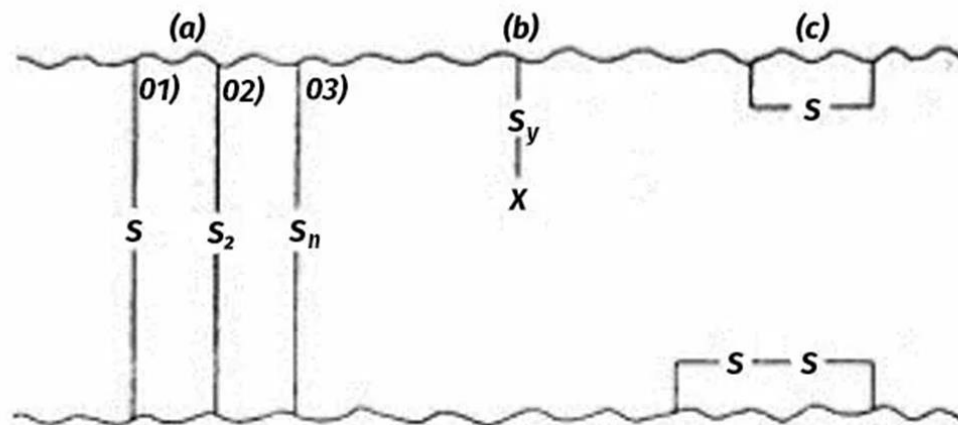
Borracha	Tg (°C)	Módulo Elástico (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Temperatura de trabalho (°C)
NR	-70	3,0	28,0	400 - 800	-55 a 80
SBR	-60	5,0	26,0	200 - 500	-40 a 90
BR	-90	4,0	17,0	300 - 800	-70 a 80
IIR	-60	3,5	18,0	400 - 800	-25 a 120
EPR	-60	2,0	14,0	200 - 400	-30 a 100
EPDM	-50	5,0	17,5	200 - 400	-30 a 110
NBR	-40	3,0	24,0	400 - 600	-130 a 120
Silicone	-120	2,0	6,5	200 - 300	-70 a 300

(FONTE: matweb.com)

### 2.3. Vulcanização

Desenvolvido em 1839 pelo inventor norte-americano Charles Goodyear, a vulcanização, também conhecida como cura, é o processo no qual os materiais elastoméricos são tratados com substâncias químicas, visando reduzir a plasticidade e instabilidade térmica do material, atribuindo propriedades como elevada elasticidade e resistência mecânica e química. Como principais agentes de vulcanização têm-se o enxofre, peróxidos e óxidos metálicos, como óxido de zinco, magnésio, chumbo e cádmio (MARK; ERMAN; ROLAND, 2013). Durante o processo de vulcanização, ocorre a formação de ligações cruzadas entre as cadeias do polímero, resultando na formação de uma rede tridimensional altamente elástica. Em vista disso, o material vulcanizado torna-se insolúvel, resistente à degradação termo-oxidativa, foto-oxidativa e ao envelhecimento, além de não possuir temperatura de plastificação, motivo pelo qual seu reprocessamento, e conseqüentemente sua reciclagem, tornam-se altamente dificultados (MORTON, 1999). A Figura 2 ilustra as ligações cruzadas resultantes do processo de vulcanização com enxofre.

Figura 2 – Ligações cruzadas resultantes do processo de vulcanização com enxofre.



- |                      |                              |
|----------------------|------------------------------|
| a) Ligações cruzadas | 01) Ligações monossulfídicas |
| b) Grupos pendentes  | 02) Ligações dissulfídicas   |
| c) Ligações cíclicas | 03) Ligações polissulfídicas |

(Adaptado de: MARK; ERMAN; ROLAND, 2013)

## 2.4. Economia circular

A economia circular é definida pela *International Organization for Standardization* (ISO) como um sistema econômico que utiliza uma abordagem sistêmica para manter o fluxo circular dos recursos, por meio da adição, retenção e regeneração de seu valor, contribuindo para o desenvolvimento sustentável. Dessa forma, a economia circular se opõe ao modelo linear vigente (baseado na extração, produção e descarte), proporcionando um desenvolvimento econômico com menor uso de recursos naturais, através de modelos de negócio e da otimização de processos de fabricação com menor dependência de matéria prima primária, priorizando insumos que sejam duráveis, recicláveis e renováveis (BORGES, 2017).

Em vista disso, desenvolveu-se o conceito dos 7 R's da sustentabilidade (Repensar, Recusar, Reduzir, Reparar, Reutilizar, Reciclar e Reintegrar), a partir dos quais busca-se atingir mudanças nos hábitos cotidianos da população, de forma a desenvolver valores e práticas que proporcionem a redução no consumo inconsciente e evite o desperdício, promovendo um ambiente capaz de suprir as necessidades atuais dos seres humanos, sem comprometer o futuro das próximas gerações (BORGES, 2017).

No mercado brasileiro, a economia circular ganhou força após a implementação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) pela lei nº 12.305/10, que regula as formas como o país deve destinar seus resíduos, fazendo com que todos os envolvidos no processo produtivo de determinado setor sejam responsáveis pela minimização dos resíduos sólidos, além de buscar práticas mais sustentáveis de produção. Os impactos da adoção de tais medidas são notáveis na cadeia produtiva. De acordo com os dados publicados pela CNI (Confederação Nacional da Indústria) em 2019, cerca de 76% das empresas desenvolvem alguma prática de economia circular, como reutilização de água, reciclagem de materiais, logística reversa, entre outras (PORTAL DA INDÚSTRIA, 2019).

## **2.5. Reciclagem**

A reciclagem representa um dos pilares no estabelecimento de métodos de produção sustentáveis. Três tipos principais de reciclagem são responsáveis pela transformação de resíduos sólidos poliméricos em novas matérias primas ou produtos: a reciclagem mecânica, energética e química, as quais baseiam-se em práticas comuns, como a coleta e separação, onde segmenta-se os resíduos de acordo com o tipo de material, nível de limpeza, etc.; e, particularmente para os processos de reciclagem mecânica e química, a revalorização e transformação, em que, respectivamente, o material é revertido para o estágio de matéria prima, a qual posteriormente é convertida novamente em produto (ECYCLE, 2020).

A reciclagem mecânica representa o método mais utilizado mundialmente na reciclagem de plásticos. Seu princípio é a transformação mecânica ou física do material, sem que ocorram alterações drásticas em sua estrutura química, através de processos de empacotamento ou moagem, produzindo um material granulado que, posteriormente, será utilizado como matéria prima na fabricação de novos produtos. A reciclagem energética consiste em transformar o material em energia térmica ou elétrica, através de sua incineração, utilizando-se de seu poder energético como combustível. Os resíduos gasosos produzidos durante a queima passam por um processo de filtragem para retirada de poluentes, podendo ainda passar por trocadores de calor para recuperação da energia residual, sendo finalmente liberados para a atmosfera (BRASKEM, 2019). Por fim, a reciclagem química é o processo mais complexo e seu uso está majoritariamente ligado aos resíduos plásticos. Nesse

método, os materiais são submetidos a rotas químicas de hidrogenação, gaseificação ou pirólise, transformando sua estrutura macromolecular em insumos químicos mais simples que possam ser utilizados como matéria prima de novos produtos (BRASKEM, 2019).

## **2.6. Reciclagem de borracha**

Independentemente da origem ou destino do material a ser reciclado, a primeira etapa consiste, geralmente, na redução do tamanho da borracha através do processo de moagem, sendo que, dependendo do tipo de aplicação desejada, mais de um tipo de técnica de moagem pode ser utilizada. A moagem pode ser realizada tanto a temperatura ambiente quanto na região de transição vítrea das borrachas em um sistema criogênico (ASARO et al., 2018). Para o caso de produtos de grande porte, como os pneus, uma etapa anterior de trituração é necessária, de modo a se obter dimensões compatíveis com os equipamentos de moagem, assim como uma separação dos metais e fibras presentes em sua composição (KIM et al., 2018).

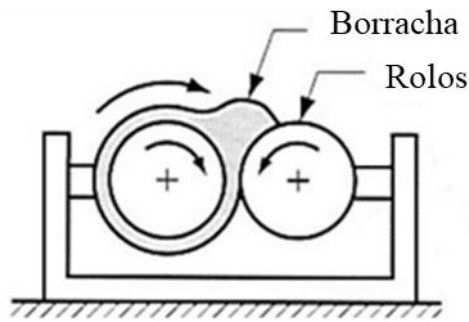
Nas seções seguintes são descritas as principais características de cada método, assim como suas principais vantagens e limitações.

### **2.6.1. Moagem**

#### **2.6.1.1. Moagem em temperatura ambiente**

Na moagem à temperatura ambiente as borrachas vulcanizadas passam por um moinho de cisalhamento ou moinho de rolos. Neste tipo de equipamento, o material é forçado a passar entre o gap dos rolos, o que gera elevados níveis de cisalhamento, reduzindo a borracha em partículas menores. Embora o processo de moagem seja definido como em temperatura ambiente, vale ressaltar que se trata de uma definição por conveniência, uma vez que as temperaturas no interior do equipamento podem alcançar valores na faixa de 130°C, em vista do alto cisalhamento ao qual o material é submetido (KIM et al., 2018).

Figura 3 - Representação de um moinho de rolos.

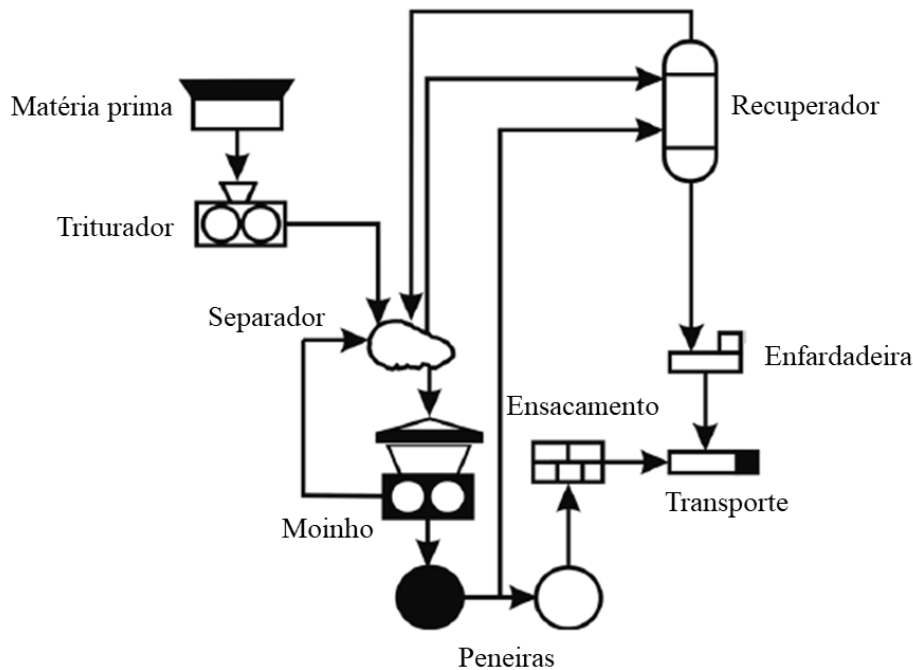


(Adaptado de: GROSSMAN, 1997)

O tamanho das partículas resultantes desta técnica é influenciado diretamente por diversos fatores, como o gap entre os rolos, a magnitude do cisalhamento aplicado e a temperatura da borracha. Assim, é importante destacar que o tamanho de partícula é diretamente dependente do número de ciclos de moagem aos quais a borracha é submetida (KIM et al., 2018). Tamanhos de partícula entre 200 e 600  $\mu\text{m}$  são os comumente obtidos através deste método. Dimensões inferiores à 200  $\mu\text{m}$  são difíceis de serem obtidas, uma vez que a grande quantidade de calor gerada, conforme o tamanho das partículas é reduzido, podem ocasionar degradação excessiva, assim como sua coalescência. Em vista disso, outro fator determinante no tamanho das partículas da borracha é sua estabilidade térmica (FORREST, 2014).

Após passar pelo moinho de rolos, impurezas presentes entre as partículas de borracha podem ainda ser removidas com o auxílio de separadores magnéticos e coletadores, de forma a aumentar a pureza do produto. Por fim, a borracha é separada em diferentes granulometrias através de um sistema de roscas e peneiras, sendo em seguida ensacada e armazenada, para posterior distribuição (LAGARINHOS; TENÓRIO, 2008). A distribuição do tamanho das partículas de borracha produzidas pelo peneiramento pode ainda ser caracterizada através da norma ASTM D-5644-18 – “*Standard Test Method for Rubber Compounding Materials-Determination of Particle Size Distribution of Recycled Vulcanizate Particulate Rubber*”.

Figura 4 - Representação esquemática do processo de moagem em temperatura ambiente.



(Adaptado de: KIM et al., 2018)

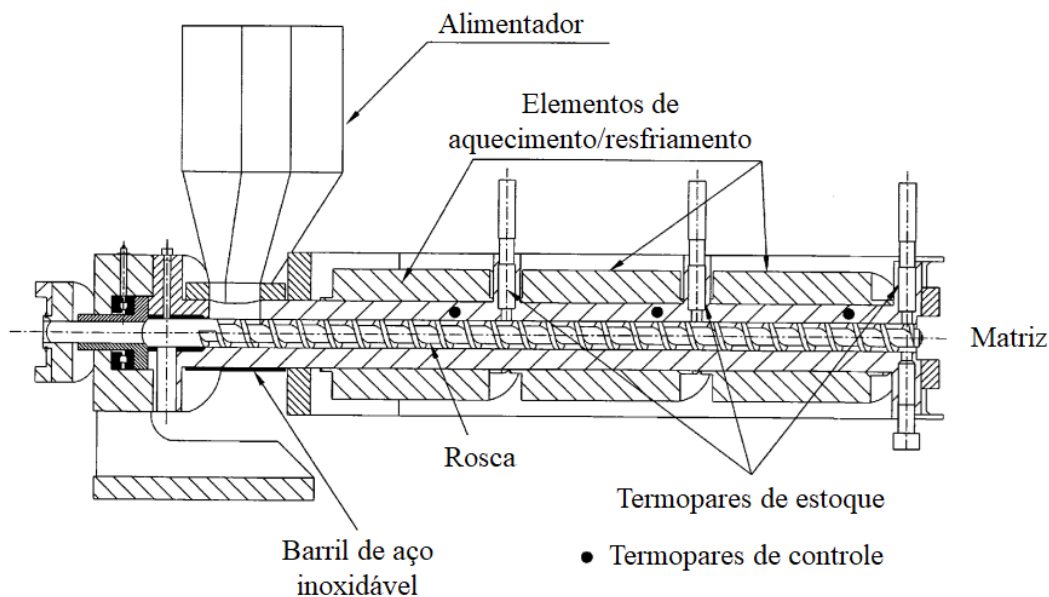
As partículas de borracha resultantes do processo de moagem sob temperatura ambiente tendem a possuir distribuição de tamanho de partículas estreito, além de uma morfologia mais complexa e com característica esponjosa, o que resulta em uma maior área específica, quando comparada com os demais métodos de moagem. Além disso, ao se medir as propriedades reológicas, como a viscosidade Mooney, as partículas de borracha moídas através do processo ambiente tendem a possuir uma viscosidade mais elevada. Tais fatores são responsáveis pelas melhores propriedades de adesão da borracha quando adicionada com ligantes ou outros materiais para formação de compósitos (FORREST, 2014).

De maneira geral, a moagem em temperatura ambiente representa o processo mais simples e barato a ser utilizado. Contudo, pode se tornar custoso caso seja necessário submeter a borracha à repetitivos ciclos. Ademais, o aquecimento resultante também deve ser devidamente controlado, de forma a evitar ocorrência de oxidação e degradação, deteriorando as propriedades físicas do material (ASARO et al., 2018).

### 2.6.1.2. Moagem por deformação elástica

Além da utilização do moinho de rolos, o processo de moagem também pode ser realizado com o uso de extrusoras, uma vez que o material é submetido a alto cisalhamento e elevadas temperatura ao longo do equipamento. Tal técnica é denominada de extrusão por cisalhamento no estado sólido (SSSE) e baseia-se na elevada deformação por cisalhamento das partículas de borracha, o que resulta no armazenamento de uma grande quantidade de energia de deformação e na formação de trincas. Quando a energia armazenada atinge um valor crítico, a partícula do material se rompe, resultando na formação de novas superfícies e pulverização da borracha. Tamanhos de partícula da ordem de 200 a 400  $\mu\text{m}$  são comumente obtidos através desta técnica (KIM et al., 2018).

Figura 5 - Diagrama esquemático de uma extrusora de rosca simples utilizada na moagem de borracha.



(FONTE: BILGILI; ARASTOPOUR; BERNSTEIN, 2001)

Tanto as condições de processamento quanto as propriedades da borracha a ser moída representam fatores que influenciam na distribuição de tamanho das partículas resultante do processo. Quanto mais elástico é o material utilizado, maior é a quebra ao longo do processo e menor será o tempo para se atingir o estado crítico no qual ocorre o rompimento da borracha. Por outro lado, quanto maior o grau de compactação e maior a temperatura na zona de pulverização da extrusora, maior será



a aglomeração das partículas de borracha, o que resultará em partículas mais grosseiras (BILGILI; ARASTOPOUR; BERNSTEIN, 2001). Embora se apresente como uma técnica eficiente, o uso de extrusoras no processo de reciclagem de borrachas ainda está majoritariamente associado à etapa de desvulcanização, a qual será descrita nas seções posteriores (FORREST, 2014).

#### **2.6.1.3. Moagem úmida**

Outro método de moagem utilizado muitas vezes como substituto ou complementar da moagem sob temperatura ambiente é a moagem úmida. Neste processo, a borracha é submetida a jatos de água de elevada pressão, de forma que a energia do impacto exercida é a responsável por desintegrar as partículas em tamanhos menores, podendo atingir dimensões inferiores a 200 µm. Além disso, a utilização da água tem a vantagem de remover o calor da borracha durante o processo, reduzindo a possibilidade da ocorrência de degradação do material (ASARO et al., 2018).

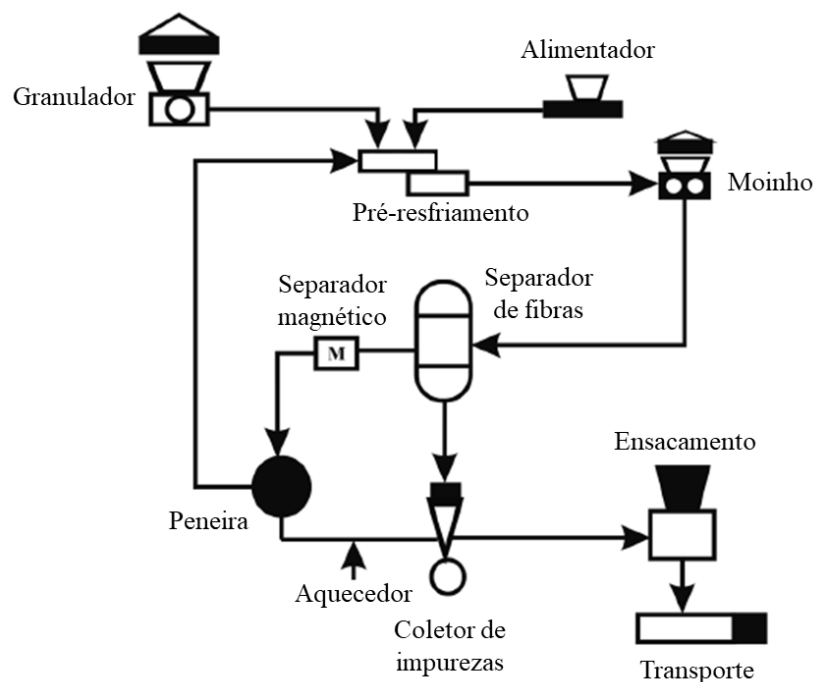
A moagem úmida é considerada uma técnica ecologicamente amigável, já que a água utilizada no processo é normalmente reciclada, através de um sistema em circuito fechado, além de possuir baixo consumo de energia e baixa produção de ruídos (SIENKIEWICZ ET AL., 2012). Contudo, a principal desvantagem do processo é a necessidade da adição de uma etapa de secagem após a moagem da borracha, o que ocasiona um aumento no consumo energético total. Além disso, a dificuldade de separação entre as partículas de borracha e de impurezas, tais como metais e fibras, é outro ponto negativo a ser destacado (KIM et al., 2018).

#### **2.6.1.4. Moagem em temperatura criogênica**

O processo de moagem em temperatura criogênica se baseia na conversão da borracha em um material vítreo (abaixo de sua temperatura de transição vítrea), submetendo-o a nitrogênio líquido, por exemplo, o que pode ser realizado tanto anteriormente quanto durante o processo de moagem. Dessa forma, a borracha em seu estado vítreo pode ser moída utilizando-se de forças de impacto, não sendo necessário a utilização de forças de cisalhamento, como descrito anteriormente no processo de moagem em temperatura ambiente. Os principais tipos de moinhos

utilizados no método criogênico são os moinhos de impacto ou moinho de martelos (FORREST, 2014). A utilização de um meio de resfriamento proporciona benefícios ao processo, já que, reduzindo a temperatura a qual o material é submetido, menor é o tamanho de partícula obtido e menor é a degradação do material, especialmente quando se opera em uma atmosfera com baixa concentração de oxigênio (LAGARINHOS; TENÓRIO, 2008).

Figura 6 - Representação esquemática do processo de moagem criogênica.



(Adaptado de: KIM et al., 2018)

No processo criogênico, o tamanho das partículas é controlado tanto pelo número de ciclos de moagem, quanto pelo tempo de imersão da borracha no nitrogênio líquido, de forma que quanto maior este, menor o tamanho final das partículas obtidas, podendo atingir dimensões da ordem de 10 a 150  $\mu\text{m}$ . Contudo, embora o tamanho de partícula obtido seja inferior, a distribuição do método criogênico tende a ser mais ampla do que o método ambiente (FORREST, 2014).

O método criogênico gera partículas com uma superfície mais lisa e de menor área específica, o que, conseqüentemente, resulta em menor adesão da borracha moída com outras matrizes elastoméricas ou termoplásticas (KIM et al., 2018).

De maneira geral, o processo de moagem em temperaturas criogênicas se apresenta como um método com altas taxas de produção, obtendo-se partículas de

menores dimensões e em curtos períodos, além de resultar em um produto mais limpo, com menores teores de impurezas. Outro ponto essencial a ser destacado é o reduzido grau de oxidação superficial da borracha, uma vez que o nitrogênio é um composto inerte. Entretanto, seu custo operacional é mais elevado, em comparação com o processo ambiente, já que o uso de nitrogênio líquido exige a adição de uma etapa extra de secagem para remover a umidade dos grânulos de borracha (ASARO et al., 2018).

#### **2.6.1.5. Moagem por inchamento**

O processo de moagem por inchamento apresenta os mesmos princípios discutidos anteriormente, contudo, neste método, a borracha é primeiramente inchada em um solvente (ex. ácidos graxos), para posteriormente serem prensados contra uma malha fina, ou ainda submetido aos processos de moagem convencionais, anteriormente apresentados. Após o processo, as partículas de borracha são tratadas mecânica e fisicamente para remoção do agente de inchamento, passando também pelo processo de secagem. Tamanhos de partícula inferiores a 100 µm podem ser obtidos através deste método (SADHAN; ISAYEV; KHAIT, 2005).

#### **2.6.1.6. Moagem com ozônio**

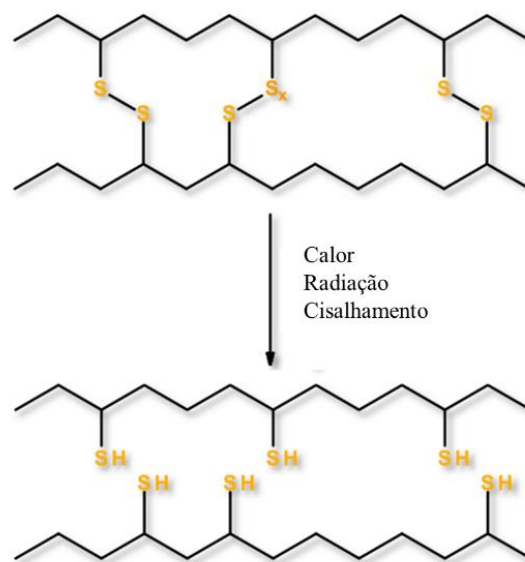
No processo de moagem com ozônio, a borracha é exposta à elevadas concentrações de ozônio, o que resulta na degradação do material, o qual, posteriormente, é submetido aos processos convencionais de moagem mecânica para obtenção de um pó fino. Entretanto, o produto obtido por este processo apresenta baixa reatividade química, em vista da oxidação ocorrida, o que reduz a adesão da borracha quando adicionada em outras matrizes poliméricas (KIM et al., 2018).

### **2.6.2. Desvulcanização**

A incorporação da borracha moída em matrizes poliméricas muitas vezes é inviável por conta da presença das ligações cruzadas, o que reduz a compatibilidade interfacial e deteriora as propriedades da formulação final. Por conta disso, após

passar pela moagem, o processo de desvulcanização torna-se essencial na busca de retornar a borracha reciclada à cadeia de produção (KIM et al., 2018). Dessa forma, na etapa de desvulcanização, a borracha previamente moída é submetida a diferentes processos mecânicos, térmicos, químicos etc., buscando promover a quebra seletiva das ligações cruzadas, sem comprometer as ligações de carbono presentes na cadeia principal do polímero, evitando sua degradação (ASARO et al., 2018). A Figura 7 ilustra a quebra das ligações cruzadas de enxofre no processo de desvulcanização.

Figura 7 - Representação esquemática da quebra das ligações cruzadas de enxofre no processo de desvulcanização.



(Adaptado de: HEJNA et al., 2020)

Contudo, em vista da semelhança entre a energia das ligações enxofre-enxofre, carbono-enxofre e carbono-carbono, a quebra seletiva da rede tridimensional formada durante a vulcanização é dificultada, o que motiva os esforços a encontrar o processo que apresente o melhor balanço entre a quebra eficiente das ligações cruzadas e que ocasione decomposição mínimo da cadeia principal, preservando as propriedades do material (FORREST, 2014). A Tabela 2 apresenta as energias de ligação dos átomos citados anteriormente e sua posição ao longo da cadeia polimérica.

*Tabela 2 - Energias de ligação na molécula de borracha.*

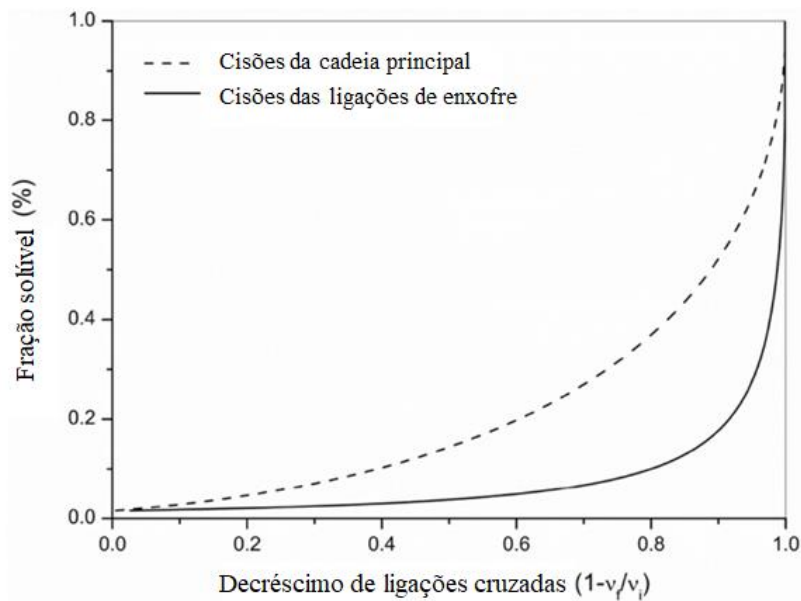
<b>Tipo de ligação</b>	<b>Energia de ligação (kJ/mol)</b>	<b>Localização na borracha</b>
S-S	270	Ligações di- e polissulfídicas
C-S	310	Ligações monossulfídicas
C-C	370	Cadeia principal

(FONTE: FORREST, 2014)

O método comumente utilizado para verificar quantitativamente o grau e a qualidade do processo de desvulcanização é baseado na teoria de Horikx, a qual correlaciona a fração solúvel da borracha com a redução na densidade de ligações cruzadas (SEG HAR; ASARO; HOCINE, 2019).

Na Figura 8 pode ser observada uma representação do diagrama de Horikx, a partir do qual é possível avaliar a seletividade do processo de desvulcanização. No diagrama, dois cenários distintos são apresentados: o primeiro, representado pela linha cheia, o qual representa o aumento da fração solúvel de borracha através apenas da quebra seletiva de ligações cruzadas; e o segundo, representado pela linha tracejada, o qual representa o aumento de fração solúvel por meio de cisões aleatórias, com a ocorrência de quebra de ligações da cadeia principal do polímero. Portanto, idealmente, ao se realizar o processo de desvulcanização, busca-se obter pontos experimentais o mais próximo possível da linha cheia, representando a alta eficiência e seletividade do processo utilizado (SEG HAR; ASARO; HOCINE, 2019).

Figura 8 - Diagrama de Horikx.



(Adaptado de: SEG HAR; ASARO; HOCINE, 2019)

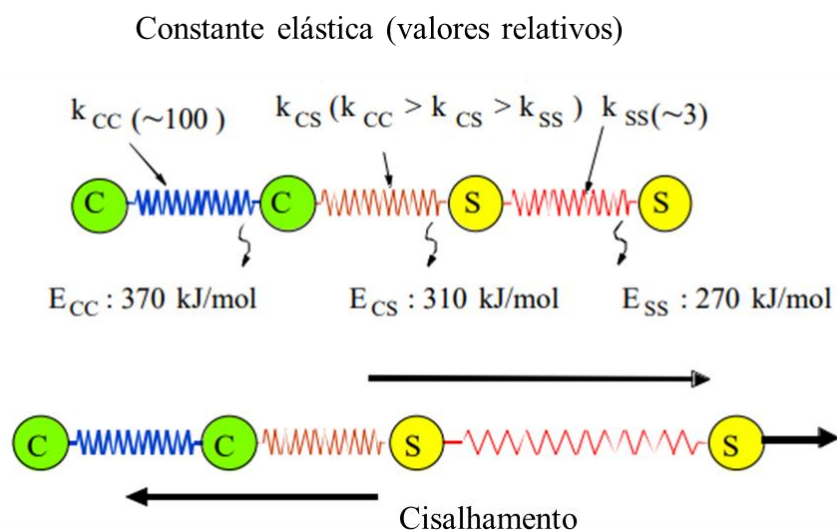
As principais técnicas de desvulcanização aplicadas no processo de reciclagem de borracha, assim como suas principais vantagens e limitações, são descritas nas seções seguintes.

### 2.6.2.1. Desvulcanização mecânica

No processo de desvulcanização mecânica, a borracha é submetida a elevadas forças de cisalhamento, sem a utilização de agentes químicos, o que proporciona vantagens, como menor custo e odor, a possibilidade de aplicar o processo em borrachas não vulcanizadas com enxofre e também menores impactos ambientais (FORREST, 2014).

Além da diferença entre a energia de ligação das cadeias de carbono e enxofre, apresentadas na seção anterior, outro fator que as difere é sua constante elástica, sendo que os valores de constante elástica para as ligações enxofre-enxofre podem ser estimados como 1/30 das ligações carbono-carbono, conforme ilustrado na Figura 9. Por conta disso, ao serem submetidas a um elevado cisalhamento, as ligações químicas são estiradas, com as ligações de menor constante elástica apresentando maiores deformações, tornando seu rompimento facilitado. Assim, a energia elástica induzida pelo cisalhamento pode resultar na quebra seletiva dessas ligações cruzadas, desvulcanizando a borracha (FUKUMORI; MATSUSHITA, 2003).

Figura 9 – Representação esquemática das energias de ligação e constante elástica das ligações da borracha.



(Adaptado de: FUKUMORI; MATSUSHITA, 2003)

A desvulcanização mecânica pode ser realizada tanto através de um processo contínuo quanto em batelada. Processos contínuos normalmente fazem o uso de extrusoras, principalmente dupla rosca, com uma configuração que proporcione maiores níveis de cisalhamento ao longo do tempo de permanência da borracha no equipamento, já os processos em batelada se utilizam de moinhos de rolos, misturadores internos, ou ainda equipamentos desenvolvidos especialmente para esta função (FORREST, 2014).

Apesar de explorar as diferenças entre as propriedades das ligações químicas do polímero, por conta do baixo controle com relação à quantidade de energia que é fornecida ao material ao longo do processo, uma das principais desvantagens da vulcanização mecânica é ainda sua baixa seletividade, principalmente em borrachas não vulcanizadas com enxofre, nas quais essas diferenças são mais sutis, o que resulta em altos níveis de degradação do material (KIM et al., 2018).

### 2.6.2.2. Desvulcanização térmica

No processo de desvulcanização térmica, a borracha é submetida a elevadas temperaturas e agentes químicos, buscando romper as ligações cruzadas presentes no material, explorando a diferença entre as energias das ligações cruzadas e da

cadeia principal, como apresentado na seção anterior. A reação de desvulcanização normalmente é realizada em autoclaves, em temperaturas na faixa de 180°C e com duração de até uma hora (FORREST, 2014). Como principal desvantagem da desvulcanização térmica têm-se o fato de o processo operar em batelada, normalmente em uma escala reduzida. Entretanto, este processo apresenta a vantagem de ser capaz de ser utilizado de maneira fácil, rápida e de forma controlada, o que o torna uma ferramenta de teste essencial durante o desenvolvimento de processos em larga escala, sendo possível avaliar a influência de parâmetros como tempo, temperatura, tipo e concentração de agente químico a ser utilizado, entre outros (FORREST, 2014).

### **2.6.2.3. Desvulcanização química**

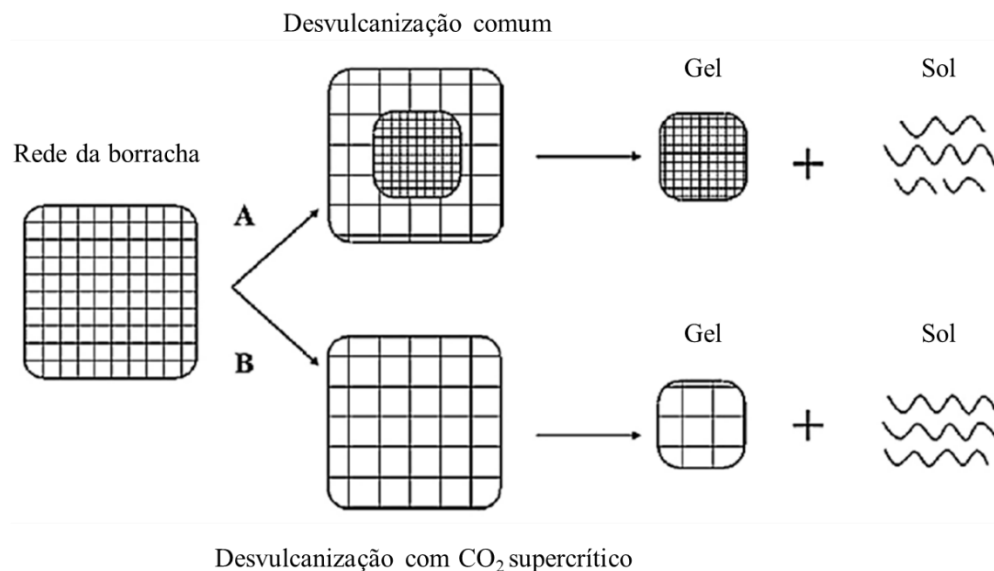
Na desvulcanização química, agentes químicos são utilizados para realizar a quebra das ligações enxofre-enxofre e carbono-enxofre. Normalmente, esta técnica é combinada também com os processos térmicos e mecânicos, de forma a acelerar o processo de vulcanização. Como exemplos dos principais agentes químicos utilizados pode-se citar o difenil dissulfeto, tiofenois, reagentes tiol-amina, hidróxidos ou hidrocarbonetos clorados (ASARO et al., 2018). A maior parte dos processos químicos ocorrerem em batelada, sendo que a borracha inicialmente é inchada em solventes como tolueno e benzeno, e posteriormente é adicionada a um misturador, sob temperatura e pressão controladas. A utilização de produtos químicos diminui as vantagens do processo, além da necessidade de remoção dos solventes após a desvulcanização, o que encarece o produto (KIM et al., 2018).

Uma alternativa mais eficiente e ambientalmente amigável foi proposta em 2003 por pesquisadores japoneses, em que dióxido de carbono supercrítico foi utilizado como um meio de reação para os agentes químicos, de forma a auxiliar no processo de desvulcanização, acelerando a permeação dos reagentes na borracha e permitindo que a reação de desvulcanização ocorra no material como um todo. Além disso, a adição de CO<sub>2</sub> supercrítico incha a borracha e estira as ligações de enxofre, tornando sua quebra facilitada e obtendo uma fração solúvel de maior massa molar, conforme representado no esquema da Figura 10 (ASARO et al., 2018). Ademais, o CO<sub>2</sub> supercrítico apresenta vantagens como sua inatividade química, não ser tóxico ou inflamável e baixo custo, além de ser facilmente removível após o fim do processo



de desvulcanização (KIM et al., 2018).

Figura 10 – Representação esquemática da desvulcanização com e sem o uso de CO<sub>2</sub> supercrítico.



(Adaptado de: LIU et al., 2015)

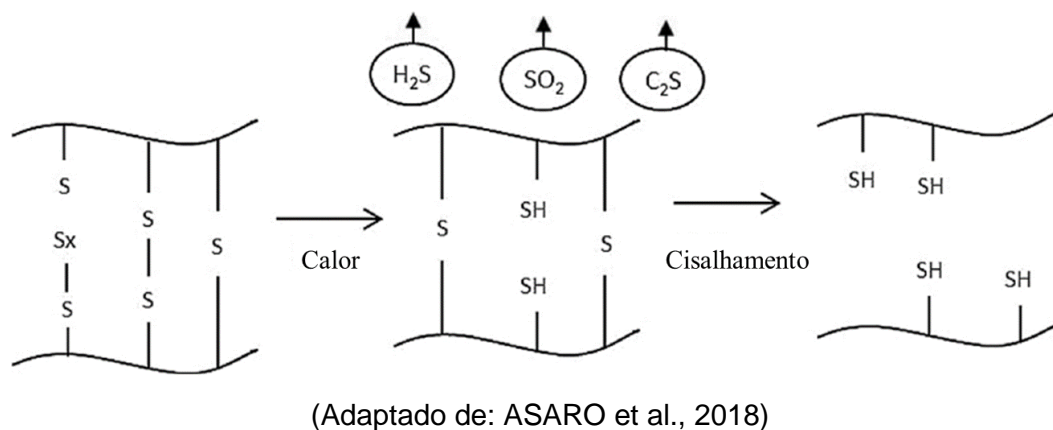
O estado supercrítico representa uma condição, em determinada temperatura e pressão, em que não há separação entre as fases gasosas e líquidas. Para o caso do CO<sub>2</sub>, essa condição é facilmente atingida, ocorrendo em uma temperatura em torno de 31,1°C e pressão por volta de 7,38 MPa, representando mais uma vantagem em sua utilização. Por conta da ausência de uma interface líquido/gás, os fluídos supercríticos não apresentam tensão superficial, apresentando propriedades de solventes semelhantes a líquidos e propriedades de transporte semelhantes a gases, sendo capazes de penetrar nos poros da borracha, melhorando o processo de transporte de massa (FORREST, 2014).

#### 2.6.2.4. Desvulcanização termomecânica

No processo de desvulcanização termomecânica a borracha é submetida a um elevado cisalhamento e altas temperaturas, sendo um processo geralmente realizado de forma contínua em extrusoras. Durante a aplicação de calor no material, como a energia necessária para quebrar as ligações polissulfídicas é inferior, estas acabam se rompendo primeiro, sendo seguidas pelo rompimento das ligações

monossulfídicas, ao aplicar-se o cisalhamento, conforme pode ser observado na Figura 11. Embora a quebra de ligações seja majoritariamente seletiva, regiões da cadeia principal do material também acabam sendo rompidas quando submetidas às elevadas taxas de cisalhamento. Ademais, durante a desvulcanização, ocorre a formação de produtos como dissulfeto de carbono ( $\text{CS}_2$ ), dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), os quais são tóxicos e devem ser devidamente tratados (ASARO et al., 2018).

Figura 11 – Mecanismo da quebra de ligações cruzadas na desvulcanização termomecânica.

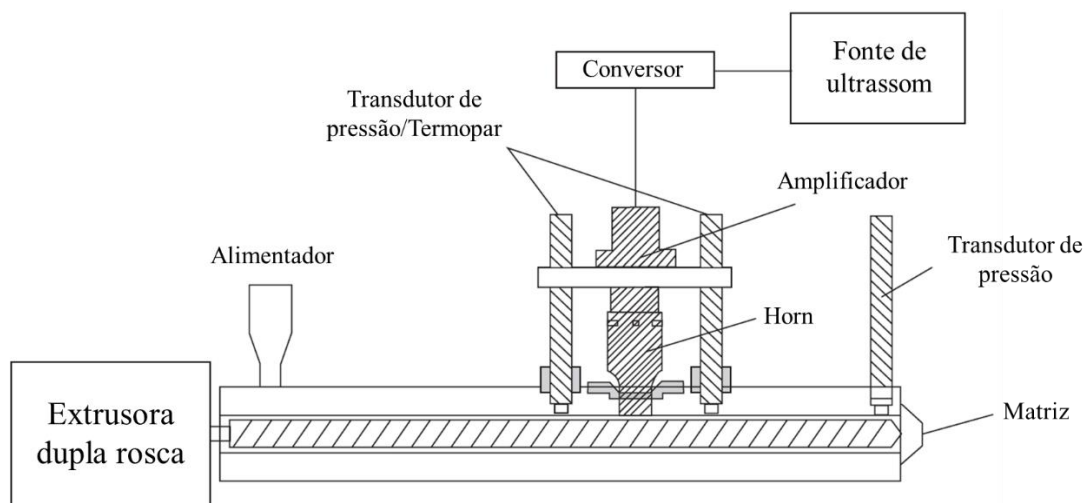


De maneira geral, o processo de desvulcanização termomecânica se apresenta como a técnica mais adequada a nível industrial, uma vez que apresenta alta produtividade e se utiliza de equipamentos comumente utilizados na indústria de elastômeros e termoplásticos (ASARO et al., 2018).

#### 2.6.2.5. Desvulcanização por ultrassom

Na desvulcanização por ultrassom, a borracha é submetida a diferentes níveis de ondas ultrassônicas, de forma a se quebrar seletivamente as ligações de enxofre. Contudo, a partir de determinada amplitude, sob temperatura e pressão, as ondas ultrassônicas são capazes de fornecer energia suficiente para a quebra de ligações da cadeia principal da borracha (KIM et al., 2018). Diferentes empresas e organizações aplicam esta técnica acoplando extrusoras nos equipamentos de ultrassom, o que reduz o custo do processo e o torna passível de ser implementado em escala industrial (FORREST, 2014). Na Figura 12 pode ser observado um esquema de equipamento utilizado.

Figura 12 – Representação esquemática de um modelo de extrusora dupla rosca utilizada na desvulcanização por ultrassom.



(Adaptado de: FORREST, 2014)

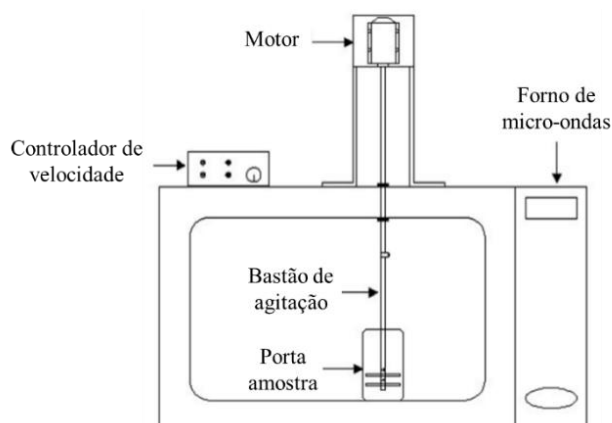
Em suma, a desvulcanização por ultrassom representa uma técnica de fácil e rápida implementação, de alta seletividade e com possibilidade de ser aplicada de forma contínua e em escala industrial, especialmente quando acoplada em extrusoras, além de não necessitar do uso de agentes químicos, o que a torna um processo ambientalmente amigável (ASARO et al., 2018).

#### 2.6.2.6. Desvulcanização por micro-ondas

Na técnica de desvulcanização por micro-ondas, energia eletromagnética é utilizada para gerar movimentação molecular, o que aumenta a temperatura da borracha, induzindo a quebra das ligações cruzadas. A energia fornecida deve ser devidamente controlada, de forma a evitar que ocorram quebras das ligações carbônicas da cadeia principal (KIM et al., 2018).

Para que a técnica possa ser aplicada, é necessário que a borracha apresente polaridade, para que haja interação molecular com a energia eletromagnética. Contudo, na prática, por conta dos diversos aditivos e cargas condutoras presentes na composição das borrachas, como o negro de fumo, borrachas não polares, como borracha natural e SBR, também podem ser desvulcanizadas por micro-ondas (ASARO et al., 2018). Na Figura 13 pode ser observado um exemplo de equipamento utilizado para o processo de desvulcanização.

Figura 13 – Representação esquemática de um equipamento de desvulcanização por micro-ondas.



(Adaptado de: HIRAYAMA; SCURACCHIO; SARON, 2016)

Como principais vantagens da desvulcanização por micro-ondas têm-se a possibilidade de operação da técnica tanto de forma contínua quanto em batelada, sendo capaz de processar grandes quantidades de borracha em curtos períodos. Além disso, a elevada seletividade é outro ponto a ser destacado, o que faz com que as propriedades do produto obtido se mantenham quase equivalentes às do material original (KIM et al., 2018). Como desvantagem, tem-se a dificuldade de controlar a taxa de aquecimento da borracha durante a desvulcanização, sendo possível atingir temperaturas da ordem de 260°C a 350°C. Por conta disso, uma unidade de resfriamento é normalmente aplicada no fim do processo, de forma a remover o calor gerado e reduzir a possibilidade de degradação do material (FORREST, 2014).

#### 2.6.2.7. Desvulcanização biológica

Na desvulcanização biológica, a borracha vulcanizada é submetida a um ataque biológico com microrganismos, os quais promovem a quebra seletiva das ligações cruzadas. Nesta técnica, a reação de desvulcanização ocorre apenas superficialmente no material e a taxa da reação é muito baixa, podendo levar de 10 a 40 dias para que o processo seja finalizado, o que o deixa distante de ser utilizado em escala industrial. Como exemplos de microrganismos que podem ser utilizados destacam-se as bactérias *Actinomadura*, *Actinomyces*, *Gordonia*, *Dactylosporangium*, *Micromonospora*, *Streptomyces*, *Thermomonospora*; e fungos, como, *enicillium*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, entre outros (FORREST, 2014).

Uma vez que os produtos de borracha apresentam diversos aditivos de cura, anti-envelhecimento, etc., os quais são tóxicos aos microrganismos e reduzem a eficácia do processo, estes devem ser retirados do material anteriormente ao processo de desvulcanização. A moagem criogênica, seguida pela remoção dos aditivos através de uma extração com etanol é o método geralmente utilizado para esse objetivo (KIM et al., 2018).

Por conta de ser um processo majoritariamente superficial, a desvulcanização biológica geralmente necessita de partículas finas de borracha (inferiores a 200 µm) e com elevada área superficial para ser efetiva, sendo realizada em temperaturas controladas e com o uso de biorreatores. Por conta disso, potenciais desvantagens da técnica são o alto custo do processo de moagem para atingir partículas com as dimensões requeridas e o alto investimento, o risco de contaminação bacteriológica, assim como a necessidade da borracha desvulcanizada passar por um pós-tratamento de lavagem e secagem (FORREST, 2014). Como vantagens da técnica têm-se sua alta seletividade e não emissão produtos tóxicos, sendo ambientalmente amigável (ASARO et al., 2018).

### **2.6.3. Reciclagem energética**

Em vista de seu elevado potencial energético, muitas vezes superior a de alguns combustíveis, a reciclagem energética também se torna uma rota de reciclagem atrativa para borrachas, sendo um processo utilizado especialmente como forma de destinação de pneus inservíveis. Nessa técnica, o pneu é utilizado como um combustível para processos que operam em alta temperatura, sendo aplicados em fornos de cimento, produção de vapor e papel, geração de energia elétrica, entre outros (LAGARINHOS; TENÓRIO, 2008). Tomando como exemplo, para a produção de 2 toneladas de cimento, podem ser consumidos até 40 mil pneus. Entretanto, vale ressaltar que, avaliando-se sua cadeia produtiva, observa-se que a incineração recupera apenas 25% de toda energia utilizada na fabricação do pneu (GENESCA et al., 2020). A Tabela 3 apresenta uma comparação entre o poder energético do pneu e combustíveis tradicionais.

*Tabela 3 - Capacidade energética de diferentes fontes de combustível.*

<b>Produto</b>	<b>Capacidade energética (kcal/kg)</b>
Pneus	8000
Óleo combustível	9000
Carvão	6000

(FONTE: FORREST, 2014)

Apesar da elevada capacidade energética e menores emissões de CO<sub>2</sub> quando queimados, em comparação com combustíveis como coque e carvão, os pneus utilizados no processo de recuperação energética devem ser submetidos a um controle rígido de suas emissões, como o SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, etc., de modo a atender os regulamentos ambientais em vigor em cada região (FORREST, 2014). A Tabela 4 ilustra a porcentagem de pneus destinados ao processo de reciclagem energética em diferentes regiões.

*Tabela 4 – Porcentagem de resíduos de pneus destinados à recuperação energética em diferentes regiões.*

<b>País/Região</b>	<b>Porcentagem de pneus incinerados (%)</b>
Estados Unidos	53
Canadá	20
Europa	41
Japão	70
Brasil	69
Coréia do Sul	77
Austrália	22

(FONTE: FORREST, 2014)

No cenário brasileiro, apesar do uso majoritário da reciclagem energética em plantas de fabricação de cimento, a técnica de pirólise também se desenvolveu como uma rota de recuperação de pneus inservíveis, sendo motivada principalmente pela Petrobrás, a partir de 2001, através do projeto Petrosix, onde os pneus eram co-processados com a rocha de xisto pirobetuminoso. Como principais produtos deste processo têm-se o gás combustível e gás liquefeito de xisto (GLX), utilizado na indústria cerâmica; o enxofre, utilizado na indústria de papel e celulose, açucareira,

agricultura etc.; e óleo combustível, utilizado para a indústria e nafta. Apesar da alta capacidade de recuperação, podendo atingir cerca de 30 milhões de toneladas anualmente, a utilização de pneus inservíveis no coprocessamento de xisto deixou de ser praticada com o passar dos anos (LAGARINHOS; TENÓRIO, 2008).

## 2.7. Aplicações da borracha reciclada

Com o avanço das técnicas de reciclagem de borracha, inúmeras aplicações foram desenvolvidas ao longo dos anos. Na Tabela 5 estão listadas algumas destas aplicações.

*Tabela 5 - Aplicações da borracha reciclada.*

<b>Setor</b>	<b>Aplicação</b>
Construção civil	Superfícies de parques de diversão e estacionamentos, pavimentação de estradas, modificação de asfalto, etc.
Bens de consumo de baixo custo	Tapetes, pneus de bicicleta, correias transportadoras, esponjas, cabos, etc.
Esportivo	Pistas de corrida, jogging, campos de golfe, etc.
Isolamento acústico	Painéis acústicos, coberturas acústicas em estradas, etc.
Polímeros	Blendas com materiais termoplásticos, elastoméricos e termofixos.

(FONTE: KIM et al., 2018)

## 2.8. Avaliação do ciclo de vida

A avaliação do ciclo de vida (ACV) representa uma metodologia de avaliação dos impactos ambientais associados às diferentes etapas do ciclo de vida de um produto, processo ou serviço, permitindo avaliar desde a extração, processamento das matérias primas, fabricação e uso do produto, até sua reciclagem ou descarte final dos materiais que o compõe. A ACV abrange uma ampla gama de questões ambientais, como mudanças climáticas, uso de água doce, ocupação e transformação de terra, eutrofização aquática, impactos na saúde humana, esgotamento de recursos não renováveis e efeitos ecológicos de metais e produtos químicos orgânicos sintéticos (MURALIKRISHNA; MANICKAM, 2017).

Visando o apoio a pesquisa e desenvolvimento de tecnologias ambientalmente sustentáveis, estruturas internacionais de pesquisa como o programa European Horizon 2020 exigem a aplicação de métodos quantitativos, como a ACV, a qual tem sua estrutura metodológica definida pelas normas ISO 14040 e 14044. Diante disso, a ACV desempenha um papel fundamental, atuando como uma poderosa ferramenta quantitativa de decisão e avaliação de cenários operacionais futuros durante o planejamento estratégico de um determinado setor (GIESEN et al., 2020).

Conforme estipulado pela norma ISO 14044, a estrutura da ACV é dividida em 4 etapas, sendo elas:

**I) Definição do objetivo e escopo:** identificação e determinação do objetivo do estudo, limites do sistema, unidade funcional, método de avaliação de impacto, categorias de impacto, suposições, limitações etc.;

**II) Análise do Inventário do Ciclo de Vida (ICV):** coleta de dados de inventário, como matérias-primas, energia consumida, emissões ambientais, etc., associadas a cada estágio ou etapa do ciclo de vida a ser analisado;

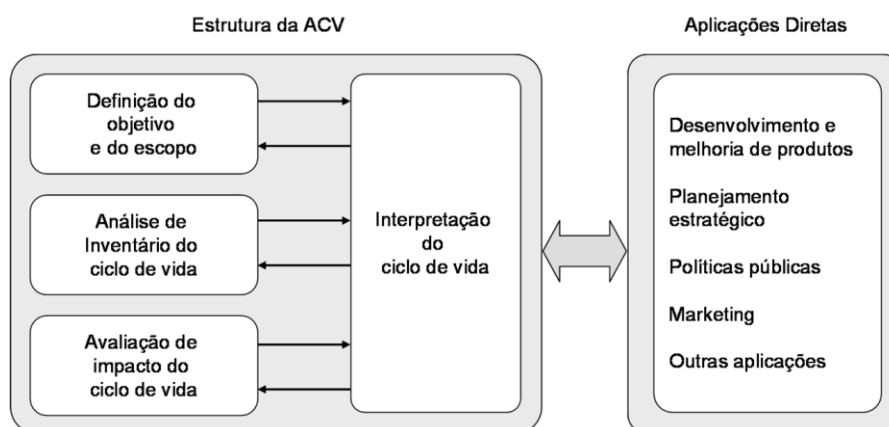
**III) Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida:** modelagem dos dados do inventário coletados e tradução dos mesmos em categorias de impacto ambiental, utilizando os fatores de caracterização do método selecionado;

**IV) Interpretação dos resultados:** análise dos resultados obtidos na etapa anterior, identificando pontos de destaque e propondo recomendações para minimizar os impactos ambientais presentes no ciclo de vida.

A Figura 14 demonstra a estrutura apresentada e possíveis aplicações diretas da ACV.



Figura 14 - Fases e aplicações de uma ACV.



(FONTE: ABNT, 2009)

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

Diversos trabalhos relacionados à reciclagem de borrachas foram publicados ao longo dos anos. Nas seções seguintes são discutidas algumas publicações relacionadas ao processo de desvulcanização, aplicações da borracha reciclada e a ACV de borrachas.

#### 3.1. Desvulcanização

Verbruggen e colaboradores avaliaram a influência do monômero dieno e do tipo de agente de cura (enxofre ou peróxidos) na desvulcanização térmica de EPDM. Dois monômeros distintos foram analisados: 2-etilideno-5-norborneno (ENB) e 1,4-hexadieno (HD). O processo de desvulcanização foi realizado em um molde fechado em temperaturas da ordem 200°C e sob pressão, pelo período de duas horas. Os resultados evidenciaram que a reação de desvulcanização térmica do ENB-EPDM curado com peróxido prosseguiu majoritariamente por meio de cisões aleatórias, enquanto para o HD-EPDM maiores graus de desvulcanização foram obtidos, ocorrendo predominância de cisões das ligações cruzadas. Em ambos os casos, foi observado a ocorrência da quebra de ligações da cadeia principal do polímero. Em suma, foi possível concluir que o comportamento do EPDM durante o processo de desvulcanização depende fortemente do tipo de dieno presente no polímero, o qual é responsável por determinar tanto a eficiência quanto o mecanismo pelo qual a reação de desvulcanização ocorrerá (VERBRUGGEN et al., 2008).

Zhang, Lu e Liang realizaram a desvulcanização mecânica de borracha natural, em temperatura ambiente, utilizando-se de um reator mecânico-químico, capaz de exercer elevadas forças de cisalhamento na borracha. Para avaliar os efeitos dos processos, a fração de gel, composição química e massa molar, antes e após a desvulcanização, foram analisadas utilizando-se das técnicas de extração de solvente, FTIR e GPC. Após a desvulcanização, o material obtido foi revulcanizado e suas propriedades mecânicas foram aferidas e comparadas com as da borracha virgem. Os resultados obtidos evidenciaram um alto grau de desvulcanização do processo, e a queda pouco significativa da massa molar do polímero indicou que o grau de degradação da cadeia principal da borracha foi baixo, confirmado também pela análise por FTIR, em que o não aparecimento de novos picos e baixa redução de intensidade dos picos característicos do material atestaram que sua estrutura química não foi alterada de forma significativa, evidenciando uma boa seletividade da técnica. O número de ciclos no equipamento de desvulcanização mostrou ter um impacto significativo nas propriedades mecânicas da borracha natural, com sua resistência à tração sendo aumentada em 60% em relação à borracha virgem, assim como valores de alongamento na ruptura de até 973%, equivalentes aos materiais vulcanizados originais (ZHANG; LU; LIANG, 2007).

Rodsuk, Ritsuar e Wattanakul realizaram a desvulcanização química de blendas de polipropileno e EPDM utilizando diferentes concentrações de difenil dissulfeto, temperatura e tempo do processo no grau de desvulcanização do material, de forma a otimizá-lo. Os resultados evidenciaram uma redução da densidade de ligações cruzadas em 60,33% e 68,24% para 1 phr e 5 phr de difenil dissulfeto, respectivamente, diminuindo de forma menos significativa para 68,94% ao utilizar uma concentração de 10 phr e uma temperatura de 190°C. Além disso, a porcentagem de desvulcanização aumentou de 68,24% para 72,12% com aumento da temperatura do processo de 190°C para 230°C. A análise por FTIR do material desvulcanizado demonstrou baixa redução na intensidade dos picos referentes às ligações da cadeia principal do polímero, indicando uma alta seletividade do processo. Contudo, observou-se o aparecimento de bandas referentes a grupamentos carbonila, indicativos da oxidação do material ao ocorrer cisões da cadeia principal (RODSUK; RITSUAR; WATTANAKUL, 2012).

Jiang e colaboradores realizaram a desvulcanização de borracha butílica com o uso de CO<sub>2</sub> supercrítico e usando difenil dissulfeto com agente de desvulcanização,

avaliando-se o efeito de parâmetros do processo como tempo de reação, temperatura e pressão. Observou-se que a aumento da pressão resultou no aumento da fração solúvel de borracha, especialmente próximo do ponto crítico do CO<sub>2</sub> (7,38 MPa), já que a partir deste ponto a matriz de borracha incha, criando espaço livre para uma maior penetração do agente de desvulcanização. Da mesma forma, a fração solúvel de borracha aumentou conforme se aumentava a temperatura, atingindo um pico de 98,5% em 180°C, em vista da maior reatividade do agente de desvulcanização, aumentando a taxa de impregnação no material vulcanizado. A massa molar e viscosidade da borracha desvulcanizada obtida se apresentaram inferiores à da borracha virgem, na ordem de 30% e 55%, respectivamente, por conta da degradação da cadeia principal do polímero. Finalmente, a adição do material obtido como carga resultou na queda do módulo elástico da blenda, enquanto sua resistência à tração e alongamento na ruptura foram aumentadas. Ademais, a dureza e resistência ao rasgo também foram reduzidas (JIANG et al., 2012).

Ujianto e colaboradores compararam a eficiência da desvulcanização termomecânica de borracha moída de pneu através do uso de extrusoras de dupla rosca e misturadores internos. Além disso, a borracha desvulcanizada foi incorporada como carga em compósitos de borracha natural, tendo suas propriedades mecânicas aferidas e comparadas com o polímero original. A fração de gel das amostras de borracha reduziu em 41% e 50%, para os processos realizados na extrusora e misturador interno, respectivamente. A temperatura se apresentou como o parâmetro de maior impacto na quebra de ligações cruzadas, sendo que quanto maior a temperatura maior foi a redução na fração de gel. A velocidade de rotação da rosca e do misturador também apresentaram comportamento semelhante, porém resultaram em maior degradação do material, por conta do alto cisalhamento aplicado, o que promoveu cisões aleatórias. Por fim, a adição de borracha desvulcanizada nos compósitos de borracha natural resultou em uma resistência à tração e deformação na ruptura semelhantes ao material original (89% e 92%, respectivamente), especialmente quando o material obtido pelo misturador interno foi utilizado como carga (UJANTO et al., 2017).

Isayev, Liang e Lewis avaliaram o efeito do tamanho das partículas de borracha de pneu na desvulcanização por ultrassom com a utilização de extrusoras dupla rosca. Observou-se que a pressão da matriz diminuiu com o aumento da amplitude das ondas ultrassônicas, por conta da maior desvulcanização da borracha,

especialmente para as partículas mais finas e de maior área específica, fator pelo qual o consumo de energia dessas partículas também foi maior em temperaturas mais elevadas. Por outro lado, a temperatura na matriz reduziu com o aumento da amplitude, devido ao maior grau de desvulcanização e menor aquecimento viscoso ao longo do equipamento. As partículas finas apresentaram menor viscosidade, módulo de armazenamento e tangente de perda. Observou-se também maiores valores de resistência à tração e deformação na ruptura, porém menor módulo elástico (ISAYEV; LIANG; LEWIS, 2014).

Garcia e colaboradores analisaram as mudanças químicas e físicas resultantes ao submeter borracha de pneu moído a diferentes períodos de exposição à micro-ondas. Os resultados evidenciaram menor fração de gel para as amostras expostas por maiores períodos de radiação, indicando a ocorrência de desvulcanização, o que foi comprovado pela análise de FTIR, em que foi possível observar a redução da intensidade de bandas referentes às ligações de enxofre. Contudo, observou-se uma queda de intensidade dos picos referentes às ligações carbônicas, indicando a ocorrência de cisões aleatórias e consequente degradação do material. Além disso, foi possível notar que a degradação ocorrida resultou no aumento da concentração de negro de fumo no material, o que aumentou sua estabilidade térmica (GARCIA et al., 2015).

Ainda no mesmo tema, Sousa e Scuracchio avaliaram a influência do teor de negro de fumo na desvulcanização por micro-ondas de borracha natural. Os resultados evidenciaram que composições de borracha com maiores teores de negro de fumo apresentaram partículas mais finas, por conta da maior facilidade de moagem. Durante a desvulcanização, foi observado o aumento da temperatura conforme se aumentava tanto o tempo de exposição às micro-ondas quanto a concentração de negro de fumo, por conta de suas propriedades condutivas. Observou-se também, para as mesmas condições, a redução do teor de gel da borracha, evidenciando a ocorrência da desvulcanização e comprovando a eficiência do negro de fumo no processo (SOUSA; SCURACCHIO, 2015).

Kaewpetch e colaboradores avaliaram a capacidade da bactéria *Bacillus cereus* TISTR 2615 de realizar desvulcanização biológica em borracha natural, obtida através da moagem em temperatura ambiente de pneus inservíveis, buscando validar uma possível rota de tratamento de resíduos de borracha. O processo de desvulcanização foi realizado por 20 dias, ao final do qual, as propriedades químicas

e físicas do material desvulcanizado foram avaliadas. Foi possível observar uma redução significativa em torno de 27,98%, na concentração de enxofre da borracha, após os 20 dias de exposição. Além disso, pela técnica de XPS foi possível observar uma redução nas ligações mono e polissulfídicas, evidenciando a quebra seletiva de ligações cruzadas. Contudo, observou-se também redução das ligações carbônicas, indicando a ocorrência de quebra das ligações da cadeia principal do polímero. Foi possível observar que a queda de massa molar da borracha não foi significativa, confirmando que o processo de desvulcanização ocorreu apenas superficialmente no material. Finalmente, foi verificado um grau de desvulcanização de 61,63%, após o período de 20 dias, indicando que as bactérias estudadas podem ser utilizadas como uma rota alternativa no tratamento de resíduos de borracha (KAEWPETCH; PRASONGSUK; POOMPRADUB, 2019).

### **3.2. Aplicações**

Genescà e colaboradores avaliaram o impacto da adição de diferentes teores de borracha reciclada nas propriedades elétricas de polímeros termoplásticos, buscando validar sua utilização em isolamento elétrico. Nove aplicações distintas foram avaliadas, buscando atender aos requisitos estabelecidos pela Associação Espanhola de Padronização (UNE) e a Comissão Internacional Eletrotécnica (IEC). Os resultados obtidos evidenciaram que as blendas obtidas apresentaram boas propriedades isolantes para baixas concentrações de borracha (5-10% em massa), com propriedades mecânicas, como deformação na ruptura, se mostrando como um critério importante de análise, por conta das demandas exigidas por cada aplicação. Foi possível concluir que das 9 aplicações analisadas, 6 se mostraram viáveis, sendo elas: isolamento de bastões elétricos, espaçadores de linhas elétricas, juntas para cabos universais, enchimentos, bandejas e tubos de cabos elétricos e componentes para isolamento de calçados (GENESCÀ et al., 2020).

Gayathri, Vasanthakumari e Padmanabhan analisaram a influência da adição de borracha de pneu reciclada nas propriedades de espumas de poliuretano. Os resultados evidenciaram que a adição de borracha levou ao aumento da resistência à tração da blenda. A resistência à compressão também foi aumentada, devido ao aumento da densidade aparente do material. Além disso, a incorporação de borracha resultou no aumento da estabilidade térmica, especialmente acima de 250°C, assim

como o aumento nas propriedades de isolamento acústico, com um coeficiente de absorção sonora 45% superior ao do material virgem (GAYATHRI; VASANTHAKUMARI; PADMANABHAN, 2013).

Moustafa e ElGawady investigaram o efeito da substituição de areia por resíduos de borracha de pneu nas propriedades mecânicas e dinâmicas de concretos de alta resistência. Os resultados evidenciaram que a incorporação de borracha até concentrações de 10% não afetou a trabalhabilidade do concreto. Contudo, para misturas com concentrações superiores, tanto a trabalhabilidade quanto a resistência à compressão foram reduzidas. Além disso, verificou-se que a adição de borracha resultou no aumento do amortecimento mecânico e resistência ao impacto do concreto (MOUSTAFA; ELGAWADY, 2015).

### **3.3. Avaliação do ciclo de vida**

Neri e colaboradores avaliaram os impactos ambientais de um novo processo de pirólise a ser utilizado na reciclagem de pneus na Europa, comparando com os cenários alternativos de reciclagem energética e descarte. Em vista disso, a ACV foi aplicada buscando determinar as etapas mais críticas do processo analisado, avaliando-se os benefícios ambientais decorrentes da recuperação de material e energia. Por conta das menores demandas de pré-tratamento em relação aos demais, o processo de pirólise resultou em um menor impacto ambiental, considerando as categorias de aquecimento global, toxicidade humana e esgotamento de recursos fósseis, apresentando 66%, 90% e 95% do consumo de energia em relação aos métodos atualmente em uso (moagem, trituração e pulverização, respectivamente). Ademais, a análise do processo de pirólise mostrou que o impacto evitado devido à recuperação de insumos, como negro de fumo, aço, óleo e gás, é superior ao impacto gerado pelo processo, quando levado em consideração o consumo de energia e as emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera (NERI et al., 2018).

Li e colaboradores utilizaram a ACV para avaliar os impactos ambientais decorrentes da reciclagem de borracha a partir de pneus inservíveis, analisando-se as etapas de moagem, desvulcanização e refino, buscando validar o processo de reciclagem como uma alternativa preferível aos tradicionais métodos de reciclagem energética e aterro sanitário. Os resultados da análise evidenciaram que durante a produção da borracha moída o efeito adverso mais significativo é a emissão de gases

prejudiciais à saúde, em vista da elevada quantidade de carvão queimada para geração de energia, sendo que a saúde humana se mostrou como o impacto mais crítico do processo. As categorias de mudanças climáticas e esgotamento de recursos naturais também se mostraram relevantes, porém com impactos 70% e 80% inferiores, respectivamente. A etapa de desvulcanização se mostrou como a responsável pelo maior dano ambiental, com cerca de 66,2% do processo. O refino apresentou o segundo maior dano ambiental, com cerca de 29,7%, especialmente por conta da energia elétrica consumida. Por fim, a preparação do pó de borracha apresentou os menores impactos, com cerca de 8,06% (LI et al., 2014).

Li e colaboradores compararam diferentes rotas de tratamento de pneus inservíveis na china, através de uma perspectiva ambiental e econômica. Quatro tecnologias de tratamento foram analisadas: moagem em temperatura ambiente, desvulcanização, pirólise e extração de óleo. Os resultados evidenciaram que o processo de extração de óleo resultou na rota com os maiores danos. Analisando-se os danos críticos de todas as rotas de tratamento analisadas foi constatado que os maiores impactos apresentados se enquadraram principalmente na categoria de emissão de poluentes e a saúde respiratória humana, oriundos majoritariamente das fontes de energia utilizadas para cada processo. Finalmente, através de uma comparação direta dos benefícios e impactos de cada método, foi demonstrado que a pirólise se apresentou como a rota de tratamento mais eficiente e ambientalmente benigna, seguida da desvulcanização e a moagem em temperatura ambiente. O processo de extração de óleo resultou nos maiores impactos, apresentando emissões 4 a 5 vezes superiores aos demais métodos (LI et al., 2010).

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1. OpenLCA**

Para a realização da ACV foi utilizado o software OpenLCA v. 1.11.0, software de código aberto e que cumpre com as exigências estabelecidas pelas normas ISO 14040 e ISO 14044. Os bancos de dados utilizados foram IDEMAT 2021 e open LCIA methods v.2.0.5.

### **4.2. Avaliação do ciclo de vida**

#### **4.2.1. Objetivo e Escopo**

O trabalho proposto teve como objetivo analisar comparativamente os potenciais impactos ambientais da reciclagem energética de quatro classes distintas de borrachas: borracha natural, SBR, polibutadieno e silicone, avaliando seus processos de produção e incineração.

#### **4.2.2. Análise do inventário do ciclo de vida (ICV)**

A análise do inventário corresponde ao levantamento de dados e a quantificação dos fluxos de entrada e saída de cada etapa presente nos sistemas de produto. Como forma de avaliar as propriedades intrínsecas de cada borracha, as ACV foram realizadas considerando uma tonelada de cada material de forma isolada, sem a presença de qualquer aditivo. Os fluxos de cada material analisado encontram-se descritos na Tabela 6.



Tabela 6 – Sistema de produto para cada borracha analisada.

Material	Processo	Fluxo	Inventário	Quantidade	Unidade
NR	Produção	Entrada	Uso de terra	290	m <sup>2</sup>
			Transporte marítimo	17	tkm
			Energia térmica	28	MJ
			Transporte terrestre	0,8	tkm
	Incineração	Entrada	Borracha natural	1	t
			Energia térmica	43,55	MJ
		Saída	CO <sub>2</sub>	3,30	t
SBR	Produção	Entrada	Polibutadieno	0,8275	t
			Estireno	0,1725	t
			Óleo e gás natural	0,5775	t
	Incineração	Entrada	SBR	1	t
			Energia térmica	44,25	MJ
		Saída	CO <sub>2</sub>	3,45	t
BR	Produção	Entrada	Polibutadieno granulado	1	t
			Óleo e gás natural	0,75	t
		Saída	Polibutadieno	1	t
	Incineração	Entrada	Polibutadieno	1	t
			Energia térmica	44,25	MJ
Silicone	Produção	Entrada	Energia térmica	30	MJ
			Óleo e gás natural	0,756	t
		Saída	Silicone	1	t
	Incineração	Entrada	Silicone	1	t
			Energia térmica	54,60	MJ
		Saída	CO <sub>2</sub>	5,73	t

(FONTE: PRÓPRIO AUTOR)

### 4.2.3. Cálculo dos impactos ambientais

Para quantificar os impactos ambientais foi utilizado o método ReCiPe 2016 Midpoint (H). As categorias de impacto foram selecionadas visando abranger os cenários relacionadas aos impactos sobre a qualidade do meio ambiente, saúde humana e esgotamento de recursos naturais. São elas, respectivamente: aquecimento global, toxicidade humana (efeitos carcinogênicos) e escassez de recursos fósseis.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a análise dos resultados, vale ressaltar que a base de dados utilizada avalia os impactos através de uma análise comparativa entre as fontes de combustível tradicionais (carvão e gás natural) e os materiais submetidos ao processo de incineração. Logo, os resultados apresentados não se referem aos valores absolutos resultantes da reciclagem energética de cada borracha. Ademais, indicadores negativos representam a quantidade de poluentes/recursos que seriam evitados/poupados ao substituir os combustíveis convencionais pelos materiais elastoméricos. A Tabela 7 apresenta um resumo dos indicadores de impacto ambiental obtidos para cada processo.

*Tabela 7 – Impactos de cada borracha para cada processo.*

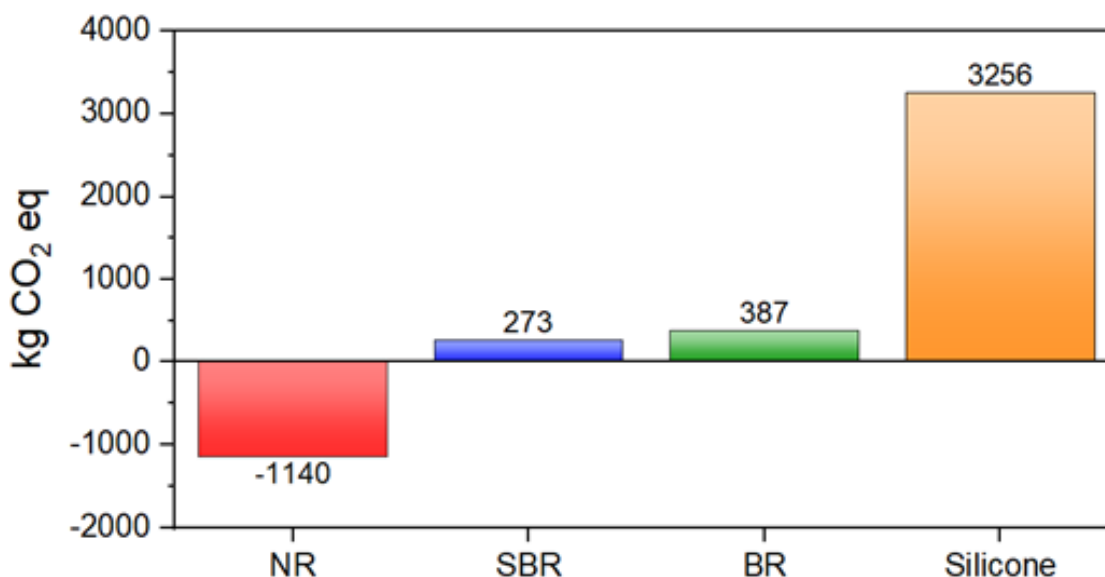
<b>Material</b>	<b>Processo</b>	<b>Aquecimento global (kg CO<sub>2</sub> eq)</b>	<b>Toxicidade humana (kg 1,4-DCB)</b>	<b>Escasses de recursos fósseis (kg óleo eq)</b>
<b>NR</b>	Produção	2445	0,6840	837
	Incineração	-3585	-1,0470	-1239
<b>SBR</b>	Produção	3916	0,3890	1976
	Incineração	-3643	-1,0640	-1258
<b>BR</b>	Produção	4031	0,0005	2007
	Incineração	-3644	-1,0640	-1259
<b>Silicone</b>	Produção	2470	0,2400	1231
	Incineração	786	-0,3280	-388

(FONTE: PRÓPRIO AUTOR)

## 5.1. Aquecimento global

Os indicadores de impacto ambiental referentes à categoria aquecimento global (pegada de carbono) são ilustrados na Figura 15.

Figura 15 - Indicadores de impacto na categoria de aquecimento global em kg CO<sub>2</sub> eq.

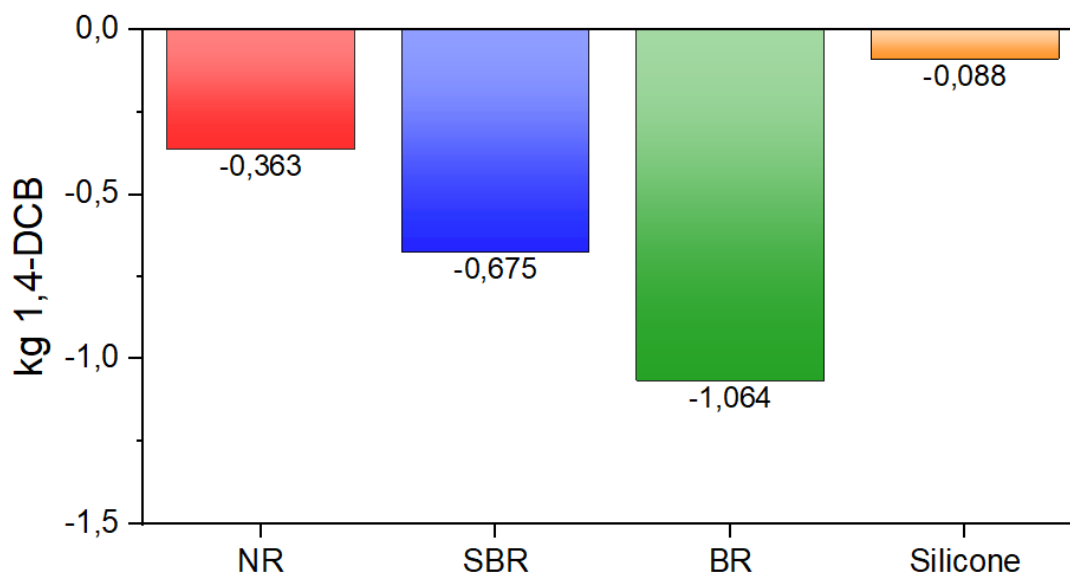


Pela análise dos resultados, observa-se que a reciclagem energética de borracha natural apresenta os maiores benefícios, dentre os materiais analisados, resultando em uma redução de 1140 kg de CO<sub>2</sub> eq emitidos para a atmosfera, especialmente por conta dos menores impactos presentes em sua etapa de produção (Tabela 7). O SBR e BR apresentaram emissões intermediárias, com 273 e 387 kg de CO<sub>2</sub> eq, respectivamente, devido às elevadas emissões no processo de produção. Por fim, o silicone apresentou o maior impacto, em vista de sua maior estabilidade térmica e maior gasto energético no processo de incineração.

## 5.2. Toxicidade humana (efeitos carcinogênicos)

Os indicadores de impacto referentes à categoria de toxicidade humana, associada aos efeitos carcinogênicos, são representados na Figura 15.

Figura 16 - Indicadores de impacto na categoria de toxicidade humana (efeitos carcinogênicos) em kg 1,4-DCB.

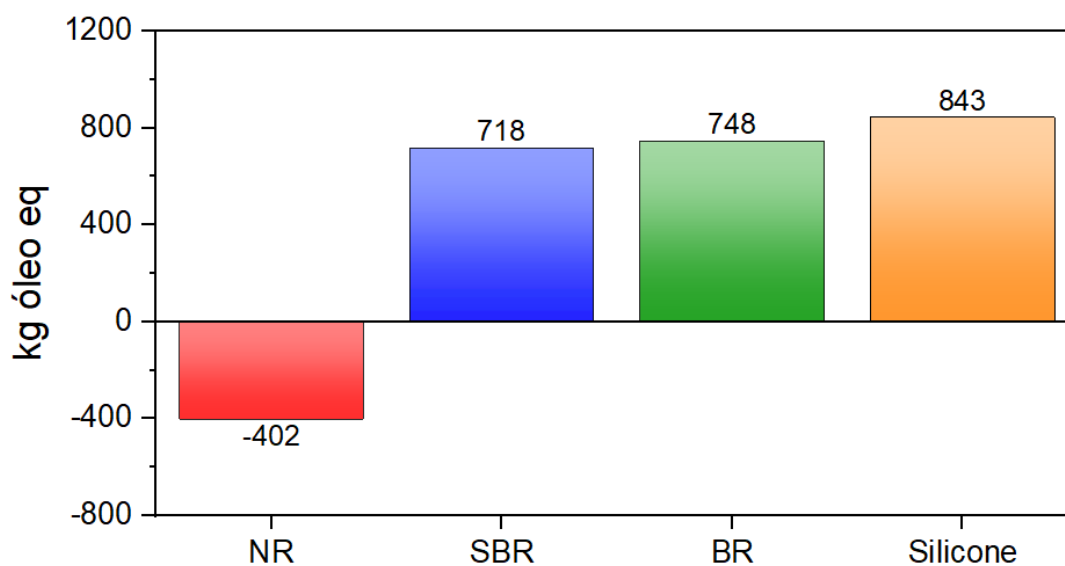


Observa-se que todas as borrachas analisadas apresentaram impactos negativos, evidenciando a menor liberação de compostos carcinogênicos, quando comparadas às formas tradicionais de combustível. Analogamente aos dados da seção anterior, o silicone se mostrou como a borracha com os maiores impactos (menor valor negativo), o que, como verificado nos dados da Tabela 6 e Tabela 7, pode ser associado à maior quantidade de energia necessária durante sua incineração e maiores emissões de CO<sub>2</sub>.

### 5.3. Escassez de recursos fósseis

Os indicadores de impacto referentes à categoria de escassez de recursos fósseis estão apresentados na Figura 17.

Figura 17 - Indicadores de impacto na categoria de escassez de recursos fósseis em kg de óleo eq.



Nota-se que a borracha natural foi a única com indicadores negativos, evidenciando a preservação dos recursos fósseis, principalmente por conta de sua origem renovável, com menores impactos durante seu processo de produção (Tabela 7). Os demais elastômeros apresentaram impactos altamente similares, com o silicone apresentando valores ligeiramente superiores. Tais fatores podem ser explicados pela origem sintética desses materiais, o que resulta em maiores impactos durante sua fabricação e incineração.

## 6. CONCLUSÕES

A ACV permitiu identificar a borracha natural como o material que resulta nos menores impactos quando submetida ao processo de reciclagem energética. Sua alta capacidade energética, aliada à sua origem renovável e baixos impactos no processo de produção a qualificam como uma excelente opção para as indústrias de co-processamento.

O SBR e BR apresentaram impactos intermediários em todas as categorias analisadas, apresentando também resultados equivalentes, em vista da similaridade de composição. Os maiores impactos observados podem ser justificados por sua origem na matriz fóssil, já que são produtos derivados do petróleo. Consequentemente, resultou em maiores impactos, principalmente na etapa de produção, os quais não foram compensados durante sua incineração. Entretanto, ambos se mostraram como a segunda classe de borrachas mais adequadas para a rota de reciclagem energética.

Por fim, a borracha de silicone apresentou os maiores impactos em todas as categorias analisadas. Sua baixa capacidade energética, associada à elevada estabilidade térmica, requer maior quantidade de energia para o processo de incineração, não compensando a substituição das fontes tradicionais de combustível e não se apresentando como uma alternativa viável para o processo de reciclagem energética.

## REFERÊNCIAS

AEWPETCH, B.; PRASONGSUK, S.; POOMPRADUB, S. Devulcanization of natural rubber vulcanizates by *Bacillus cereus* TISTR 2651. **EXPRESS Polymer Letters**, Bangkok, v. 13, ed. 10, p. 877-888, 2019.

ASARO, Lucia et al. Recycling of rubber wastes by devulcanization. **Resources, Conservation & Recycling**, França, v. 133, p. 250-262, 2018.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2009. NBR ISO 14044: Gestão ambiental – avaliação do ciclo de vida – Requisitos e orientações. Rio de Janeiro, 2009. 21 p.

BILGILI, E.; ARASTOOPOUR, H.; BERNSTEIN, B. Pulverization of rubber granulates using the solid-state shear extrusion (SSSE) process: Part I. Process concepts and characteristics. **Powder Technology**, [s. l.], v. 115, p. 265-276, 2001.

BORGES, Leonardo. **Os 7 R's da Sustentabilidade em Ação**. [S. l.], 11 abr. 2017. Disponível em: <https://autossustentavel.com/2017/04/os-7-rs-da-sustentabilidade-em-acao.html>. Acesso em: 18 mar. 2022.

CONTEMAR AMBIENTAL. **Tipos de reciclagem**. [S. l.], 9 abr. 2020. Disponível em: <http://blog.contemar.com.br/tipos-de-reciclagem/>. Acesso em: 18 mar. 2022.

ECYCLE. **Reciclagem: o que é e qual a importância**. [S. l.], 10 fev. 2020. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/reciclagem/>. Acesso em: 18 mar. 2022.

FAZLI, Ali; RODRIGUE, Denis. Waste Rubber Recycling: A Review on the Evolution and Properties of Thermoplastic Elastomers. **Materials**, Quebec, Canadá, v. 13, n. 3, ed. 782, p. 1-31, 2020.

FORMELA, Krzysztof. Sustainable development of waste tires recycling technologies e recent advances, challenges and future trends. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, Gdansk, v. 4, p. 209-222, 2021.

FORREST, Martin. **Recycling and Re-use of Waste Rubber**. Reino Unido: Smithers Rapra Technology Ltd, 2014. 346 p. ISBN 978-184735-684-0.

FUKUMORI, Kenzo; MATSUSHITA, Mitsumasa. Material Recycling Technology of Crosslinked Rubber Waste. R&D Review of Toyota CRDL, [s. l.], v. 38, ed. 1, p. 39-47, 2003.

GARCIA, P. S. et al. Devulcanization of ground tire rubber: Physical and chemical changes after different microwave exposure times. **EXPRESS Polymer Letters**, [s. l.], v. 9, ed. 11, p. 1015-1026, 2015.

GAYATHRI, R.; VASANTHAKUMARI, R.; PADMANABHAN, C. Sound absorption, Thermal and Mechanical behavior of Polyurethane foam modified with Nano silica, Nano clay and Crumb rubber fillers. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, [s. l.], v. 4, ed. 5, p. 301-308, 2013.

GENESCÀ, Marc Marín et al. Ground Tire Rubber Recycling in Applications as Insulators in Polymeric Compounds, According to Spanish UNE Standards. **Recycling**, [s. l.], v. 5, ed. 16, p. 1-14, 2020.

GIESEN, Coen van der et al. A critical view on the current application of LCA for new technologies and recommendations for improved practice. **Journal of Cleaner Production**, Holanda, ano 2020, ed. 259, p. 1-12, 2020.

GOMES, Manuel Morato. Aplicações. In: GOMES, Manuel Morato. **Borracha de Isobutileno Isopreno (IIR), Borracha de Clorobutil (CIIR) e Borracha de Bromobutil (BIIR)**. [S. l.]: Rubberpedia, 2015. Disponível em: <<http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-isobutileno-isopreno.php>>. Acesso em: 6 mar. 2022.

GOMES, Manuel Morato. Aplicações. In: GOMES, Manuel Morato. **Borracha de Polibutadieno (BR)**. [S. l.]: Rubberpedia, 2015. Disponível em: <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-polibutadieno.php#top>. Acesso em: 6 mar. 2022.



GOMES, Manuel Morato. Aplicações. In: GOMES, Manuel Morato. **Borracha Etileno-Propileno-Dieno (EPDM)**. [S. l.]: Rubberpedia, 2015. Disponível em: <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-polibutadieno.php#top>. Acesso em: 6 mar. 2022.

GREENE, Joseph P. Thermoset Polymers. In: GREENE, Joseph P. **Automotive Plastics and Composites: Materials and Processing**. Califórnia: William Andrew Publishing, 2021. v. 1, cap. 11, p. 175-190. ISBN 9780128180082

GROSSMAN, Richard F. **The Mixing of Rubber**. 1. ed. Indiana: Chapman & Hall, 1997. 250 p. ISBN 978-94-011-5824-4.

HEJNA, Aleksander et al. Waste tire rubber as low-cost and environmentally-friendly modifier in thermoset polymers – A review. **Waste Management**, Katowice, v. 108, p. 106-118, 2020.

HIRAYAMA, Denise; SCURACCHIO, Carlos Henrique; SARON, Clodoaldo. Microwaves Devulcanization of SBR Containing Carbon Black. **Journal of Research Updates in Polymer Science**, [s. l.], v. 5, ed. 2, p. 52-59, 2016.

ISAYEV, Vraam I.; LIANG, Tian; LEWIS, Todd M. Effect of particle size on ultrasonic devulcanization of tire rubber in twin-screw extruder. **Rubber Chemistry and Technology**, Akron, v. 87, ed. 1, p. 86-102, 2014.

JIANG, Kuan et al. Complete Devulcanization of Sulfur-Cured Butyl Rubber by Using Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of Applied Polymer Science**, Pequim, v. 127, ed. 4, p. 2397-2406, 2012.

KIM, Jin Kuk et al. **Rubber Recycling: Challenges and Developments**. Reino Unido: Royal Society of Chemistry, 2018. 351 p. ISBN 978-1-78801-084-9.

KOKARE, S et al. A comparative life cycle assessment of stretchable and rigid electronics: a case study of cardiac monitoring devices. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], ano 2021, ed. 3, p. 1-16, 2021.

LAGARINHOS, Carlos Alberto F.; TENÓRIO, Jorge Alberto S. Tecnologias Utilizadas para a Reutilização, Reciclagem e Valorização Energética de Pneus no Brasil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 18, n. 2, p. 106-118, 2008.

MARK, James E.; ERMAN, Burak; ROLAND, C. Michael. **The Science and Technology of Rubber**. 4. ed. Cincinnati, Ohio: Academic Press, 2013. 786 p. ISBN 978-0-12-394584-6.

LI, Wei et al. A life cycle assessment case study of ground rubber production from scrap tires. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, Berlim, ed. 19, p. 1833-1842, 2014.

LI, Xingfu et al. Comparison of end-of-life tire treatment technologies: A Chinese case study. **Waste Management**, Tianjin, ed. 30, p. 2235-2246, 2010.

LIU, Zhijun et al. Devulcanization of waste tread rubber in supercritical carbon dioxide: Operating parameters and product characterization. **Polymer Degradation and Stability**, Dalian, v. 119, p. 198-207, 2015.

MORTON, Maurice. **Rubber Technology**. 3. ed. Akron, Ohio: Kluwer Academic Publishers, 1999. 638 p. ISBN 978-94-017-2925-3.

MOUSTAFA, Ayman; ELGAWADY, Mohamed A. Mechanical properties of high strength concrete with scrap tire rubber. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 93, p. 249-256, 2015.

MURALIKRISHNA, Iyyanki V.; MANICKAM, Valli. Life Cycle Assessment. **Environmental Management: Science and Engineering for Industry**. 1. ed. [S. l.]: Butterworth-Heinemann, 2017. v. 1, cap. 5, p. 57-75. ISBN 9780128119891.

NERI, Esmeralda et al. Application of lca methodology in the assessment Of a pyrolysis process for tyres recycling. **Environmental Engineering and Management Journal**, Iasi, v. 17, ed. 10, p. 2437-2445, 2018.

NUZAIMAH, M et al. Recycling of waste rubber as fillers: A review. **Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 368, p. 1-9, 2017.

POLYMER PROPERTIES DATABASE. **Ethylene Propylene Diene Rubber (EPDM)**. 2015. Disponível em: <<https://polymerdatabase.com/Elastomers/EPDM.html>>. Acesso em: 06 de março de 2022.

POLYMER PROPERTIES DATABASE. **NBR - BUTADIENE NITRILE RUBBER**. 2015. Disponível em: <<http://polymerdatabase.com/Elastomers/NBR.html>>. Acesso em: 06 de março de 2022.

POLYMER PROPERTIES DATABASE. **UTYL RUBBERS (IIR)**. 2015. Disponível em: <<http://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/Butyl.html>>. Acesso em: 06 de março de 2022.

PORTAL DA INDÚSTRIA. **Economia circular: entenda o que é, suas características e benefícios**. [S. l.], 2019. Disponível em: <https://www.portaldaindustria.com.br/industria-de-a-z/economia-circular/>. Acesso em: 18 mar. 2022.

RECICLAGEM. *In*: BRASKEM. **Mecânica, energética ou química? Como os tipos de reciclagem funcionam**. [S. l.], 1 maio 2019. Disponível em: <https://bluevisionbraskem.com/inteligencia/mecanica-energetica-ou-quimica-como-os-tipos-de-reciclagem-funcionam/>. Acesso em: 18 mar. 2022.

RODSUK, Sikarin; RITSUAR, Suphattarachai; WATTANAKUL, Karnthidaporn. Characterization the Effect of Disulfide Compound on the Devulcanization of Thermoplastic Vulcanizate. **International Conference on Fundamental and Applied Sciences**, Bangkok, v. 1482, p. 240-245, 2012.

SADHAN, K. De; ISAYEV, Avraam I.; KHAIT, Klementina. **Rubber Recycling**. Akron: Taylor & Francis Group, 2005. 493 p. ISBN 0-8493-1527-1.

SCURACCHIO, C. Processamento de Elastômeros e Termofixos, **Estrutura Química**

**de Alguns Elastômeros mais Comuns**, 2021. 43 slides. Disponível para discentes da disciplina de Processamento de Elastômeros e Termoplásticos da Universidade Federal de São Carlos. Acesso em: 06/03/2022.

SCURACCHIO, C. Processamento de Elastômeros e Termofixos, **Estrutura Química de Alguns Elastômeros mais Comuns-2**, 2021. 72 slides. Disponível para discentes da disciplina de Processamento de Elastômeros e Termoplásticos da Universidade Federal de São Carlos. Acesso em: 06/03/2022.

SEGHAR, Saïd; ASARO, Lucia; HOCINE, Nourredine Aït. Experimental Validation of the Horikx Theory to be Used in the Rubber Devulcanization Analysis. **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], v. 27, p. 2318–2323, 2019.

SHEN, Junan *et al.* Influence of surface area and size of crumb rubber on high temperature properties of crumb rubber modified binders. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 23, p. 304-310, 2009.

SILICONE RUBBER. **Peroxide Cure System**. 2022. Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Silicone\\_rubber](https://en.wikipedia.org/wiki/Silicone_rubber)>. Acesso em: 06 de março de 2022.

SOUSA, F. D. B. de; SCURACCHIO, C. H. The Role of Carbon Black on Devulcanization of Natural Rubber by Microwaves. **Materials Research**, [s. l.], v. 18, ed. 4, p. 791-797, 2015.

UJIANTO, O *et al.* A comparative study of ground tire rubber devulcanization using twin screw extruder and internal mixer. **Innovation in Polymer Science and Technology**, Banten, v. 223, p. 1-9, 2017.

VERBRUGGEN, M. A. L. *et al.* Influence of the Diene Monomer on Devulcanization of EPDM Rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 109, p. 976-986, 2008.

ZHANG, X. X.; LU, C. H.; LIANG, M. Devulcanisation of natural rubber vulcanisate through solid state mechanochemical milling at ambient temperature. **Plastics, Rubber and Composites, Chengdu**, v. 36, ed. 7/8, p. 370-376, 2007.