

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE USO DE BIS(4-METILFENILSULFONILDITIOCARBIMATO)ZINCATO(II) DE TETRABUTILAMÔNIO (ZNIBU) COMO AGENTE DE REGENERAÇÃO DE RESÍDUO DE BORRACHA**

Rodolpho Augusto Freire Fernandes(*), Thiago Castro Lopes, Leila Léa Yuan Visconte, Ana Lúcia Nazareth da Silva, Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco

* Universidade Federal do Rio de Janeiro - Escola Politécnica/Programa de Engenharia Ambiental

e-mail: rodolpho_fernandes@poli.ufrj.br

RESUMO

A Política Nacional dos Resíduos Sólidos busca reunir as medidas a serem adotadas no Brasil com relação ao gerenciamento adequado dos resíduos sólidos, buscando a sua “não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento adequado”. Os materiais poliméricos apresentam grande relevância com relação à geração de resíduos sólidos, tanto devido às suas inúmeras utilizações quanto à sua persistência no meio ambiente após o descarte. Os materiais poliméricos termorrígidos, como as borrachas vulcanizadas, possuem uma maior dificuldade para sua reciclagem devido à presença de ligações cruzadas que inviabilizam o seu reprocessamento através de simples aquecimento. Para o seu reprocessamento é necessária a utilização de reagentes que favoreçam a quebra das ligações, viabilizando a sua regeneração. A utilização desses reagentes pode gerar subprodutos tóxicos à saúde e ao meio ambiente, apresentando-se também como um processo que demanda atenção quanto à sua viabilidade ambiental. Estudos recentes indicaram o potencial de uso do reagente BIS(4-METILFENILSULFONILDITIOCARBIMATO)ZINCATO(II) DE TETRABUTILAMÔNIO (ZNIBU) como regenerador de borracha, sendo um composto que não gera subprodutos tóxicos à saúde humana. O presente trabalho buscou verificar a influência do ZNIBU em ensaios reométricos (*Rubber Process Analyzer*) e mecânicos (ensaios de resistências à tração, ao rasgamento e dureza) utilizando-se diferentes concentrações do reagente em resíduo de borracha proveniente da indústria de calçado. Os resultados obtidos indicaram que o aumento da concentração do regenerante favorece a quebra de ligações cruzadas, indicando possibilidade de regeneração. Também foi verificado, através dos ensaios mecânicos, que embora o aumento do uso de ZNIBU favoreça a quebra de ligações, existe uma concentração ideal na qual o seu uso também favorece a sua revulcanização, de forma que valores mais elevados podem levar à perda excessiva de propriedades mecânicas do material regenerado.

PALAVRAS-CHAVE: regeneração de borracha, tratamento de resíduos sólidos, reometria, ensaios mecânicos

ABSTRACT

The Brazilian Solid Waste Policy aims to group all the actions taken to manage solid wastes in order to reach “no generation, reduction, reutilization, recycling and appropriate treatment”. Polymeric materials have a great relevance regarding solid waste management, due to their innumerable uses and to their persistence in the environment after the discard. Thermosetting polymers, like vulcanized rubbers, are more difficult to recycling due to the presence of crosslinks between the molecules that don't allow the reprocessing only by heating. For the reprocessing it is necessary to use a reagent that will provoke crosslinks breakage, in order to provide regeneration. Most of these reagents are known to generate byproducts that are toxic for human health and environment, and thereby further studies concerning their environmental viability are required. Recent studies has indicated that the reagent BIS(4-METHYLPHENYLSULFONYLDITHIOCARBIMATE)ZINCATE(II) (ZNIBU) is a potential regenerative reagent for rubbers and it was found that its use does not generate toxic byproducts. This work intended to verify the influence of ZNIBU on rheometric and mechanical properties (*Rubber Process Analyzer*, tensile strength, tear resistance and hardness) using different concentrations of this reagent on a rubber waste from a footwear industry. The *Rubber Process Analyzer* indicated that the increasing content of ZNIBU on the regeneration favors crosslinks breakage thus reducing the viscosity of the regenerated rubber. Results of mechanical properties indicated that there is an optimum concentration of ZNIBU that favors revulcanization, and that although higher values of ZNIBU would favor crosslinks breakage, an excess would lead to losses of mechanical properties.

KEY WORDS: rubber regeneration, solid waste treatment, rheometry, mechanical properties.



INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios com que se defronta a sociedade moderna é o equacionamento da geração excessiva e da disposição final ambientalmente segura dos resíduos sólidos. A preocupação mundial em relação aos resíduos sólidos, em especial os domiciliares, tem aumentado ante o crescimento da produção, do gerenciamento inadequado e da falta de áreas de disposição final (Jacobi e Besen, 2011).

Segundo Jacobi e Besen (2011), o tema tem se mostrado de grande importância em escala global desde a Conferência Rio 92, onde foram incorporadas novas formas de gestão que buscaram direcionar as ações dos governos, da sociedade e das indústrias com medidas de redução de disposição final de resíduos e maximização do reaproveitamento e da reciclagem. Com o objetivo de reunir as medidas a serem adotadas no Brasil com relação à gestão dos resíduos sólidos, foi promulgada em 2 de agosto de 2010 a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), que possui como um de seus objetivos a “não geração, a redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos” (BRASIL, 2010). O artigo 9º da referida lei estabelece ainda o seguinte: “na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, deve ser observada a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos”.

Nesse contexto, os materiais poliméricos são foco de relevante preocupação com relação ao seu descarte devido a sua difícil degradação. Os materiais poliméricos podem ser divididos em duas categorias: termoplásticos e termorrígidos. Materiais termoplásticos são compostos que fundem quando aquecidos, podendo ser reciclados, a princípio, a partir de um novo aquecimento e processamento para moldá-lo em um produto desejado; já os materiais termorrígidos, como a borracha vulcanizada, apresentam ligações cruzadas tridimensionais entre suas moléculas e não fundem quando aquecidos, não sendo possível seu reprocessamento a partir unicamente do seu aquecimento (Adhikari et al., 2000) nem de sua dissolução em solventes orgânicos, dificultando o reprocessamento desses resíduos (Yehia et al., 2004).

A reciclagem de borracha envolve sua moagem e utilização como carga em outros processos, não sendo necessária a quebra de suas ligações cruzadas. Esse tipo de tratamento, embora reduza o descarte em aterro é feito em pequenas quantidades de forma a não comprometer as especificações do produto final. Para o seu reprocessamento, é necessário que a borracha seja submetida a um processo de regeneração, que irá quebrar seletivamente as ligações cruzadas, convertendo o resíduo de borracha em um polímero termoplástico processável e vulcanizável, com propriedades que se assemelham às da borracha virgem, possibilitando assim o seu reprocessamento (Adhikari et al., 2000).

Os métodos utilizados para tratamento de resíduos de borracha envolvem processos térmicos, químicos ou mecânicos. Os processos térmicos e mecânicos não são seletivos na quebra das ligações cruzadas e portanto não viabilizam a regeneração da borracha, ao contrário dos métodos químicos que, a partir da adição de certos reagentes permitem a quebra seletiva das ligações C-S e S-S responsáveis pelas ligações cruzadas, sem comprometer a ruptura das ligações do polímero formador da borracha (Pacheco et al., 2012; Pacheco et al., 2007 *apud* de Haro Moreno, 2016).

Alguns dos reagentes utilizados no processo de regeneração são utilizados também como agentes de aceleração de vulcanização, sendo as condições de temperatura e pressão que irão direcionar qual o comportamento do composto. Condições mais severas tornam esse reagente um acelerador de vulcanização e condições mais brandas o torna um agente regenerador (Oliveira et al., 2010 *apud* de Haro Moreno, 2016). Segundo Haro Moreno (2016), estudos recentes indicaram que esses reagentes podem ser tóxicos e poluentes, levando à necessidade de desenvolvimento de compostos que sejam menos prejudiciais para o meio ambiente.

Oliveira et al (2010) realizaram um estudo com BIS(4-METILFENILSULFONILDITIOCARBIMATO)ZINCATO(II) DE TETRABUTILAMÔNIO (ZNIBU) no qual foi avaliado o seu potencial de agente acelerador de processo de vulcanização, sendo este um composto que não gera subprodutos tóxicos e cancerígenos. De Haro Moreno et al. (2017) comparou as propriedades de uma borracha SBR sintetizada no laboratório antes e depois de sua regeneração com ZNIBU, avaliando as propriedades do composto inicial e do composto regenerado durante o processo de vulcanização.

Considerando os resultados obtidos nos trabalhos de Oliveira et al (2010) e de Haro Moreno et al (2017) avalia-se que o ZNIBU apresenta tanto potencial acelerador de vulcanização quanto de regeneração, apresentando potencial de uso no tratamento de resíduos de borracha com menor impacto ambiental por não haver indicativo de geração de subprodutos danosos para a saúde humana e o meio ambiente.

A avaliação das análises reométricas dos resíduos regenerados fornece informações que permitem inferir a ocorrência de quebra de ligações cruzadas, devido a alterações em sua viscosidade. A análise dessas propriedades em conjunto com ensaios mecânicos permite avaliar se a regeneração do resíduo levou também à degradação de suas propriedades, sendo então um indicativo de viabilidade de uso do composto regenerado para novos processamentos.

OBJETIVOS

Avaliar o potencial do composto BIS(4-METILSULFONILDITIOCARBIMATO)ZINCATO(II) DE TETRABUTILAMÔNIO (ZNIBU) como agente regenerador de resíduo de borracha vulcanizada proveniente da fabricação de calçados através de ensaios reométricos e mecânicos, de materiais regenerados com diferentes concentrações do reagente.



METODOLOGIA

Para a avaliação do potencial de regeneração do ZNIBU utilizou-se resíduos de borracha proveniente da fabricação de chinelos e sandálias que já haviam sido previamente disponibilizados em pó.

Realizou-se ensaio reométrico e mecânico do resíduo regenerado com teores de ZNIBU de 0, 2, 4, 6, 8 e 10 phr, segundo a formulação apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição do sistema de regeneração adotado para regeneração do resíduo de borracha

Composto	Concentração (phr)
Resíduo de borracha	100,0
Enxofre	10,0
Ácido Esteárico	0,7
Óxido de Zinco	0,7
ZNIBU	0 – 10,0

A regeneração foi realizada conforme Pacheco et al. (2007) e Pacheco et al. (2009) apud de Haro Moreno (2017), utilizando-se moinho aberto de rolo com temperatura entre 50°C e 60°C, velocidade de 24rpm no rolo frontal e 32rpm no rolo traseiro e razão de fricção dos rolos 1:1.33. Para a regeneração do resíduo, foi adicionado ZNIBU durante os primeiros 10 minutos junto com o resíduo de borracha, com posterior adição de enxofre durante 8 minutos, finalizando com a adição de Ácido Esteárico e Óxido de Zinco por 2 minutos, totalizando um período de 20 minutos para o processamento. O processamento do composto sem ZNIBU também foi feito em 20 minutos, porém nos 10 minutos iniciais adicionou-se apenas o resíduo de borracha em pó.

Após o processamento, o resíduo foi colocado em ambiente sem incidência de luz por 24h para posterior preparação dos corpos de prova para os ensaios mecânicos e reométrico.

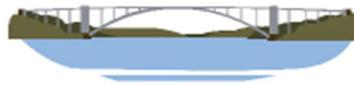
O ensaio reométrico foi feito em um Analisador de Processamento de Borracha (RPA, 2000) para obtenção do tempo de cura de cada uma das massas regeneradas. Os tempos ótimos de cura foram usados para revulcanizar as massas regeneradas, sendo, em seguida, preparados os corpos de prova para avaliação de propriedades mecânicas de tração, rasgamento e dureza, a partir do material revulcanizado. O ensaio de tração e rasgamento foi realizado em Máquina Universal de Ensaio (EMIC, modelo DL 3000), sendo ensaiados 5 corpos de prova para cada concentração de ZNIBU, de acordo com a norma ASTM D638. A partir dos ensaios, foram obtidas as medianas dos valores de tensão e alongamento na ruptura para o ensaio de tração e de resistência ao rasgamento para o ensaio de rasgamento. O ensaio de dureza foi realizado no equipamento Durômetro Shore tipo A2.

A partir do ensaio reométrico, foram também obtidas as curvas do Módulo de Armazenamento (G') para as diferentes composições de ZNIBU, o torque mínimo MI, torque máximo Mh e a variação do torque ΔM . Os dados obtidos foram utilizados na avaliação do comportamento reológico do resíduo regenerado com diferentes composições de ZNIBU.

RESULTADOS

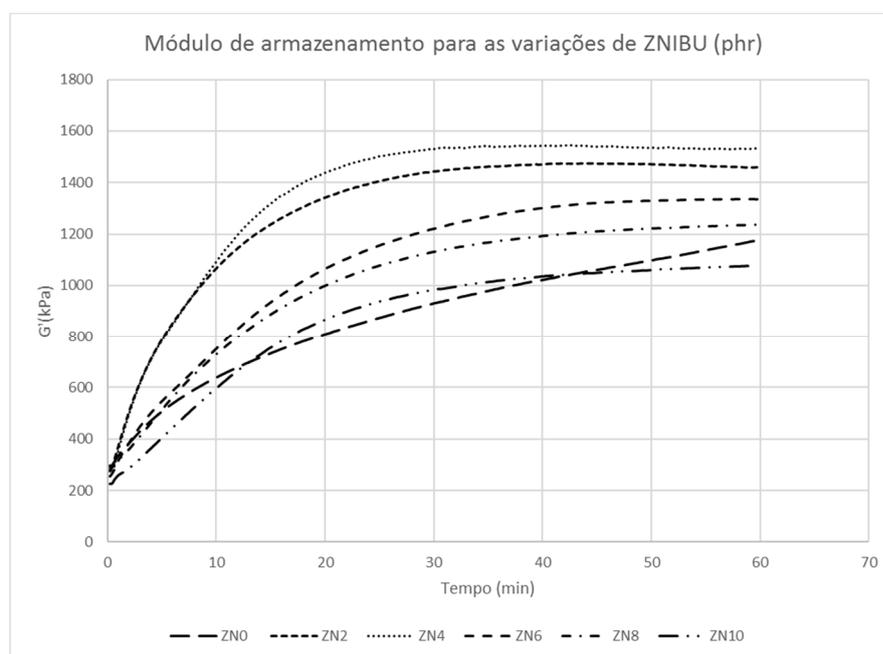
A Tabela 2 apresenta os resultados de torque mínimo, máximo e variação de torque, obtidos a partir da borracha regenerada durante sua revulcanização. O torque mínimo (MI) foi reduzido à medida que aumentou-se a concentração de ZNIBU, sendo um indicativo de que à medida que aumentou-se a concentração do reagente houve uma redução na viscosidade do material, provavelmente devido a um maior número de quebra das ligações cruzadas presentes no resíduo. O torque máximo (Mh) apresentou os maiores valores para as quantidades de ZNIBU de 2 e 4phr, o mesmo comportamento encontrado para a variação de torque ΔM . Como este parâmetro está relacionado com a quantidade de ligações cruzadas presentes, presume-se que essas baixas concentrações de ZNIBU não são suficientes para realizar uma regeneração efetiva e muitas ligações cruzadas originais ainda encontram-se intactas após a regeneração. Os piores resultados foram obtidos na composição sem ZNIBU, já que neste caso não houve regeneração.

Aumentando-se a quantidade de ZNIBU, de 6 até 10phr, foi observado um decréscimo tanto de Mh como de ΔM , sugerindo que para maiores quantidades do sistema de regeneração o processo torna-se mais efetivo resultando em quebra de ligações cruzadas. No entanto, deve-se notar que o sistema de regeneração é formado pelo enxofre, que é o agente de vulcanização, e dos ativadores ácido esteárico e óxido de zinco, além do ZNIBU que, segundo a literatura já foi usado como acelerador para a vulcanização de borrachas. Isso significa que, em concentrações altas do sistema de regeneração, podem ocorrer processos competitivos (regeneração e revulcanização) e, neste caso, havendo sítios reativos aptos a sofrerem reação com o enxofre, novas ligações cruzadas podem ser formadas.

**Tabela 2. Propriedades reométricas obtidas durante a revulcanização dos resíduos regenerados.**

Concentração de ZNIBU (phr)	Mh (dN.m)	MI (dN.m)	ΔM (dN.m)
0	30,15	7,44	22,71
2	37,77	7,33	30,44
4	39,62	6,67	32,95
6	34,23	6,55	27,68
8	31,69	6,96	24,73
10	27,59	5,52	22,07

As curvas mostram que a adição de 2 a 4 phr de ZNIBU levou a obtenção de valores mais altos de G' , corroborando os resultados anteriormente discutidos, ou seja, em baixas concentrações o regente não atua como agente regenerador da borracha. Entretanto, à medida que aumenta o teor de ZNIBU, valores mais baixos de G' são observados, sinalizando um aumento do comportamento viscoso da borracha. Tal comportamento indica a possível ocorrência de quebras de ligações, favorecendo o aumento da fluidez do material polimérico.

**Figura 1. Valores de módulo de armazenamento (G') obtidos durante ensaio no RPA.**

A Tabela 3 apresenta os resultados de alongamento e tensão na ruptura, obtidos no ensaio de tração.

Tabela 3. Valores obtidos no ensaio mecânico de resistência à tração.

Concentração de ZNIBU (phr)	Tensão na ruptura (Mpa)	Alongamento na ruptura (%)
0	8,85 \pm 0,46	129,6 \pm 8,1
2	7,84 \pm 0,64	133,9 \pm 9,5
4	5,95 \pm 0,66	79,8 \pm 16,3
6	8,85 \pm 0,91	72,6 \pm 13,1
8	8,34 \pm 0,83	83,1 \pm 14,7
10	5,528 \pm 0,36	50,84 \pm 12,5

Os dados de tensão na ruptura indicam que a borracha regenerada com 6 e 8phr de ZNIBU foram as que apresentaram os maiores valores da propriedade. Como o ZNIBU tem atuação tanto como agente regenerador como acelerador do processo de vulcanização, a ação prevalente vai depender da sua concentração na composição, juntamente com a dos outros



constituintes do sistema de regeneração. O fato de os maiores valores de resistência à tração terem sido encontrados para os teores de 6 e 8phr de ZNIBU sugere que, nessas concentrações, o composto conseguiu otimizar tanto a regeneração do resíduo de borracha quanto a revulcanização e formação de novas ligações. Os piores resultados foram obtidos com 10phr do composto, o que sinaliza que houve um excesso de regeneração e quantidade insuficiente do composto para atuar como acelerador.

A Tabela 4 apresenta a resistência ao rasgamento e a dureza das amostras.

Tabela 4. Valores de resistência ao rasgamento e de dureza

Concentração de ZNIBU (phr)	Dureza (shore A)	Resistência ao rasgamento (N/mm)
0	81 ± 1	20,0 ± 3,0
2	79 ± 3	16,4 ± 1,2
4	85 ± 1	19,2 ± 1,2
6	79 ± 2	21,4 ± 0,5
8	83 ± 1	22,3 ± 1,6
10	86 ± 1	22,4 ± 1,4

Não foi possível verificar variações significativas na dureza das borrachas regeneradas a partir da variação da concentração de ZNIBU, entretanto observa-se que ocorreu aumento gradual da resistência ao rasgamento à medida que aumentou-se a concentração do mesmo. Considerando que o resíduo de borracha sem adição de ZNIBU não sofreu regeneração mas pode ter dado origem à ocorrência de eventuais ligações cruzadas que ainda não haviam se formado, devido à presença dos vulcanizantes, espera-se que sua resistência ao rasgamento seja mesmo maior que as dos produtos regenerados com baixos teores de ZNIBU, sendo assim, pode-se inferir que somente a partir da concentração de 6 phr de ZNIBU a borracha regenerada revulcanizada apresentou ligações cruzadas suficientes para ser mais resistente que a borracha não regenerada; essa mesma avaliação pode ser feita com relação ao ensaio de tração.

CONCLUSÕES

Os dados obtidos a partir da análise reométrica permitem avaliar que o ZNIBU apresentou comportamento de regenerador de borracha a partir da concentração de 6 phr e que existe um balanço entre comportamento regenerador e acelerador de vulcanização desse reagente, conforme a variação de sua concentração. Os ensaios mecânicos indicaram que a borracha regenerada apresenta-se mais rígida que o material que deu origem ao resíduo processado, possivelmente devido ao aumento do número de ligações cruzadas, porém é importante avaliar que concentrações elevadas pode levar a degradação das propriedades mecânicas da borracha regenerada, indicando-se a necessidade de se estabelecer uma composição ótima de ZNIBU para que o mesmo apresente-se como agente regenerador porém mantendo boas propriedades mecânicas do produto final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adhikari, B.; DE, D.; Maiti, S. "Reclamation and recycling of waste rubber". *Progress in Polymer Science*, v. 25, p. 909-948, 2000.
- ASTM D 2084-81. American Society for Testing and Materials, **vulcanization characteristics using oscillation disk cure meter**, vol. 09.01, Philadelphia, 1981.
- Brasil. **Lei nº Resolução nº 12.305, 5 de agosto de 2010**. Política Nacional dos Resíduos Sólidos.
- De Haro Moreno, P. H. "Avaliação da eficiência do bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio (ZNIBU) como agente de regeneração para poli(butadieno-estireno) (SBR)". Dissertação de Mestrado (IMA) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil. 2016.
- De Haro Moreno, P. H.; Visconte, L. L. Y.; da Silva, A. L. N.; et al. "Breakage of sulfur crosslinks in styrene-butadiene rubber by zinc(II) dithiocarbamate derivative". *Colloid and Polymer Science*, v. 295, n. 10, p. 2041–2050, 2017.
- Jacobi, P. R.; Besen, G. R. "Sustentabilidade urbana e redução de resíduos". *Estudos Avançados*, v. 25, n. 71, p. 135–158, 2011.
- Oliveira, I., Cunha, L., Visconte, L., Oliveira, M., Rubinger, M. "The evaluation of bis(4methylphenylsulfonyldithiocarbimato)zincate(II) (ZNIBU) activity in the vulcanization of NBR compounds and its effect on their mechanical properties". *Chemistry and Chemical Technology*, Lviv, v. 4, n. 3, p. 237-240, 2010.
- Yehia, A. A.; Ismail, M. N.; Hefny, Y. A.; Abdel-Bary, E. M.; Mull, M. A. "Mechano-chemical reclamation of waste rubber powder and its effect on the performance of NR and SBR vulcanizates". *Journal of Elastomers and Plastics*, v. 36, n. 2, p. 109–123, 2004.