



Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Escola Politécnica & Escola de Química  
Programa de Engenharia Ambiental

Rodolpho Augusto Freire Fernandes

**AVALIAÇÃO TÉCNICA, ECONÔMICA E AMBIENTAL DO USO DO ZNIBU  
COMO REGENERADOR DE RESÍDUO DE BORRACHA ATRAVÉS DE MATRIZ  
FOFA (FORÇAS, OPORTUNIDADES, FRAQUEZAS E AMEAÇAS)**

Rio de Janeiro  
2020



UFRJ

Rodolpho Augusto Freire Fernandes

**AVALIAÇÃO TÉCNICA, ECONÔMICA E AMBIENTAL DO USO DO ZNIBU  
COMO REGENERADOR DE RESÍDUO DE BORRACHA ATRAVÉS DE MATRIZ  
FOFA (FORÇAS, OPORTUNIDADES, FRAQUEZAS E AMEAÇAS)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadores: Leila Lea Yuan Visconte, D. Sc.

Ana Lúcia Nazareth da Silva, D. Sc.

Rio de Janeiro

2020

Fernandes, Rodolpho Augusto Freire

Avaliação técnica, econômica e ambiental do uso do ZNIBU como regenerador de resíduo de borracha através de matriz FOFA (Forças, Oportunidades, Fraquezas e Ameaças) / Rodolpho Augusto Freire Fernandes. – 2021

f. : 104

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica e Escola de Química, Programa de Engenharia Ambiental, Rio de Janeiro, 2021.

Orientadores: Leila Lea Yuan Visconte e Ana Lúcia Nazareth da Silva

1. Regeneração de borracha. 2. Revulcanização. 3. Reciclagem. 4. Matriz FOFA. I. Visconte, Leila Lea Yuan e da Silva, Ana Lúcia Nazareth. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola Politécnica e Escola de Química. III. Avaliação técnica, econômica e ambiental do uso do ZNIBU como regenerador de resíduo de borracha através de matriz FOFA (Forças, Oportunidades, Fraquezas e Ameaças).



UFRJ

**AVALIAÇÃO TÉCNICA, ECONÔMICA E AMBIENTAL DO USO DO ZNIBU COMO  
REGENERADOR DE RESÍDUO DE BORRACHA ATRAVÉS DE MATRIZ FOFA (FORÇAS,  
OPORTUNIDADES, FRAQUEZAS E AMEAÇAS)**

Rodolpho Augusto Freire Fernandes

Orientadores: Leila Lea Yuan Visconte, D. Sc.

Ana Lúcia Nazareth da Silva, D. Sc.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada pela Banca:

---

Leila Lea Yuan Visconte, D. Sc., UFRJ

---

Ana Lúcia Nazareth da Silva, D. Sc., UFRJ

---

Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco, D. Sc., UFRJ

---

Sandro Donnini Mancini, D. Sc., UNESP

---

Fernando Jorge Santos de Oliveira, D. Sc., UFRJ

Rio de Janeiro

2020

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho à minha família, amigos e professores sempre presentes em minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente aos meus pais, Atílio e Cleide, por serem a razão da construção dos valores que carrego comigo, me incentivando sempre na busca do conhecimento, pautado no entusiasmo, respeito e dedicação.

As minhas orientadoras Professora Leila e Professora Ana Lúcia, por participarem ativamente na construção desse trabalho, estando sempre disponíveis e dispostas a me ajudar e ensinar. Sem elas não teria sido possível realizar esse trabalho.

A minha amiga Hέλvia, por ser uma líder dedicada na Petrobras, conduzindo a nossa equipe na obtenção de ótimos resultados além de ter me dado total apoio para a realização e conclusão do meu mestrado.

Aos professores do PEA por todo o conhecimento transmitido.

Aos professores Sandra Regina, Sandro Mancini e José Arnaldo por, mesmo após a conclusão do meu curso de graduação, continuarem presentes e dispostos a me apoiar, com carinho e atenção, no meu desenvolvimento acadêmico.

Ao aluno e bolsista de iniciação científica Thiago, por me ajudar nas análises e ensaios no laboratório possibilitando obter resultados essenciais para a realização desse trabalho.

## RESUMO

FERNANDES, Rodolpho Augusto Freire. **AVALIAÇÃO TÉCNICA, ECONÔMICA E AMBIENTAL DO USO DO ZNIBU COMO REGENERADOR DE RESÍDUO DE BORRACHA ATRAVÉS DE MATRIZ FOFA (FORÇAS, OPORTUNIDADES, FRAQUEZAS E AMEAÇAS)**. Rio de Janeiro, 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

O gerenciamento adequado de resíduos, entre eles os de borracha, conduzem à utilização racional de recursos naturais nos processos produtivos e constituem grandes desafios da sociedade moderna na busca pela redução de impactos negativos ao meio ambiente e à saúde humana. As borrachas vulcanizadas são polímeros que possuem ligações cruzadas e apresentam alguma dificuldade para sua reciclagem, comparadas aos plásticos, contudo podem ser recuperadas por processos mecanoquímicos, que conduzem à quebra das ligações tridimensionais sem comprometer a sua cadeia principal. Os compostos elastoméricos também podem ser destinados ao coprocessamento. Este trabalho buscou avaliar através da construção de uma matriz de Forças, Oportunidades, Fraquezas e Ameaças (FOFA) as principais características estratégicas que possibilitariam a utilização do bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tratabutilamônio (ZNIBU) como regenerador de resíduo de borracha por regeneração mecanoquímica. Considerou-se aspectos ambientais, econômicos e técnicos relacionados ao uso do regenerador, através de levantamento de informações na literatura, consultas a especialistas e ensaios reométricos e mecânicos. Estes dois últimos ensaios foram utilizados na avaliação técnica, através de estudo comparativo do desempenho entre ZNIBU e TBBS. Os ensaios indicaram resultados semelhantes para ambos os regeneradores, embora o TBBS tenha apresentado um maior tempo de pré-cura. A matriz FOFA indicou que, embora o ZNIBU apresente potencial de uso, principalmente por oferecer possibilidades de produção de artefatos com menores impactos ambientais e para a saúde, o custo associado pode ser um fator limitante.

Palavras-chave: 1. Regeneração de borracha. 2. Revulcanização. 3. Reciclagem. 4. Matriz FOFA

## ABSTRACT

FERNANDES, Rodolpho Augusto Freire. **Technical, economic and environmental evaluation of ZNIBU as a rubber waste regenerator by SWOT Matrix (Strength, Weakness, Opportunities and Threats)**. Rio de Janeiro, 2021. Dissertation (Master in Environmental Engineering) – Polytechnic School and the School Chemistry, Federal University do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

Rational use of natural resources by the reduction and adequate waste management are two of the main challenges of modern society towards environmental impacts reduction and human healthy. Since vulcanized rubber is a petroleum derivative product, its production must search cleaner processes to reduce byproducts generation. Vulcanized rubber compounds are crosslinked polymers and the presence of these crosslinks in the molecular structure makes recycling by thermal processes harder, demanding more complex approaches that promote the breakage of the tridimensional structures without compromise the main chain structure. Because the difficulties to promote this breakage, the main processes being used nowadays for rubber waste management are waste coprocessing and landfill disposal. This work intended to analyze by means of a Strength, Weakness, Opportunities and Threats matrix (SWOT) the main strategic features to allow the use of ZNIBU as a rubber waste regenerator. The environmental, technical e economics aspects were evaluated by literature search, specialist interview and mechanical and rheometric analyses. Mechanical and rheometric evaluation was carried out by comparing the performances of ZNIBU and TBBS, a commercial regenerator product. These essays have indicated that both regenerators have similar performance in regenerating the waste rubber studied, showing only one difference concerning the longer scorch time when using TBBS. SWOT matrix indicated that, although ZNIBU has potential to be used as a regenerator, mainly because it offers possibilities to produce artifacts with less environmental and healthy impacts, cost can be an important limiting factor.

Keywords: 1. Rubber regenerating. 2. Revulcanization. 3. Recycling. 4. SWOT matrix.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> – Diagnóstico dos setores geradores de resíduos sólidos da cidade do Rio de Janeiro.....	24
<b>Figura 2</b> – Formação de ligações cruzadas através da vulcanização .....	27
<b>Figura 3</b> – Quebra de ligações cruzadas através da ação de dissulfetos.....	36
<b>Figura 4</b> – Estrutura da família das <i>N-nitrosaminas</i> .....	38
<b>Figura 5</b> – Estrutura química do ZNIBU.....	39
<b>Figura 6</b> – Modelo de matriz FOFA. ....	41
<b>Figura 7</b> – Estrutura para a síntese do ácido ditiocarbâmico.....	42
<b>Figura 8</b> – Resíduo de borracha utilizado no estudo. ....	45
<b>Figura 9</b> – Preparação e processamento das mantas de borracha regenerada.....	47
<b>Figura 10</b> – Máquina Universal de Ensaio, EMIC, utilizada para os ensaios mecânicos. ....	50
<b>Figura 11</b> – Metodologia para aplicação da análise através da matriz FOFA. ....	53
<b>Figura 12</b> – Variação percentual da dureza em relação à amostra sem adição de regenerador.....	61
<b>Figura 13</b> – Variação percentual da resistência ao rasgamento em relação à amostra sem adição de regenerador.....	63
<b>Figura 14</b> – Variação percentual da tensão na ruptura em relação à amostra sem adição de regenerador. ....	66
<b>Figura 15</b> – Variação percentual do alongamento na ruptura em relação à amostra sem adição de regenerador.....	66
<b>Figura 16</b> – Síntese do ZNIBU.....	71
<b>Figura 17</b> – Síntese do sal metilfenilsulfonilditiocarbimato de potássio .....	71
<b>Figura 18</b> – Identificação dos atributos estratégicos relacionados ao uso do ZNIBU como regenerador de borracha, através de matriz FOFA. ....	83

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Diferença de energia das ligações químicas existentes na borracha vulcanizada. ....	32
<b>Tabela 2</b> – Comparação do poder calorífico superior de pneus usados com outros produtos utilizados como combustível. Fonte: adaptado de FORREST (2014) e ANP (2019). ....	35
<b>Tabela 3</b> – Concentrações dos reagentes utilizados para regeneração com ZNIBU. ....	47
<b>Tabela 4</b> – Quantidades de ZNIBU e TBBS adotadas para a produção de cada manta regenerada. ....	48
<b>Tabela 5</b> – Perguntas-chave para definição dos atributos da matriz FOFA. ....	54
<b>Tabela 6</b> – Critérios para avaliação das metas obtidas através da matriz FOFA. ....	55
<b>Tabela 7</b> – Tempos de vulcanização ( $t_{90}$ ) e de pré-cura ( $t_{s1}$ ) das amostras de resíduo regenerado com diferentes quantidades de ZNIBU ou TBBS, durante a revulcanização. ....	56
<b>Tabela 8</b> – Propriedades reométricas das amostras regeneradas com diferentes quantidades de ZNIBU ou TBBS. ....	57
<b>Tabela 9</b> – Faixa de variação percentual das propriedades reométricas em relação a amostra sem regenerador. ....	58
<b>Tabela 10</b> – Resultados do ensaio de dureza das amostras regeneradas e revulcanizadas com ZNIBU e TBBS. ....	60
<b>Tabela 11</b> – intervalo da variação da diferença da dureza entre a amostra regenerada e sem adição de regenerador, com 90% de confiabilidade. ....	60
<b>Tabela 12</b> – Resultado do ensaio de resistência ao rasgamento das amostras regeneradas e revulcanizadas com ZNIBU e TBBS. ....	62
<b>Tabela 13</b> - Intervalo da variação da diferença da resistência ao rasgamento entre a amostra regenerada e sem adição de regenerador, com 90% de confiabilidade. ....	62
<b>Tabela 14</b> – Resultados do ensaio de tração das amostras regeneradas e revulcanizadas com ZNIBU e TBBS. ....	64
<b>Tabela 15</b> - Intervalo da variação da diferença da tensão na ruptura entre a amostra regenerada e sem adição de regenerador, com 90% de confiabilidade. ....	65
<b>Tabela 16</b> - Intervalo da variação da diferença de alongamento na ruptura entre a amostra regenerada e sem adição de regenerador, com 90% de confiabilidade. ....	65

<b>Tabela 17</b> – Comparação dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos para as amostras com concentrações ótimas de ZNIBU e TBBS. ....	69
<b>Tabela 18</b> – Custos dos reagentes utilizados para a síntese do ZNIBU. ....	72
<b>Tabela 19</b> – Estimativa de custo para síntese de 1 mol de metilfenilditiocarbimato de potássio. ....	72
<b>Tabela 20</b> – Estimativa de custo para síntese de 1 mol de ZNIBU. ....	73
<b>Tabela 21</b> – Consolidação das respostas às perguntas-chave. ....	76
<b>Tabela 22</b> – Definição dos atributos para composição da matriz FOFA. ....	80
<b>Tabela 23</b> – Identificação das metas estratégicas. ....	84
<b>Tabela 24</b> – Identificação dos critérios associados a cada meta. ....	85
<b>Tabela 25</b> – Número de metas associadas a cada critério. ....	87

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1</b> – Cálculo para a variação percentual dos ensaios reométricos em relação a amostra sem adição de regenerador .....	51
--	----

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<b>AHP</b>	Análise Hierárquica de Processo
<b>ABCP</b>	Associação Brasileira de Cimento Portland
<b>ABRELPE</b>	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
<b>ANP</b>	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
<b>ASTM</b>	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Testes e Materiais)
<b>CCMAD</b>	Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional de Meio Ambiente
<b>DIN</b>	<i>Deutscher Intitut für Normung</i> (Instituto Alemão para Normatização)
<b>FOFA</b>	Forças, Oportunidades, Fraquezas e Ameaças
<b>IMA</b>	Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano
<b>IPEA</b>	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
<b>MMA</b>	Ministério do Meio Ambiente
<b>NDBA</b>	N-Nitrosodibutilamina
<b>NDEA</b>	N-Nitrosodietilamina
<b>NDMA</b>	N-Nitrosodimetilamina
<b>NDPA</b>	2-Nitrodifenilamina
<b>NMEA</b>	N-Nitrosometiletilamina
<b>NMOR</b>	N-Nitrosomorfolina
<b>NPIP</b>	N-Nitrosopiperidina
<b>NPYR</b>	N-Nitrosopirrolidina
<b>phr</b>	<i>per hundred rubber</i> (por cem partes de borracha)
<b>PNRS</b>	Política Nacional dos Resíduos Sólidos
<b>RPM</b>	Rotações por Minuto
<b>SBR</b>	<i>Styrene-butadiene Rubber</i> (Borracha de Estireno e Butadieno)
<b>SEBRAE</b>	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
<b>SMAC</b>	Secretaria Municipal de Meio Ambiente do Rio de Janeiro
<b>SNIS</b>	Sistema Nacional de Informação de Saneamento
<b>SNVS</b>	Sistema Nacional de Vigilância Sanitária
<b>SISNAMA</b>	Sistema Nacional de Meio Ambiente

<b>SWOT</b>	<i>Strength, Weakness, Opportunities and Threats</i> (Forças, Fraquezas, Oportunidades e Ameaças)
<b>TBBS</b>	<i>N-t-butil-2-benzotiazol-sulfenamida</i>
<b>WCED</b>	<i>World Comission on Environment and Development</i> (Comissão Mundial de Meio Ambiente e Desenvolvimento)
<b>ZNIBU</b>	<i>bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutylamônio</i>

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	17
2.	OBJETIVO .....	19
2.1	Objetivo geral .....	19
2.2	Objetivos específicos .....	19
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1	Desenvolvimento sustentável, inovação tecnológica e competitividade.	19
3.2	Resíduos sólidos e reciclagem no Brasil.....	22
3.3	Reciclagem e reuso de resíduos de borrachas vulcanizadas .....	25
3.3.1	Características das borrachas vulcanizadas.....	25
3.3.2	Principais geradores de resíduos de borrachas vulcanizadas .....	27
3.3.3	Tratamentos para os resíduos de borracha vulcanizada .....	29
3.3.4	Desvulcanização química de borracha .....	35
3.3.4.1	Riscos para a saúde e meio ambiente associados à regeneração química da borracha através do uso de aceleradores de regeneração.....	37
3.3.4.2	Uso do ZNIBU como regenerador de borracha.....	39
3.4	A matriz FOFA (Forças, Oportunidades, Fraquezas e Ameaças) como ferramenta para tomadas de decisão .....	39
4.	METODOLOGIA .....	44
4.1	Materiais.....	44
4.2	Metodologia.....	45
4.2.1	Análise técnica do potencial de uso do ZNIBU como regenerador de resíduo de borracha .....	46
4.2.1.1	Ensaio reométrico .....	49
4.2.1.2	Ensaio mecânicos .....	49
4.2.1.3	Tratamento estatístico dos resultados dos ensaios mecânicos e reométricos.....	51

4.2.2	Análise econômica comparativa do uso do ZNIBU como regenerador de resíduo de borracha.....	52
4.2.3	Avaliação da utilização do ZNIBU como regenerador de borracha através do uso de matriz de Forças, Fraquezas, Oportunidades e Ameaças (FOFA)	53
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	55
5.1	Análise técnica comparativa do potencial de regeneração de borracha com uso de ZNIBU e TBBS .....	55
5.1.1	Ensaio reométrico.....	56
5.1.2	Ensaio mecânicos.....	59
5.1.3	Análise técnica comparativa do potencial de regeneração de borracha proveniente de resíduo de sandália com uso de ZNIBU ou TBBS.....	67
5.2	Análise econômica comparativa do uso do ZNIBU como regenerador de resíduo de borracha.....	70
5.3	Avaliação da utilização do ZNIBU como regenerador de borracha através do uso de matriz de Forças, Fraquezas, Oportunidades e Ameaças (FOFA) .....	75
6.	CONCLUSÃO .....	89
6.1	Objetivo geral .....	89
6.2	Objetivos específicos .....	89
	REFERÊNCIAS .....	91

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios com que se defronta a sociedade contemporânea é o equacionamento entre a geração excessiva e a disposição final ambientalmente segura dos resíduos sólidos. A preocupação mundial em relação aos resíduos sólidos tem aumentado ante o crescimento da produção, do gerenciamento inadequado e da falta de áreas de disposição ambientalmente adequada (JACOBI; 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 a gestão dos resíduos sólidos, foi promulgada em 2 de agosto de 2010 a Política Nacional dos Resíduos Sólidos, que possui como um de seus objetivos a “não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos” (BRASIL, 2010).

Os materiais poliméricos provocam relevante preocupação com relação ao seu descarte devido à sua difícil degradação. Materiais poliméricos termorrígidos apresentam ainda outras dificuldades com relação ao seu reprocessamento devido à presença de ligações cruzadas de forma que, diferentemente dos polímeros termoplásticos, não permitem que o reprocessamento seja realizado apenas por aquecimento (ADHIKARI et al., 2000 e YEHIA et al., 2004).

Devido à dificuldade de seu reprocessamento, uma vez que são materiais reticulados, resíduos de borrachas vulcanizadas costumam ser destinados para coprocessamento ou utilizados como carga em outros processos. Para viabilizar o reprocessamento de borrachas vulcanizadas, é necessário que o material seja submetido a um processo de regeneração, que realize a quebra de ligações cruzadas, convertendo o resíduo de borracha em um polímero termoplástico reprocessável e revulcanizável (ADHIKARI et al., 2000).

A regeneração de borracha ocorre através de processos mecânicos, térmicos e químicos que buscam viabilizar a quebra seletiva das ligações C-S e S-S

responsáveis pelas ligações cruzadas, sem comprometer as ligações do polímero formador da borracha (PACHECO et al., 2012; PACHECO et al., 2007 *apud* DE HARO MORENO, 2016 e MARK; ERMAN, 2005).

Alguns dos reagentes utilizados no processo de regeneração são também usados como agentes de aceleração de vulcanização, sendo as condições de temperatura e pressão que direcionarão para a regeneração ou vulcanização. Condições mais severas tornam esse reagente um acelerador de vulcanização e condições mais brandas possibilitam o seu uso como um agente regenerador (OLIVEIRA et al., 2010).

O processamento e uso de borrachas vulcanizadas podem apresentar riscos para a saúde por causa do potencial perigo de formação de nitrosaminas proveniente do uso de certos tipos de aceleradores de vulcanização. Essas substâncias são conhecidas pelo seu potencial carcinogênico e podem ser liberadas tanto durante a produção quanto durante a utilização do artefato (PARIN SHETH, 2013).

O estudo de aceleradores e regeneradores que não geram nitrosaminas, ou seja não formam subprodutos cancerígenos, é atrativo. Uma dessas substâncias é o bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutyl amônio, conhecido como ZNIBU, alvo de estudo e trabalhos realizados por MARIANO et al. (2007), OLIVEIRA et al. (2010), MARIANO et al. (2008), SANTOS et al. (2011) e DE HARO MORENO (2016), sendo neste último trabalho verificada a sua possível utilização como regenerador de borracha.

Novas tecnologias, voltadas para a geração de produtos mais sustentáveis tornaram-se um fator de diferenciação entre as empresas, atuando ativamente no processo concorrencial (MAY, 2010). Dessa forma, embora existam substâncias já conhecidas para a regeneração de borracha, possibilitando a adoção de novas tecnologias que reduzem a geração de resíduos e o consumo de recursos naturais, o seu uso ainda apresenta preocupação devido à geração de subprodutos perigosos para trabalhadores e consumidores, motivando o estudo de novos aceleradores e regeneradores que não gerem substâncias cancerígenas (MENDES, 2011).

O presente trabalho procurou verificar a utilização do ZNIBU como uma possibilidade de regenerador de resíduo de borrachas pós-consumo, buscando-se avaliar de forma preliminar suas características técnicas, ambientais e econômicas através de uma matriz de Forças, Fraquezas, Oportunidades e Ameaças.

## **2. OBJETIVO**

### **2.1 Objetivo geral**

Identificar pontos estratégicos importantes nas áreas técnica, ambiental e econômica associados ao uso do ZNIBU como regenerador de resíduo de borracha.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Avaliar, a partir da metodologia FOFA, as características associadas à adoção do ZNIBU como nova tecnologia de regeneração de borracha, de forma a subsidiar estrategicamente tomadas de decisão em relação a sua utilização;
- Avaliar comparativamente as propriedades reométricas e mecânicas de um resíduo de borracha proveniente da fabricação de sandálias, regenerado com ZNIBU e com um agente regenerador já utilizado comercialmente, subsidiando a dimensão técnica da análise;
- Verificar os ganhos ambientais associados ao desenvolvimento de novas tecnologias de regeneração de borracha que não emitam subprodutos cancerígenos;
- Analisar a metodologia FOFA como ferramenta para identificação de pontos estratégicos para a adoção de novas tecnologias.

## **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1 Desenvolvimento sustentável, inovação tecnológica e competitividade**

Desenvolvimento sustentável, de acordo com a sua primeira definição oficial significa “atender as necessidades atuais sem comprometer a capacidade de atendimento às necessidades futuras”<sup>1</sup> (WCED, 1987).

Essa definição foi apresentada na Comissão Mundial para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (CMMAD), em um processo preparatório para a Conferência das

---

<sup>1</sup> O texto original, em inglês, apresenta a seguinte definição: “*Sustainable development seeks to meet the needs and aspirations of the present without compromising the ability to meet those of the future*” (WORLD COMMISSION ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT, 1987).

Nações Unidas (Rio 92), onde foi elaborado um relatório conhecido como “*Our common future*” (BARBOSA, 2008). Esse conceito surgiu em um contexto de discussões e questionamentos sobre o modelo de crescimento econômico adotado, onde fóruns como o Clube de Roma vinham adotando um discurso de crescimento zero frente ao colapso ambiental previsto na época (MAY, 2010).

Embora essa definição de desenvolvimento sustentável apresente um conceito genérico por não abordar questões importantes para uma definição mais específica como, por exemplo, quais seriam as necessidades a serem atendidas, este foi um conceito conciliador no qual se reconhece a necessidade de um desenvolvimento econômico, levando em consideração a existência de limites ambientais e a necessidade de preservação dos recursos naturais para a manutenção do desenvolvimento e eliminação da pobreza (MAY, 2010).

O conceito de desenvolvimento sustentável também apresenta uma crítica ao pensamento econômico neoclássico, no qual se entendia que à medida que os recursos naturais fossem exauridos, o progresso técnico permitiria que eles fossem perfeitamente substituídos, de forma que o capital natural poderia ser plenamente substituído pelo capital econômico e trabalho. Dessa maneira, o desenvolvimento sustentável apresenta uma maior afinidade com a teoria da economia ecológica na qual a macroeconomia encontra-se inserida em um sistema mais amplo, finito, de forma que os fatores de produção e os recursos naturais são complementares e o crescimento será limitado pelo componente que for mais escasso (MAY, 2010).

Visto que o desenvolvimento sustentável apresenta grande relação com a preservação dos recursos naturais, é importante o entendimento de que os recursos naturais podem ser classificados em dois grupos: recursos naturais renováveis e não renováveis.

O principal critério para a classificação de um recurso em renovável ou não renovável está associado ao espaço temporal para sua recomposição com relação ao tempo humano. A água, por exemplo, é considerada um recurso natural renovável visto o curto espaço de tempo para sua renovação, já o petróleo é considerado um recurso não renovável pois sua geração ocorre em ordem de grandeza de tempo geológico (MAY, 2010).

A classificação de um recurso em renovável e não renovável apresenta uma linha tênue de definição, pois recursos naturais renováveis podem se exaurir, como em casos de uso de água em taxas maiores que sua reposição e processos como

reciclagem e reuso podem prolongar o tempo de vida de recursos não renováveis (MAY, 2010).

A inserção do desenvolvimento sustentável nas discussões de desenvolvimento econômico forçou as empresas a adotar uma nova postura, de forma a administrar os conflitos sociais gerados pelo uso dos recursos naturais. Dessa maneira, o desenvolvimento tecnológico na direção de um padrão de produção menos agressivo ao meio ambiente passou a ser visto como uma forma de parcialmente solucionar as restrições impostas pela escassez dos recursos naturais. Embora exista uma certa dificuldade em associar crescimento industrial com preservação ambiental, esta passou a ser vista como um fator de diferenciação entre as empresas, caracterizando-se como uma oportunidade de negócio (MAY, 2010).

O uso mais racional dos recursos naturais, propiciado pelo desenvolvimento de tecnologias que otimizem o uso de recursos pode então ser visto como uma oportunidade de negócio. A geração de resíduos nos processos produtivos está geralmente associada a desperdícios que, caso sejam evitados, reduz o custo de produção e tornam o produto mais barato, visto que o preço associado ao desperdício também estaria incorporado ao produto final. Com a redução do custo pode-se então obter uma vantagem competitiva no mercado. Cabe destacar que, mesmo que o processo produtivo com redução de desperdícios leve a um produto mais caro, este ainda pode obter uma vantagem competitiva frente a outros produtos semelhantes, caso apresente melhor qualidade (MAY, 2010).

Dessa maneira, MAY (2010) aponta que o desenvolvimento de novas tecnologias, que sejam mais amigáveis ao meio ambiente, podem apresentar vantagens competitivas para as empresas em dois caminhos: redução de preços ou melhoria de qualidade (no qual os consumidores estariam dispostos a pagar pela diferença do valor). Vale destacar que países mais desenvolvidos apresentam uma maior tendência a optar produtos mais sustentáveis, mesmo que a um preço maior, enquanto países em desenvolvimento, devido à escassez de recursos financeiros, tendem a optar por produtos mais baratos, mesmo que estes apresentem maiores pressões para o meio ambiente.

Com relação à indústria brasileira, BARCELLOS et al. (2009) realizaram um estudo no qual foi possível verificar que as empresas multinacionais tenderam a apresentar maiores investimentos relativos em custos de proteção ambiental, possivelmente devido a pressões impostas pelo comércio internacional e pelo receio

de dano a imagem e reputação das empresas. Empresas do ramo de calçados apresentaram entre 1997 e 2002 uma redução nos investimentos associados a equipamentos de controle ambiental, indo no sentido contrário de empresas com maiores atividades internacionais. Dessa maneira, a adoção de tecnologias mais limpas no setor de calçados apresenta-se como uma oportunidade de negócio, na qual pode-se obter vantagem competitiva por apresentar uma maior preocupação com a proteção ambiental, se diferenciando das demais empresas do ramo.

### **3.2 Resíduos sólidos e reciclagem no Brasil**

A Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) define resíduos sólidos como: “material, substâncias, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviáveis o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível” (Brasil, 2010). Dentre os resíduos sólidos, define-se também o conceito de rejeito como os “resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada” (BRASIL, 2010).

A PNRS possui como um de seus objetivos a não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamentos dos resíduos sólidos, bem como a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos, nessa ordem de prioridade (BRASIL, 2010).

Cabe destacar a diferença entre a reciclagem e reutilização na qual, conforme a Política Nacional dos Resíduos Sólidos, reciclagem pode ser definida como o “processo de transformação dos resíduos sólidos que envolve alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas a transformação em insumos ou novos produtos”, enquanto a reutilização trata-se do “processo de aproveitamento dos resíduos sólidos sem sua transformação biológica, física ou físico-química” (BRASIL, 2010).

Importante verificar a existência de alguns tipos de resíduos que não podem ser direcionados para tratamento pelo serviço público, sendo sua disposição de responsabilidade do seu gerador. Dentro desse grupo, encontram-se os resíduos sólidos industriais e os resíduos gerados por empresas de construção civil. Nesse caso, os resíduos devem ser tratados conforme Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos (PGRS) específico gerado pela unidade geradora e aprovado pelo órgão ambiental competente. O fato de tornar a unidade geradora de resíduo responsável pela sua destinação, torna atrativa a busca por redução dos custos associados, viabilizando a otimização de processos e a busca pela redução da geração dos resíduos, que inclusive deve ser uma meta do Plano de Gerenciamento de Resíduos.

A Figura 1 apresenta um diagnóstico dos geradores de resíduo, na cidade do Rio de Janeiro, no ano de 2015, segregado por setores de geração, indicando que os três maiores geradores são o setor de construção civil, o domiciliar e público e o industrial, com ampla participação dos resíduos sólidos da construção civil e urbanos na massa total de volume gerado - 89,2% (SMAC, 2015).

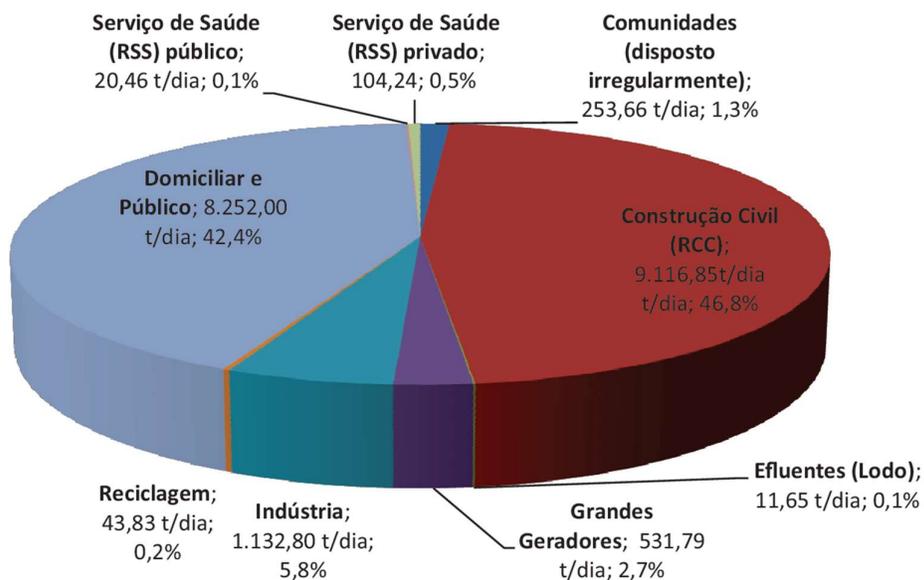
Os dados apresentados na Figura 1 indicam a ampla participação dos Grupos Domiciliar e Público e Construção Civil, seguido pela Indústria e Grandes Geradores, que corresponderiam aos geradores de resíduos industriais.

TENÓRIO E ESPINOSA (2011) apud TEIXEIRA (2013) também indicam uma elevada participação do setor industrial na geração de resíduos sólidos, mostrando que em regiões mais industrializadas, a geração de resíduos sólidos industriais pode variar entre 65% e 75%, do total do resíduo gerado. Dessa forma, embora o valor obtido por SMAC (2015) na participação do setor industrial na geração de resíduos industriais na cidade do Rio de Janeiro seja bem inferior ao valor citado por TENÓRIO E ESPINOSA (2011) apud TEIXEIRA (2013), ambos corroboram com a relevância da participação do setor industrial.

Os resíduos provenientes da construção civil são compostos de resíduos provenientes de obras, demolições e reformas, sendo compostos de um alto percentual de materiais que devem ser moídos e utilizados como agregados ou recicláveis (MANCINI, 2020). Os resíduos sólidos urbanos apresentam uma composição mais heterogênea que os resíduos de construção civil, apresentando como maior item de sua composição a matéria orgânica putrescível, porém com um

elevado percentual de materiais potencialmente recicláveis, em torno de 30% (SNIS, 2019).

Do total de resíduos sólidos urbanos gerados, um diagnóstico elaborado pelo SNIS (2019) apresentou que apenas 7,3% dos resíduos sólidos potencialmente recicláveis são coletados e efetivamente destinados para tratamento adequado, de forma que o restante é encaminhado para disposição em aterros sanitários, aterros controlados ou lixões.



**Figura 1** – Diagnóstico dos setores geradores de resíduos sólidos da cidade do Rio de Janeiro. Fonte: SMAC (2015).

SNIS (2019) também apresentou uma estimativa de participação dos diferentes materiais coletados para reciclagem, em massa, indicando que os principais materiais coletados para reciclagem são: papel e papelão (42%), plásticos (22,6%), metais (13,1%), vidros (12,2%), restando um grupo classificado como outros com uma participação de 10% do total de resíduos coletados para reciclagem.

O Brasil apresenta um grande problema com relação à destinação correta dos resíduos sólidos urbanos. O Panorama dos Resíduos Sólidos de 2018 indicou que apenas 59,5% dos resíduos sólidos urbanos destinados para aterros são efetivamente encaminhados para aterros sanitários, sendo que o restante é encaminhado para aterros controlados (23%) ou lixões (17,5%), elevando o risco de poluição devido à sua disposição inadequada (ABRELPE, 2019).

Os resíduos sólidos industriais constituem uma parte importante da questão do gerenciamento de resíduos tanto pela quantidade de geração quanto pelas suas características, que podem representar um elevado fator de risco de contaminação ambiental devido às altas variedades de substâncias geradas, em conjunto com carência de instalações e locais inadequados para o tratamento e destino final (ZIGLIO, 2005).

Embora a PNRS tenha a previsão da elaboração de um Plano Nacional dos Resíduos Sólidos, de forma a viabilizar a adoção de metas de redução, as informações relativas à geração de resíduos sólidos industriais são incipientes, assim como informações sobre resíduos em geral. Na consolidação do Plano Nacional dos Resíduos Sólidos de 2012, ainda em aprovação, IPEA (2012) e MMA (2012) indicaram a impossibilidade de consolidar informações com abrangência nacional sobre a geração de resíduos industriais, informando que, mesmo com o estabelecimento da necessidade de elaboração de inventários estaduais, conforme resolução CONAMA 313/2012, diversos inventários não haviam sido elaborados e que, mesmo quando disponíveis, muitos estavam desatualizados e sem padronização de informações.

TEIXEIRA (2013) indica a existência de dificuldades na obtenção de informações públicas sobre a geração de resíduos industriais, tanto pela possibilidade dessas informações revelarem o potencial poluidor das indústrias, quanto por indicar possíveis ineficiências em seus processos devido à quantidade de materiais descartados.

Considerando a alta porcentagem de resíduos potencialmente recicláveis que poderiam ser recuperados e a elevada disposição de resíduos de maneira inadequada, pode-se verificar que o Brasil ainda apresenta uma deficiência com relação ao gerenciamento adequado de seus resíduos sólidos, apresentando oportunidades e necessidades de estudos que subsidiem melhores práticas com relação à gestão e ao tratamento adequado deles.

### **3.3 Reciclagem e reuso de resíduos de borrachas vulcanizadas**

#### **3.3.1 Características das borrachas vulcanizadas**

As borrachas vulcanizadas são materiais termorrígidos que fazem parte de um tipo de polímero classificado como elastômero. Elastômeros são materiais poliméricos que, mesmo quando submetidos a uma carga de estiramento diversas vezes, retornam ao seu comprimento inicial após cessar o esforço (LIMA, 2006).

Os elastômeros podem ainda ser classificados como termorrígidos e termoplásticos. Termoplásticos são materiais compostos por longas cadeias poliméricas lineares ou ramificadas que, quando aquecidos, permitem o seu reamolecimento, de forma a viabilizar novos processos de moldagem apenas sob a ação do calor (LIMA, 2006).

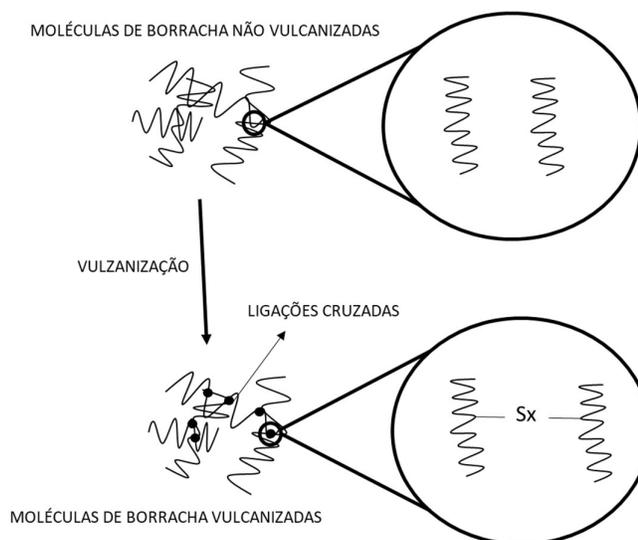
Os elastômeros termorrígidos são materiais compostos por cadeias poliméricas ligadas entre si através de ligações cruzadas químicas, que dificultam o seu reprocessamento após a efetivação dessas ligações (LIMA, 2006). As borrachas vulcanizadas são materiais sintetizados a partir de polímeros (naturais ou sintéticos) que são submetidos a uma reação, chamada em geral de vulcanização, gerando ligações tridimensionais entre as moléculas, chamadas de ligações cruzadas, aumentando a resistência à tração do produto sintetizado. Originalmente, o processo de vulcanização se referia à formação de ligações cruzadas através do uso de enxofre em sua forma elementar. Esse processo hoje também é realizado através do uso de compostos doadores de enxofre e até através do uso de reagentes sem enxofre, como óxidos metálicos e peróxidos (MOK e ENG, 2018).

MARK e ERMAN (2005) definem o processo de vulcanização como um “processo que aumenta a resistência a tração de um material e reduz o potencial de deformação permanente após a remoção da força de tração, a partir da formação de ligações cruzadas”. A Figura 2 apresenta um modelo de polímeros submetidos a um processo de vulcanização.

Por se tratarem de longas cadeias poliméricas, mesmo após o processo de vulcanização, as borrachas vulcanizadas ainda apresentam partes de suas moléculas livres de ligações, fazendo com que a sua transição vítrea fique abaixo da temperatura ambiente, proporcionando para a borracha excelente flexibilidade, alta elasticidade e ótima absorção de energia (FORREST, 2014).

Algumas borrachas vulcanizadas podem gerar materiais que apresentam alta durabilidade e resistência a ambientes agressivos (com presença de altas temperaturas, pressões etc.). Embora essas características sejam altamente desejáveis, do ponto de vista de uso dos materiais, elas apresentam problemas

quanto à sua disposição e tratamento como resíduos, justamente por apresentarem baixo potencial de degradação. Essa é uma característica associada tanto a materiais poliméricos termoplásticos quanto termorrígidos, entretanto, devido à presença das ligações cruzadas, a reciclagem de borracha vulcanizada apenas através de aquecimento, para um novo processamento, não é possível, dificultando o tratamento de seus resíduos (FORREST, 2014).



**Figura 2** – Formação de ligações cruzadas através da vulcanização. Adaptado de MARK e ERMAN (2005).

### **3.3.2 Principais geradores de resíduos de borrachas vulcanizadas**

Os resíduos de borracha são pouco encontrados nos resíduos sólidos urbanos, conforme pode ser verificado em alguns estudos de avaliação de composição de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários. MANTOVANI (2013), por exemplo, avaliou 14 estudos no qual foram realizadas análises gravimétricas de resíduos sólidos urbanos em diferentes cidades, identificando que a borracha era explicitada em apenas 7 deles, nos demais estudos, os resíduos de borracha eram apresentados consolidados em uma categoria chamada de “outros”. Ainda no mesmo estudo, MANTOVANI (2013) verificou que apenas 0,1% do resíduo urbano gerado pela cidade de Sorocaba era de borracha. Em estudo semelhante, realizado no aterro de Nova Iguaçu, SOARES (2011) verificou que apenas 0,9% da massa de

amostras de resíduos provenientes de resíduos sólidos urbanos, correspondiam a resíduos de borracha. REZENDE et al. (2013) realizou um estudo coletando resíduos diretamente nas residências da cidade de Jaú (SP), chegando a um valor de 0,3% de borracha no total de resíduos coletados.

As propriedades inerentes dos artefatos de borracha pode ser uma explicação de sua baixa incidência em resíduos sólidos urbanos, justamente por se tratar de um material com alta durabilidade. Dessa forma, espera-se que a principal geração dos resíduos de borracha seja proveniente do setor industrial.

GLOBAL RUBBER MARKETS (2013) *apud* DIAS et al. (2019) apresentou um relatório no qual estimou-se que 68% da utilização de borrachas sintéticas seja para a produção de pneus, seguido de 17% para outros produtos do setor automotivo, 5% para a indústria de calçados, restando 10% da produção de borracha sendo destinada para outros usos.

Visto as dificuldades na obtenção de informações referente à geração de resíduos industriais, conforme citado no capítulo 3.1, uma extrapolação simples, adotando-se o número de pneus inservíveis coletados, conforme o Panorama dos Resíduos Sólidos 2018-2019 (ABRELPE, 2019), fornece uma ideia de ordem de grandeza de potencial de geração de resíduos de borracha no valor de 650.000 t/ano (considerando que em 2017 foram coletados 458.000 toneladas de pneus inservíveis e que 68% da utilização de borracha é destinada para a produção de pneus). Embora numericamente essa estimativa preliminar indique um valor muito mais baixo do que a quantidade de resíduos sólidos urbanos gerados no Brasil (79.000.000 t em 2018 (ABRELPE, 2019)), o fato da sua difícil degradação, associada à necessidade de uso racional de recursos ambientais não renováveis, justifica medidas de coleta e tratamento adequadas para esses resíduos (DIAS et al., 2019).

Embora a principal fonte de consumo e conseqüentemente de geração de resíduos de borracha sejam as indústrias de pneumáticos, o Brasil conta com regulamentações específicas para seu tratamento, conforme pode ser verificado na resolução CONAMA nº 416 de 30 de setembro de 2009, citando que “pneus dispostos inadequadamente constituem passivo ambiental, que podem resultar em sério risco ao meio ambiente e à saúde pública” (CONAMA, 2009). ABRELPE (2019) também indica uma preocupação com a questão de geração de pneus em seu Panorama de Resíduos Sólidos, no qual é apresentado um capítulo específico para

este tipo de resíduo. NUNES (2015) apud DIAS et al. (2019) indica que 90% dos pneus são recuperados, sendo mais um indicativo de que, embora os pneus sejam os maiores geradores de resíduos de borracha, já existem ações para reduzir os impactos ambientais associados.

Sendo assim, o restante dos setores utilizadores de borracha demanda medidas adequadas para o tratamento de seus resíduos, considerando ainda que a manufatura de artigos de borracha pode gerar uma elevada quantidade de refugos da produção. FORREST (2014) apresenta estimativas de geração de resíduos de borracha para diversos tipos de processos, sendo da ordem de 30% a 50% para processos de moldagem por injeção, 20% a 40% para processos de estamparia e 2% a 5% para processos de extrusão. PAULA *et al.* (2013) verificou uma geração de 10% de refugos em uma indústria de fabricação de sola de calçados.

Com relação ao setor calçadista, o Brasil é um dos maiores produtores no mundo, sendo o principal produtor no continente americano, com cerca de 80% de sua produção direcionada para consumo interno (GUIDOLIN et al. 2010). A principal indústria do setor de calçados é a de fabricação de chinelos de plástico e borracha, correspondendo a cerca de 50% da fabricação de calçados no país (SEBRAE, 2014).

Considerando a relevância da indústria de calçados para o país, torna-se importante buscar processos de tratamento adequados para os resíduos de borracha, tanto para os provenientes dos refugos no processo de fabricação, que pode chegar a valores próximos de 20% do material utilizado NUNES (2015) apud DIAS et al. (2019), quanto para os resíduos descartados, possibilitando um atratividade para a sua reciclagem de forma a evitar o seu descarte no meio ambiente bem como reduzir o consumo de matérias-primas não renováveis.

### **3.3.3 Tratamentos para os resíduos de borracha vulcanizada**

Embora o envio dos resíduos de borracha para aterros sanitários seja uma destinação possível, esta deve ser a última alternativa, de forma que, conforme a Política Nacional dos Resíduos Sólidos, a prioridade deve ser a reutilização, reciclagem, compostagem, recuperação ou reaproveitamento energético, sendo a destinação para aterros o tratamento dado apenas para rejeitos, que são definidos

como: “resíduos sólidos que não apresentam outra alternativa tecnológica e economicamente viável de tratamento, exceto a disposição final” (MMA, 2012).

Em um estudo realizado por TEIXEIRA (2013) no qual foi verificada a gestão dos resíduos de borracha do setor de calçados no estado do Rio Grande do Sul, concluiu-se que existe uma massa considerável de resíduos de borracha que, embora pudessem ter outros tipos de tratamento, são destinados para aterros sanitários, principalmente por conta do baixo custo de destinação. Na época, o valor encontrado para destinação em aterros foi da ordem de R\$100,00/m<sup>3</sup> de resíduo, que corresponderia a 700kg de borracha. Vale destacar que tratamentos alternativos para resíduos, mesmo que envolvam um custo inicial para sua implementação, pode se tornar atrativo economicamente para a empresa, conforme indicado por PAULA (2013), no qual foi verificado um custo evitado da ordem 10% na produção de solados de borracha de uma empresa de grande porte em São Paulo devido à implementação de reciclagem dos resíduos gerados, através de um processo mecânico, para incorporação no processo de fabricação junto à borracha virgem.

FORREST (2014) apresenta uma divisão das técnicas disponíveis para reciclagem de borracha e polímeros em geral, em 4 grandes categorias:

1. *Primária*: a técnica utilizada possibilita a obtenção de um produto com as propriedades comparáveis ao produto que deu origem ao resíduo, sendo aplicável para resíduos industriais;
2. *Secundária*: a técnica de reciclagem adotada gera um produto destinado para diferentes usos, nos quais não há necessidade de se obter as propriedades semelhantes ao produto que deu origem ao resíduo, sendo aplicável para resíduos pós-consumo;
3. *Terciária*: a técnica adotada quebra o resíduo em moléculas menores, possibilitando a obtenção de novos produtos através de rotas que façam uma nova reação entre elas;
4. *Quaternária*: a técnica utilizada busca recuperar a energia presente nas ligações moleculares do resíduo.

A maioria das técnicas exploradas comercialmente na atualidade podem ser enquadradas nos grupos secundários e quaternários. Como exemplos, o reuso de borracha através da sua moagem e incorporação em novas composições assim

como técnicas de reciclagem através da desvulcanização, de forma a viabilizar o reprocessamento do resíduo de borracha em novos produtos com propriedades diferentes do artefato inicial, podem ser enquadrados na categoria 2. A destinação para coprocessamento, buscando a recuperação da energia contida nas ligações moleculares da borracha, através da incineração, pode ser enquadrada na categoria 4 (FORREST, 2014).

Com relação à borracha, o maior desafio para sua reciclagem é criar um processo que leve a um material com propriedades mecânicas que atendam aos critérios técnicos necessários, sendo economicamente viável e que não necessite de adição de novas matérias-primas (FORREST, 2014).

Como forma a viabilizar uma melhor destinação para os resíduos de borracha, existem diversos estudos, buscando uma tratativa através de uma das quatro possibilidades citadas, através de diversos processos. Nem todos os processos estudados até o momento são comercialmente disponíveis, porém essa é uma área com grande crescimento de estudos, principalmente por conta da necessidade de evitar a disposição desses resíduos no meio ambiente.

As técnicas estudadas para reciclagem ou reuso de borracha podem ser divididas em: desvulcanização, moagem, pirólise, degradação e incineração (FORREST, 2014).

### *Desvulcanização*

A desvulcanização é uma técnica de reciclagem que consiste na quebra das ligações cruzadas químicas, viabilizando um novo reprocessamento do resíduo de borracha, possibilitando a realização de sua revulcanização.

A quebra das ligações cruzadas presentes na borracha é possibilitada por conta da diferença de três propriedades químicas existentes nas moléculas formadoras da borracha e nas ligações cruzadas, sendo elas: energia das ligações, resistência ao cisalhamento e reatividade. Além da diferença dessas propriedades, pode-se incluir também a existência de viabilidade de degradação biológica, devido a presença do enxofre nas ligações cruzadas (FORREST, 2014).

A Tabela 1 apresenta a diferença da energia necessária para que ocorra a quebra de ligações C-C, S-C e S-S, indicando que, pelo fato das ligações S-S e S-C necessitarem de menor energia para que seja feita sua quebra, o aquecimento

controlado do resíduo tende a fazer com que a quebra das ligações cruzadas ocorra antes das ligações da cadeia principal da borracha, entretanto, deve-se ter em mente que existe uma grande dificuldade no controle do fornecimento dessa energia, o que dificulta o processo.

Além das diferenças de energia de ligações entre as moléculas, elas também apresentam variabilidade em suas constantes elásticas, de forma que ligações do tipo S-S apresentam uma constante elástica muito inferior as ligações C-C, enquanto as ligações do tipo C-S apresentam um valor intermediário. Devido a apresentar uma menor constante elástica, as ligações do tipo S-S e S-C tendem a ser mais rígidas, sendo menos resistentes ao cisalhamento (FORREST, 2014).

**Tabela 1** – Diferença de energia das ligações químicas existentes na borracha vulcanizada. Fonte: FINAZZI, et al. (2011) *apud* FORREST (2014).

<b>Tipo de ligação</b>	<b>Energia de ligação (kJ/mol)</b>
S-S	270
C-S	310
C-C	370

Baseados nessas diferenças de propriedades, existem estudos que utilizam diversas técnicas que buscam a viabilidade de se obter uma adequada desvulcanização. Para que esse processo seja considerado eficiente, ele deve promover a quebra de aproximadamente 80% das ligações cruzadas existentes no resíduo (FORREST, 2014).

FORREST (2014) divide as técnicas de desvulcanização nos seguintes mecanismos, destacando que elas podem ser utilizadas em conjunto, para favorecer uma maior eficiência do processo:

- Desvulcanização térmica: baseada no princípio da diferença de energia necessária para realizar a quebra das ligações cruzadas e das ligações poliméricas;
- Desvulcanização mecânica: baseada no princípio da diferença da resistência ao cisalhamento das ligações, podendo ser combinada com aquecimento;

- Desvulcanização térmica na presença de agentes químicos: baseada na combinação da desvulcanização térmica com a adição de agentes químicos que favoreçam a quebra seletiva das ligações cruzadas ou impeçam a formação de novas ligações cruzadas durante o processo;
- Desvulcanização mecânica na presença de agentes químicos: baseada na combinação da desvulcanização mecânica com a adição de agentes químicos que favoreçam a quebra seletiva das ligações cruzadas ou impeçam a formação de novas ligações cruzadas durante o processo, podendo também ser combinada com a adição de calor;
- Desvulcanização por ultrassom: baseada no princípio da quebra das ligações cruzadas por ultrassom;
- Desvulcanização por microondas: baseada no princípio da quebra das ligações cruzadas pela energia gerada por microondas;
- Desvulcanização microbiológica: baseada na quebra de ligações cruzadas devido a presença de bactérias quimiossintetizantes.

Cabe destacar ainda a existência de outros processos de reciclagem dos artefatos de borracha, apresentados a seguir.

### *Moagem*

A moagem consiste na redução do tamanho das partículas em porções menores, de forma a viabilizar o seu reuso em diferentes processos e produtos, podendo ser feita com auxílio de hidrojateamento ou até congelamento. A principal destinação para o material gerado é na construção civil ou como carga para ser sinterizada no processamento de novos artefatos, podendo ser inclusive reincorporada no processo de produção do material que gerou o resíduo (FORREST, 2014).

O processo de moagem pode ser precedido de uma segregação, e quanto mais puro por o material obtido, maior será o seu valor de venda FORREST (2014).

### *Pirólise*

A pirólise consiste na quebra de ligações por calor, levando a formação de 3 fases: gasosa (10% a 30%), formada principalmente com CO<sub>2</sub>, CO e frações leves de hidrocarbonetos; oleosa (38% a 55%), possuindo alto conteúdo de hidrocarbonetos aromáticos, alcanos, alcenos, cetonas e aldeídos; e sólida (33% a 55%), formada por carbono e compostos inorgânicos (FORREST, 2014).

FORREST (2014) indica que o gás gerado no processo de pirólise pode ser utilizado como fonte de energia para a queima do resíduo.

A fração oleosa pode ser utilizada na produção de negro de fumo ou até como combustível ou matéria-prima para a indústria química, conforme indicado por LAGO et al. (2017) que verificou em seu estudo que a adição do resíduo oleoso gerado na pirólise, em baixas quantidades, não alterou as características do diesel nos padrões adotados no Brasil.

LAGO et al. (2017) também apresenta alguns usos para a fração sólida do material proveniente da pirólise, como carga para formulação de novas borrachas e uso do carvão na siderurgia ou combustível.

### *Degradação*

A despolimerização é um processo semelhante a pirólise, tendo como principal objetivo a redução das cadeias poliméricas em frações de menor peso molecular. (FORREST, 2014).

### *Recuperação de energia por incineração*

A recuperação da energia contida nas ligações químicas presentes nos resíduos de borracha consiste em um processo iniciado a altas temperaturas, levando a uma reação altamente exotérmica. FORREST (2014) apresenta que o poder calorífico de pneus usados chega até a ordem de 32000kJ/kg. A energia obtida pode ser utilizada como fonte de calor para outros processos ou para geração de energia elétrica.

FORREST (2014) indica que uma instalação com capacidade para incinerar 170.000t/ano de pneus possui a capacidade de gerar energia elétrica na potência de 20MW, se assemelhando a potência de Pequenas Centrais Hidrelétrica (PCH) que,

conforme resolução normativa ANEEL nº 875, devem gerar entre 5MW e 50MW de potência (ANEEL, 2020).

A Tabela 2 apresenta uma comparação entre o poder calorífico de pneus usados, comparado com outros produtos utilizados como combustível, indicando o seu alto potencial de geração de energia.

A recuperação de energia apresenta-se hoje como uma das formas mais atrativas para destinação de pneus inservíveis, conforme relatório da Associação Brasileira de Cimento Portland. Para suprir a demanda dos fornos para produção de clínquer, utiliza-se cerca de 10% de combustíveis fósseis alternativos no qual, 60% são provenientes de pneus inservíveis, fornecendo energia através do seu coprocessamento (ABCP, 2019).

**Tabela 2** – Comparação do poder calorífico superior de pneus usados com outros produtos utilizados como combustível. Fonte: adaptado de FORREST (2014) e ANP (2019).

<b>Produto</b>	<b>Poder calorífico (kJ/Kg)</b>
Pneus usados	32.000
Gás natural úmido	41.547
Etanol hidratado	26.359
Gasolina C	39.329
GLP	46.442
Óleo diesel	42.258
Óleo combustível	40.124

### **3.3.4 Desvulcanização química de borracha**

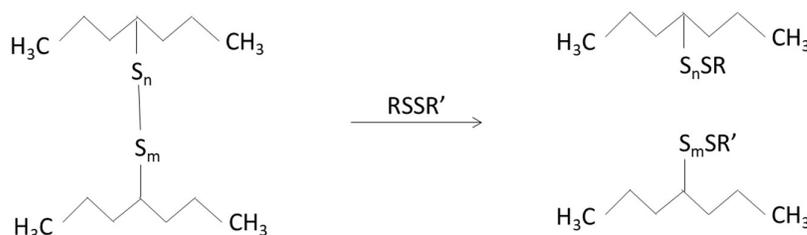
A desvulcanização química da borracha, em conjunto com processos termo-mecânicos, é o processo de quebra de ligações com enxofre através da quebra de ligações com uso de agentes químicos em conjunto com processos termo-mecânicos, sendo considerada uma alternativa mais favorável para a obtenção de uma borracha de melhor qualidade do que processos puramente termo-mecânicos, pois estes, devido a impossibilidade de clivar as ligações cruzadas de modo seletivo, podem causar quebra excessiva de ligações da cadeia principal do polímero, levando a sua degradação (PACHECO et al., 2007).

Embora a desvulcanização química possibilite a obtenção de quebras seletivas de ligações, preservando assim as propriedades elastoméricas do polímero, a sua eficiência pode ser comprometida pela necessidade de uma distância adequada entre as cadeias macromoleculares, de modo que o agente químico possa penetrar na rede tridimensional da borracha. Considerando que, embora o cisalhamento mecânico promova a quebra de ligações químicas na borracha vulcanizada de modo aleatório, o seu uso possibilita o aumento do espaçamento entre as moléculas de borracha, por esse motivo, processos mecânicos e químicos podem ser utilizados em conjunto de modo a viabilizar uma maior eficiência do processo de desvulcanização (PACHECO et al., 2007). FORREST (2014) indica que processos térmicos também devem ser incorporados, aumentando a ocorrência de quebras de ligações da mesma maneira que os processos mecânicos. Cabe destacar que esses processos devem ser controlados e brandos o suficiente para evitar uma quebra excessiva de ligações da cadeia principal.

Conforme PREMACHANDRA (2010) *apud* DE HARO MORENO (2016), os principais regeneradores químicos podem ser divididos em 3 grupos:

- sulfetos e dissulfetos;
- aminas;
- tióis.

Como exemplo de processo de regeneração, a Figura 3 apresenta a reação de quebra de ligações cruzadas pela ação de dissulfetos:



**Figura 3** – Quebra de ligações cruzadas através da ação de dissulfetos. Fonte: adaptado de RAJAN et al. (2006).

Conforme FORREST (2019), os mecanismos verificados de quebra de ligações podem ser divididos em dois grupos:

- Aqueles que reagem com radicais livres de maneira a evitar novas formações de ligações cruzadas (Ex: dissulfetos e os tióis);
- Aqueles que quebram as ligações cruzadas de enxofre através de substituição nucleofílica (Ex: aminas).

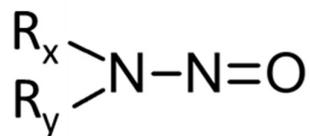
DE HARO MORENO et al. (2017) indica que parte dos compostos utilizados como reagentes para a regeneração da borracha através da sua desvulcanização, são comumente utilizados como aceleradores de vulcanização e, conforme OLIVEIRA et al. (2010), a sua ação como acelerador ou regenerador dependerá das condições de processamento adotadas. Usualmente condições de processo mais severas, com maiores pressões e temperaturas favorecem o processo de vulcanização, enquanto condições mais brandas favorecem o processo de regeneração.

#### *3.3.4.1 Riscos para a saúde e meio ambiente associados à regeneração química da borracha através do uso de aceleradores de regeneração*

O uso de agentes aceleradores de vulcanização para a regeneração da borracha traz preocupações quanto a geração de subprodutos prejudiciais para a saúde e o meio ambiente, principalmente devido a formação de compostos denominados N-nitrosaminas (Figura 4). As N-nitrosaminas são conhecidas por apresentarem uma grande quantidade de substâncias com alto potencial carcinogênico para humanos e diversas outras espécies (STRAIF et al., 2000 e BOGOVSKI, 1981), apresentando também potenciais teratogênicos e mutagênicos para diversas espécies (DUTRA et al., 2007).

Na indústria da borracha, as *N-nitrosaminas* são originadas a partir da reação de aminas secundárias presentes em diversos aceleradores de vulcanização com agentes nitrosantes, como óxidos de nitrogênio presentes na atmosfera (BRMA, 1990 e OURY et al., 1997). Existem outras indústrias que possuem evidências de emissão de N-nitrosaminas, como indústrias de cosméticos, alimentos, metais e couros, porém nota-se grande preocupação com a produção dessas substâncias na indústria de borracha, inclusive com regulamentação quanto a limites de uso de aceleradores de vulcanização e de concentração de *N-nitrosaminas* em utensílios

como mamadeiras, chupetas, bicos e protetores de mamilos (PARIN SHETH, 2013 e ARRUDA, 2015).



**Figura 4** – Estrutura da família das *N-nitrosaminas*. Fonte: adaptado de LIJINSKY e EPSTEIN (1970).

Segundo STRAIF *et al.* (2000), a literatura apresenta que, em animais, os órgãos com maior incidência de câncer relacionado a contato com compostos da família das *N-nitrosaminas* são a cavidade oral, esôfago, estômago, bexiga e cérebro. O mesmo autor verificou forte correlação de casos de câncer em trabalhadores de 5 indústrias do ramo de borracha com os dados apontados na literatura, corroborando com a indicação do potencial carcinogênico da substância para humanos, indicando forte relação de incidência de câncer no esôfago, boca e faringe devido ao contato com essas substâncias.

PARIN SHET (2013) aponta 4 classes de aceleradores de vulcanização que formam aminas secundárias durante as reações intermediárias no processo de vulcanização, podendo formar nitrosaminas, caso entre em contato com agentes nitrosantes:

- Ditiocarbamatos;
- Sulfenamidas;
- Doadores de enxofre;
- Tiurams.

Devido aos riscos associados ao uso de aceleradores de vulcanização que possam gerar *N-nitrosaminas*, torna-se necessário verificar possibilidades de utilizar compostos mais seguros, como é o caso da sulfenamida TBBS. Este composto, derivado da amina primária com t-butil, não forma nitrosaminas caracterizadas como carcinogênicas e possui grande uso na indústria de borracha, apresentando uma boa eficiência no tempo de cura e um bom tempo de pré-cura (FORMELA *et al.*, 2015; MARK, ERMAN, 2005 e MENDES, 2011).

### 3.3.4.2 Uso do ZNIBU como regenerador de borracha

O ZNIBU (*bis*(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio) é uma substância completamente estável em condições ambientes, sendo solúvel em clorofórmio e diclorometano, com solubilidade parcial em água, metanol e etanol (MENDES, 2011).

A Figura 5 apresenta a estrutura química do ZNIBU.

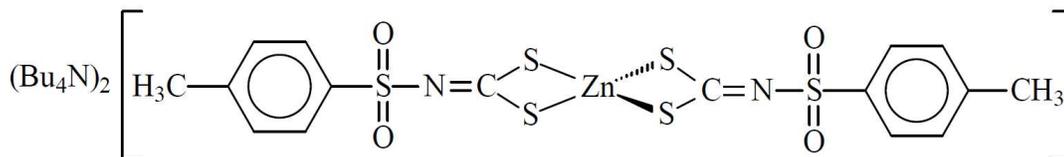


Figura 5 – Estrutura química do ZNIBU. Fonte: Mendes (2011).

### 3.4 A matriz FOFA (Forças, Oportunidades, Fraquezas e Ameaças) como ferramenta para tomadas de decisão

A matriz FOFA é uma ferramenta amplamente utilizada nas fases iniciais para tomadas de decisão estratégica de negócio (HELMS, 2010). Sua utilização consiste em categorizar fatores importantes do objeto de estudo em 4 categorias, Forças, Oportunidades, Fraquezas e Ameaças, vindo das iniciais dessas categorias o nome da ferramenta. A matriz FOFA também é conhecida como matriz SWOT, pelo mesmo motivo, porém devido aos termos serem apresentados em inglês (*Strength, Weakness, Opportunities and Threats*).

HELMS (2010) elaborou um estudo na qual verificou uma grande quantidade de publicações científicas que citam a ferramenta como metodologia de apresentação de seus resultados, sendo apresentadas principalmente em estudos do ramo de gestão, estratégias corporativas e competitividade.

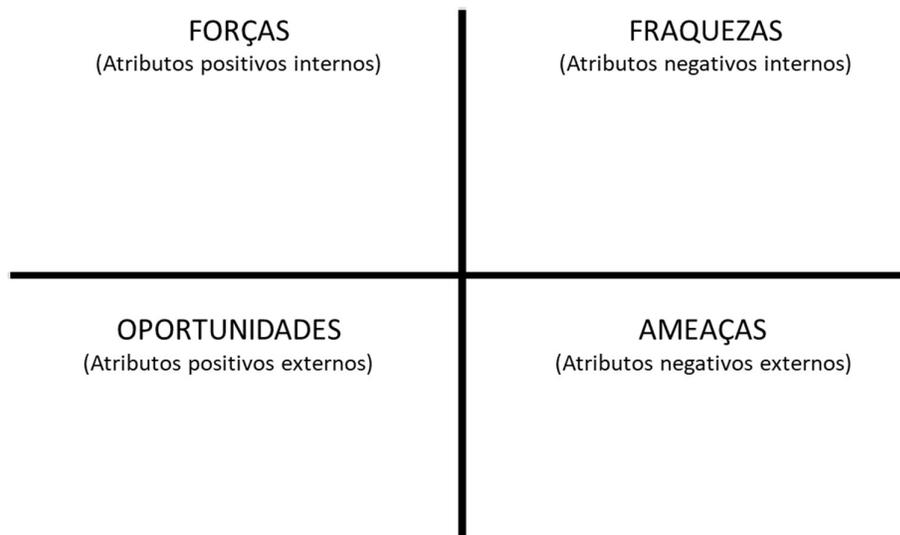
A matriz FOFA convencional é dividida em 4 categorias, na qual na linha superior são apresentadas as Forças e Fraquezas do objeto de estudo, referindo-se a características fatores internos do escopo analisado, e, na linha inferior, são apresentadas as Oportunidades e Ameaças, associadas a fatores externos, que,

apesar de não serem diretamente controlados pelo processo analisado, influenciam o seu desempenho (HELMS, 2010).

As Forças e Oportunidades são atributos positivos relacionados ao estudo e apresentam-se como pontos a serem observados para viabilizar e otimizar o processo. As forças identificadas, por ser um atributo inerente do objeto de estudo, deve ser utilizada no sentido de evitar as ameaças, atributo negativo externo. Já as oportunidades devem ser buscadas como forma de reduzir ou eliminar as fraquezas inerentes avaliadas. Dessa forma, as 4 categorias apresentam relações entre si e podem indicar metas estratégicas para auxiliar nas tomadas de decisão (KAMRAN et al. 2020 e REISSMANN et al. 2018).

A Figura 6 apresenta um modelo de matriz FOFA.

A matriz FOFA oferece uma oportunidade de simplificação de análise de um determinado assunto, buscando encontrar características principais do problema auxiliando a tomada de decisão. Justamente por fornecer essa simplificação do problema, o uso da matriz FOFA apresenta algumas limitações. LEIBER et al. 2018 apontam que os principais problemas associados a análises através de matriz FOFA é a falta de metodologia para priorizar os fatores que devem receber maior atenção, impossibilidade de avaliação empírica do resultado obtido. Porém HELMS et al. (2010) indica que a maioria das ferramentas utilizadas em gerenciamento estratégico de negócio), pode apresentar termos ambíguos que comprometem a correta alocação da fator em determinado grupo da matriz, pode gerar um grande número de ideias de forma a comprometer o processo decisório.



**Figura 6** – Modelo de matriz FOFA. Fonte: adaptado de KAMRAN et al. 2020.

O uso da matriz FOFA é recomendado como ponto de partida para avaliação de determinado problema, nas fases iniciais de avaliação, demandando outras ferramentas de análise para avaliações mais profundas. Dessa forma, o resultado esperado é uma análise preliminar e genérica, porém abordando a temática estudada de maneira holística apresentando pontos relevantes sobre o assunto, que devem ser considerados (HELMS et al. 2010).

O sucesso da aplicação da matriz FOFA depende de uma análise focada, demandando um trabalho inicial de coleta de informações que pode ser feito através de pesquisas bibliográficas, entrevistas com especialistas e análises técnicas específicas. A coleta inicial de informações possibilita uma maior robustez no resultado do trabalho (HELMS et al. 2010).

REISSMANN et al. (2018) utilizaram a matriz FOFA para avaliar o uso de processos hidrotérmicos no tratamento de resíduos. Em seu trabalho, o autor aplica a referida matriz seguindo um fluxo de trabalho, no qual, a partir da definição de atributos relevantes, eles são posteriormente categorizados de forma a possibilitar uma análise estratégica sobre o tema. O autor sugere que o uso da metodologia leva a um maior foco na avaliação realizada e indica que o processo pode ser aplicado para diferentes ramos de análise.

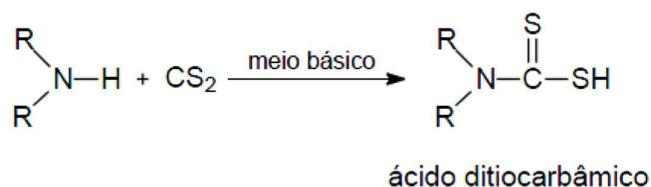
Embora a matriz FOFA apresente limitações, o seu uso como ferramenta de avaliação preliminar, considerando diversas dimensões do tema analisado, pode fornecer informações importantes para trabalhos posteriores, no sentido de verificar

os pontos relevantes a ser avaliados. O seu uso associado a uma metodologia que possibilite uma avaliação mais focada na temática, com uso de informações preliminares relevantes pode reduzir as limitações associadas.

O ZNIBU pertence à classe dos ditiocarbimatos, apresentando a estrutura ( $\text{RN} = \text{CS}_2^{2-}$ ) e vem apresentando bons resultados como aceleradores de vulcanização. Os compostos da família dos ditiocarbimatos apresentam semelhanças estruturais com compostos da família dos ditiocarbamatos ( $\text{RR}'\text{NCS}_2^-$ ), substâncias derivadas do ácido ditiocarbâmico com dissulfeto de cloro, com amplo uso na indústria de borracha como acelerador de vulcanização (MENDES, 2011). A Figura 7 apresenta a estrutura para a síntese do ácido ditiocarbâmico para a síntese de ditiocarbamatos.

Embora os ditiocarbamatos apresentem grande eficiência no processo de vulcanização de borrachas, sendo considerados ultra-aceleradores de vulcanização, esses compostos são formadores de nitrosaminas secundárias, devido à presença de aminas secundárias em sua estrutura. Dessa forma, os ditiocarbamatos são substâncias que apresentam riscos para a saúde e meio ambiente, devido ao potencial de gerar substâncias carcinogênicas e mutagênicas (SANTOS et al., 2011).

Devido às suas semelhanças estruturais, os ditiocarbimatos vêm, então, sendo estudados como alternativa ao uso de aceleradores de vulcanização, buscando encontrar soluções ao uso de compostos precursores de nitrosaminas. Os principais ditiocarbamatos utilizados como aceleradores são preparados com sais de zinco, levando então a estudos que busquem ditiocarbimatos que também possuam zinco em sua estrutura (Mendes, 2011).



**Figura 7** – Estrutura para a síntese do ácido ditiocarbâmico. Fonte: Mendes (2011).

Dessa forma, diversos estudos buscaram verificar o potencial de aplicação do ZNIBU como acelerador de vulcanização, como forma de encontrar uma alternativa segura para o uso de outros aceleradores, conforme apresentado a seguir. O ZNIBU

não apresenta em sua parte aniônica átomos de nitrogênio ligados a grupos alquila ou arila e, assim como sua parte catiônica, formada pelo íon tetrabutílamônio, não favorece a formação de nitrosaminas (SANTOS et. al, 2011).

MARIANO et al. (2007) foi o primeiro estudo que apresentou o ZNIBU como um potencial acelerador de vulcanização, verificando sua aplicação em composição NR, comparando os resultados obtidos com aceleradores já utilizados comercialmente (TMTD, MBTS e CBS), os resultados obtidos foram favoráveis ao seu uso. Foi verificado, entretanto, que a vulcanização ocorria em uma taxa mais lenta quando comparada com os demais aceleradores. OLIVEIRA et al. (2010) realizaram estudo semelhante, utilizando dessa vez composição NBR, cujos resultados das propriedades mecânicas foram semelhantes comparados a composição na qual foram utilizados aceleradores comerciais (TMTD, TBBS e ZMDC).

Buscando melhorar a taxa de vulcanização do ZNIBU, SANTOS et al. (2011) utilizaram uma formulação de ZNIBU com CBS, obtendo uma redução no tempo de cura da composição com polibutadieno, sem afetar as propriedades mecânicas.

MENDES (2011) verificou em seu estudo, através de cromatografia gasosa, que o ZNIBU não apresentou formação das nitrosaminas NDMA, NDEA, NMEA, NDPA, NMOR, NPIP, NPYR e NDBA. O estudo foi realizado conforme a norma ASTM F1313, que apresenta um método para verificar formação de nitrosaminas em chupetas infantis. Segundo PARIN SHETH (2013) os principais compostos investigados por autoridades de saúde tem sido o NDMA e NDEA.

Visto que diversos aceleradores de vulcanização apresentam ação de regeneração de borracha, quando submetidos a condições mais brandas de processamento, DE HARO MORENO (2016) realizou um estudo para avaliar o uso do ZNIBU como regenerador de composição de SBR preparada em laboratório, através de ensaios reológicos e reométricos, no qual também verificou as propriedades mecânicas da borracha revulcanizada. Os resultados obtidos indicaram que o ZNIBU apresenta potencial de uso como regenerador de borracha, sugerindo a existência de uma concentração intermediária na qual valores abaixo dessa concentração não seriam suficientes para favorecer a quebra de ligações cruzadas, de forma a viabilizar um comportamento de acelerador de vulcanização, e valores acima dessa faixa também suprimiriam a regeneração da borracha.

Dessa forma, considerando os estudos realizados com ZNIBU, verificou-se que o composto apresenta potencial de uso tanto como acelerador como regenerador de

borracha. Devido a sua estrutura, é um composto com maior segurança para uso, considerando aspectos ambientais e toxicológicos, por não propiciar a formação de substâncias perigosas para a saúde e o meio ambiente.

## 4. METODOLOGIA

A metodologia usada na presente Dissertação envolve a apresentação dos materiais e equipamentos usados para o desenvolvimento do trabalho, bem como os métodos de preparação e avaliação dos materiais. Também se encontra o detalhamento sobre o uso da matriz FOFA.

### 4.1 Materiais

A avaliação do potencial de uso do ZNIBU como agente de regeneração foi feita utilizando-se resíduo de borracha, já disponibilizado em pó, proveniente de uma empresa produtora de chinelos e sandálias (Figura 8). A caracterização do resíduo não foi realizada no presente estudo visto que o objetivo principal foi o de comparar o desempenho de um novo regenerador, ZNIBU, com o efeito de um composto já usado tradicionalmente na regeneração de composições elastoméricas.

Os reagentes utilizados neste estudo para a regeneração do resíduo de borracha foram:

- Enxofre (Vetec)
- Ácido esteárico (Teadit)
- Óxido de Zinco (Uniroyal)
- *N-t-butilbenzotiazol sulfenamida* - TBBS – Massa molar = 238,37 g/mol (Brasile Química)
- ZNIBU – Massa molar = 1040,98 g/mol (sintetizado no laboratório conforme metodologia apresentada por DE HARO MORENO (2016)).



**Figura 8** – Resíduo de borracha utilizado no estudo.

Para o processo de regeneração e vulcanização, análises reométricas e mecânicas foram realizadas nos seguintes equipamentos:

- Balança analítica, AG-200, com sensibilidade 0,0001g (Gehaka)
- Moinho aberto de rolos (Lab Tech Engineering Company Ltd);
- Prensa hidráulica Carver MA 098;
- Analisador de processamento de borracha (RPA 2000);
- Cunhos para preparo dos corpos de prova conforme ASTM D638;
- Máquina Universal de Ensaio (EMIC 2000, modelo DL 3000);
- Durômetro shore tipo A2 (The Shore Instrument and MFG Co. Inc.)

Os equipamentos descritos estão localizados no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ.

## **4.2 Metodologia**

A metodologia adotada para a análise do potencial de uso do ZNIBU como agente regenerador foi realizada a partir da construção de uma matriz de Forças, Oportunidades, Fraquezas e Ameaças (Matriz FOFA), sendo considerado o desempenho técnico, econômico e ambiental do regenerador.

Para a avaliação do desempenho técnico do regenerador foram realizados estudos reométricos e mecânicos comparativo entre diferentes agentes, utilizando-se o ZNIBU e o TBBS. O TBBS foi adotado no presente estudo por se tratar de um regenerador comercial, já utilizado em processos industriais de regeneração e vulcanização.

A avaliação econômica do ZNIBU foi realizada através de um estudo comparativo do custo necessário para regenerar a mesma quantidade de resíduo usando os agentes ZNIBU e TBBS. Para se estimar a quantidade de ZNIBU e TBBS necessária para a regeneração do resíduo, considerou-se o melhor desempenho para cada regenerador a partir dos resultados obtidos nas análises reométricas e nos ensaios mecânicos.

A avaliação dos fatores ambientais associados ao uso de regeneradores de borracha como tratamento de resíduos foi obtida através de revisão bibliográfica, já apresentada no capítulo 3.

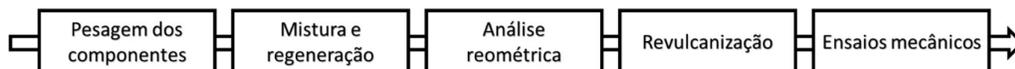
Também é apresentado o detalhamento dos procedimentos adotados para subsídio da avaliação técnica e econômica através de matriz FOFA.

#### ***4.2.1 Análise técnica do potencial de uso do ZNIBU como regenerador de resíduo de borracha***

A avaliação do desempenho do ZNIBU para regeneração de borracha foi realizada a partir da comparação de resultados de ensaios reométricos e mecânicos obtidos com o seu uso e com o uso de um regenerador já utilizado comercialmente, sendo adotado para esse estudo o TBBS.

Para a avaliação do desempenho dos dois regeneradores, os ensaios foram feitos utilizando-se diferentes concentrações de regeneradores, permitindo-se determinar uma concentração ótima. Tal concentração foi estabelecida a partir dos resultados em que ambos os regeneradores apresentaram o melhor desempenho no processo de produção de uma borracha revulcanizada.

A regeneração do resíduo de borracha com cada um dos reagentes resultou em mantas que foram revulcanizadas para posterior preparo de corpos de prova para a realização dos ensaios mecânicos, seguindo o fluxograma indicado na Figura 9.



**Figura 9** – Preparação e processamento das mantas de borracha regenerada.

A regeneração com ZNIBU seguiu a mesma metodologia de PACHECO et al. (2007) e PACHECO et al. (2009) *apud* DE HARO MORENO et al. (2017), sendo preparadas 6 mantas com concentrações de 0, 2, 4, 6, 8 e 10phr do regenerador. A concentração dos demais reagentes foi a mesma para todas as mantas. Para cada manta foram utilizados 100g de resíduo de borracha.

Os reagentes e suas concentrações utilizadas no preparo das mantas regeneradas com ZNIBU são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** – Concentrações dos reagentes utilizados para regeneração com ZNIBU.

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

As mantas de borracha regeneradas com TBBS foram obtidas da mesma forma que as mantas regeneradas com ZNIBU. As concentrações de TBBS a serem utilizadas no preparo das mantas foram feitas considerando-se o mesmo número de mols adotados na regeneração com ZNIBU. Também foram preparadas 6 mantas regeneradas com TBBS, sendo que em uma delas, assim como nas composições com ZNIBU, não foi adicionado o agente regenerador, de forma a permitir avaliar as propriedades sem a adição dos regeneradores.

A Tabela 4 apresenta o número de mols e as massas utilizadas de ZNIBU e TBBS em cada uma das amostras. A tabela também apresenta a identificação de cada amostra, que será utilizada no presente estudo.

**Tabela 4** – Quantidades de ZNIBU e TBBS adotadas para a produção de cada manta regenerada.

N° de mols	ZNIBU		TBBS	
	Identificação	Massa de ZNIBU (g)	Identificação	Massa de TBBS (g)
0	ZNIBU 0	0	TBBS 0	0
0,0019	ZNIBU 1	2	TBBS 1	0,46
0,0038	ZNIBU 2	4	TBBS 2	0,92
0,0058	ZNIBU 3	6	TBBS 3	1,38
0,0077	ZNIBU 4	8	TBBS 4	1,84
0,0096	ZNIBU 5	10	TBBS 5	2,29

A pesagem dos reagentes foi realizada em balança analítica, e cada reagente foi acondicionado em um béquer separado para posterior mistura no moinho aberto de rolos.

O processamento para regeneração do resíduo de borracha de cada amostra foi feito através da mistura dos reagentes no moinho de rolos com temperatura variando entre 50°C e 60°C, velocidade de 24rpm no rolo frontal e 32rpm no rolo posterior e razão de fricção dos rolos 1:1,33. Nos 10 primeiros minutos de mistura, o agente de regeneração foi adicionado ao resíduo de borracha, sendo introduzido posteriormente o enxofre, durante 8 minutos, finalizando-se com a adição de ácido esteárico e óxido de zinco, durante 2 minutos, totalizando 20 minutos de mistura e processamento. Para as amostras sem o agente regenerador foi adotado o mesmo procedimento, porém nos 10 minutos iniciais adicionou-se ao moinho apenas o resíduo de borracha em pó.

Após a conclusão do processo de regeneração das mantas, as amostras foram então armazenadas em ambiente sem incidência de luz por 24 horas, para posterior revulcanização.

A revulcanização foi realizada em prensa hidráulica, sob pressão mínima de 3,5 MPa durante o tempo ótimo de cura encontrado no ensaio reométrico para cada amostra. A partir das mantas revulcanizadas foram preparados os corpos de prova para os ensaios mecânicos.

#### 4.2.1.1 *Ensaio reométrico*

O ensaio reométrico foi baseado na metodologia adotada em DE HARO MORENO (2016), sendo realizado com uso do equipamento RPA 2000, onde foram obtidos os tempos necessários para a revulcanização das mantas regeneradas, adotando-se como referência o tempo decorrido para a formação de 90% das ligações cruzadas (tempo ótimo de cura ou  $t_{90}$ ). Como o equipamento monitora o processo de vulcanização por meio de medidas de torque em função do tempo também foi possível avaliar os torques máximo (Mh), mínimo (MI), variação do torque ( $\Delta H$ ) e tempo de pré-cura ( $t_{s1}$ ) para cada amostra durante o processo de revulcanização.

O ensaio foi realizado em temperatura de 150°C e arco de oscilação do rotor igual a 1° com frequência de 1,7Hz.

#### 4.2.1.2 *Ensaio mecânicos*

A avaliação das propriedades mecânicas dos materiais regenerados foi feita através de ensaio de resistência ao rasgamento, resistência a tração e dureza. O ensaio de dureza foi realizado através do durômetro Shore tipo A e os ensaios de rasgamento e tração foram realizados em Máquina Universal de Ensaio (Figura 10).

A seguir serão descritas as metodologias usadas para cada ensaio mecânico.

##### *Ensaio de Rasgamento*

O teste de rasgamento, foi realizado conforme a norma ASTM D624-86, sendo preparados 5 corpos de prova do tipo C, cortados em prensa hidráulica.

Para o ensaio mediu-se a espessura de cada um dos 5 corpos de prova com uso de micrômetro, sendo considerada como a espessura de cada corpo de prova a mediana de três medidas realizadas na região do ensaio. O ensaio foi feito na direção longitudinal de saída das mantas do misturador de rolos, resultando na obtenção do valor de resistência ao rasgamento. Para a determinação da resistência ao rasgamento de cada concentração de ZNIBU e TBBS considerou-se a mediana obtida nos ensaios.



**Figura 10** – Máquina Universal de Ensaios, EMC, utilizada para os ensaios mecânicos. Fonte: IMA (2016) *apud* DE HARO MORENO (2016).

### *Ensaio de Resistência à tração*

O ensaio de tração foi realizado conforme norma DIN53504 (2017) onde foram preparados 5 corpos de prova a partir de cada manta revulcanizada, sendo cortados com o auxílio de prensa hidráulica.

Para cada corpo de prova foram determinadas a largura e a espessura através da mediana de três medidas realizadas na região do ensaio, com uso de paquímetro e micrômetro, respectivamente. As medianas obtidas foram inseridas no sistema para realização do ensaio conduzido com velocidade de separação das garras de 200mm/min e célula de carga de 100N no sentido longitudinal de saída das mantas do misturador de rolos.

A partir do ensaio de tração foram obtidos os valores de tensão e alongamento na ruptura de cada corpo de prova, o valor considerado para cada amostra foi a mediana dos resultados obtidos entre os 5 corpos de prova para cada concentração de ZNIBU e TBBS.

### *Dureza Shore A*

A determinação da dureza das amostras regeneradas foi feita utilizando-se os corpos de prova preparados para o ensaio de rasgamento, antes de sua utilização. Para o ensaio foram utilizados três corpos de prova que foram colocados um sobre o outro, de forma a obter a espessura de acordo com a norma ASTM D 2240-05, sendo feitas três medidas no durômetro tipo Shore A nas pontas das amostras. A dureza para cada concentração de regenerador foi definida como a mediana dos resultados obtidos para cada amostra regenerada com ZNIBU e TBBS.

#### *4.2.1.3 Tratamento estatístico dos resultados dos ensaios mecânicos e reométricos*

De forma a considerar as incertezas associadas às análises experimentais com resíduos, que podem apresentar grande variabilidade, os resultados obtidos nos ensaios reométricos foram apresentados como um percentual da variação de cada propriedade em relação a amostra sem adição do regenerador, de forma a verificar o efeito que as diferentes concentrações causaram nas amostras, sendo calculados conforme apresentado na Equação 1:

$$\text{Variação amostra}_x(\%) = \frac{\text{Resultado amostra}_x - \text{Resultado amostra}_0}{\text{Resultado amostra}_0} \times 100, \quad (1)$$

Onde,

amostra<sub>0</sub> = resultado da propriedade para a amostra sem regenerador e

amostra<sub>x</sub> = resultado da propriedade para a amostra analisada

**Equação 1** – Cálculo para a variação percentual dos ensaios reométricos em relação a amostra sem adição de regenerador.

Os resultados dos ensaios mecânicos foram comparados com as amostras sem adição de regenerador a partir de um intervalo, com 90% de confiança, da diferença entre os valores obtidos das amostras regeneradas com a amostra sem adição de regenerador a partir dos resultados possíveis, considerando-se os resultados máximos e mínimos dos desvios padrão. Além do intervalo de confiança,

também foi feito teste de hipótese utilizando-se o teste *t-student* para duas variáveis. As análises estatísticas foram feitas através do software Minitab 16.

O teste de hipótese foi feito através do *p*-valor obtido na comparação entre as duas variáveis, considerando-se 90% de confiança. A hipótese considerada foi a de que, com 90% de confiança, houve diferença entre a amostra regenerada com a amostra inicial, levando a necessidade de que, para que fosse estatisticamente aceita, o *p*-valor do teste deveria ser menor do que 0,1.

Além do intervalo de confiança e do teste de hipótese, também foi estimada a variação percentual entre as amostras, assim como feito nos ensaios reométricos, utilizando-se a Equação 1 e as médias amostrais obtidas.

#### **4.2.2 Análise econômica comparativa do uso do ZNIBU como regenerador de resíduo de borracha**

Para avaliar o potencial econômico do ZNIBU como regenerador de resíduo de borracha foram levantados os custos dos reagentes utilizados para a sua síntese, realizada conforme DE HARO MORENO (2016), e o preço comercial do TBBS encontrado a partir de consulta com fornecedor.

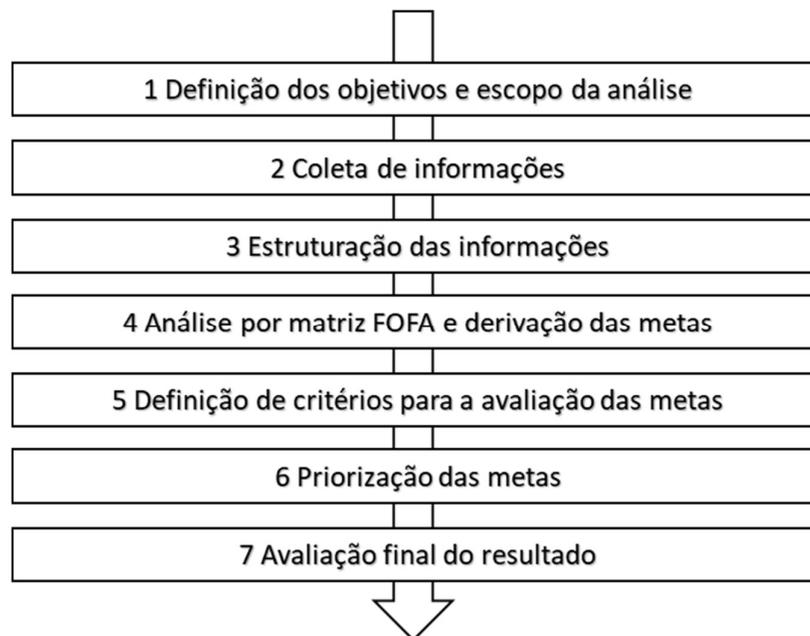
A estimativa do custo para regeneração de borracha utilizando-se o ZNIBU foi feita a partir da soma dos custos de compra de cada reagente utilizado no processo, considerando a eficiência de sua síntese no laboratório. Esta eficiência foi determinada, primeiramente, através da avaliação da massa estimada e da massa real obtida do sal metilfenilsulfonilditiocarbimato de potássio e em seguida do preparo do ZNIBU, a partir da reação do sal com os demais reagentes. Os preços de compra de cada reagente considerado no estudo foram os menores preços encontrados a partir da consulta de dois fornecedores. Na estimativa de custo não foram consideradas as quantidades de etanol, acetato de etila, éter etílico e água destilada utilizados como solventes, devido à alta variabilidade da quantidade de uso desses materiais bem como o seu baixo custo em comparação aos demais reagentes utilizados.

A avaliação econômica do uso do ZNIBU foi realizada através do custo estimado na utilização de TBBS e ZNIBU para regenerar 1kg do resíduo de borracha, utilizando-se a concentração ideal obtida através da avaliação dos resultados dos ensaios reométricos e mecânicos, anteriormente descritos.

#### **4.2.3 Avaliação da utilização do ZNIBU como regenerador de borracha através do uso de matriz de Forças, Fraquezas, Oportunidades e Ameaças (FOFA)**

Como forma de verificar o potencial de uso do ZNIBU considerando as diversas características associadas ao uso de tecnologias de desvulcanização de borracha como forma de tratamento de resíduos, foi elaborada uma matriz de Forças, Fraquezas, Oportunidades e Ameaças, conforme metodologia proposta em REISSMANN et al. (2018) e KAMRAN et al. (2020).

A elaboração da matriz FOFA para o trabalho seguiu o fluxo de aplicação apresentado na Figura 11, conforme REISSMAN et al. (2018), levando a uma aplicação estruturada da matriz permitindo uma abordagem mais focada sobre o tema, fator essencial para o uso eficiente da matriz (HELMS et. al, 2010).



**Figura 11** – Metodologia para aplicação da análise através da matriz FOFA adaptado de REISSMAN et al. (2018).

A seguir são apresentados os detalhamentos de cada etapa para condução da análise.

A etapa 1 consistiu em se definir qual o objetivo do estudo, apresentando quais foram as dimensões avaliadas.

A etapa 2 consistiu na coleta de informações para subsidiar a análise. Para este trabalho as informações foram baseadas em análises técnicas, análises econômicas, revisão bibliográfica e consulta com especialistas, itens preconizados também por REISSMAN et al. (2018) e HELM et al. (2010)

Na etapa 3 foram estruturadas as informações obtidas nas fontes de consulta, avaliando-se em qual dimensão da matriz cada item levantado deveria ser inserido (forças, fraquezas, oportunidades ou ameaças). Para a estruturação das informações foram utilizadas perguntas-chave, conforme sugerido por REISSMAN et al. (2018), sendo estas apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5** – Perguntas-chave para definição dos atributos da matriz FOFA. Fonte: adaptado de REISSMANN et al. (2018).

<b>Categoria da matriz SWOT</b>	<b>Pergunta-chave</b>
Forças	- Quais são as vantagens? - Quais fatores suportam o uso dessa metodologia?
Fraquezas	- O que poderia ser melhorado? - O que poderia ser evitado? - Quais obstáculos prejudicam a aplicação da tecnologia? - Quais os elementos precisam ser fortalecidos?
Oportunidades	- Quais benefícios podem ocorrer? - Quais alterações podem ocorrer na prática atual? - Que mudanças podem ocorrer nas políticas governamentais? - Quais mudanças de padronização podem ocorrer? - Quais mudanças socioeconômicas podem ocorrer? - Existem partes interessadas que podem subsidiar a tecnologia?
Ameaças	- Quais obstáculos externos a tecnologia pode encontrar? - Mudanças tecnológicas e ambiente econômico podem afetar negativamente o sucesso da aplicação da tecnologia?

A Tabela 6 apresenta os critérios para avaliação das metas.

A etapa 6 consistiu em avaliar as metas mais relevantes para o tema, sendo adotadas como prioritárias as metas nas quais os critérios mais citados foram associados.

A etapa 7 consistiu na conclusão da análise, identificando-se os aspectos mais relevantes, a partir das informações obtidas, referente a utilização do ZNIBU como regenerador de resíduo de borracha.

**Tabela 6** – Critérios para avaliação das metas obtidas através da matriz FOFA. Fonte: adaptado de REISSMAN et al. (2018).

<b>Critérios operacionais</b>	<b>Critérios econômicos</b>	<b>Critérios de qualidade ambiental</b>
Eficiência técnica - Grau de eficiência - Energética - Material - Acurácia - Compatibilidade com outras tecnologias	Custos - Custo de produção - Custo associados ao ciclo de vida - Eficiência - Custos externos	Emissões - Poluentes - Nutrientes - Barulho - Radiação
Viabilidade técnica - Conhecimento tecnológico - Disponibilidade de material - Necessidade de armazenagem de suprimentos - Resíduo gerado	Potencial de geração de valor - Qualidade do produto final - Qualidade dos sub-produtos - Diversificação do produto - Custo de desenvolvimento - Competitividade	Consumo de recursos - Uso de recursos naturais renováveis - Uso de recursos naturais não renováveis - Uso do solo - Uso de água
Potencial de uso - Robustez - Facilidade de operação - Facilidade de reparo	Estabilidade econômica - Tempo de vida do projeto - Disponibilidade da tecnologia	Alteração do uso do solo - Direto - Indireto
Segurança de uso - Resistência a fatores externos (por exemplo, eventos climáticos) - Resistência contra fatores internos (por exemplo, corrosão)	Geração de emprego - Número de empregos criados - Qualidade dos empregos criados	Contaminação - Solo - Água - Ar - Biodiversidade - Humana

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Análise técnica comparativa do potencial de regeneração de borracha com uso de ZNIBU e TBBS**

A seguir são apresentados os resultados comparativos dos ensaios reométricos e mecânicos do resíduo regenerado com ZNIBU e TBBS.

### 5.1.1 Ensaio reométrico

A Tabela 7 apresenta os tempos ótimos de cura ( $t_{90}$ ) e de pré-cura ( $t_{s1}$ ) obtidos no ensaio reométrico. O  $t_{90}$  foi o tempo adotado para a vulcanização das amostras.

**Tabela 7** – Tempos de vulcanização ( $t_{90}$ ) e de pré-cura ( $t_{s1}$ ) das amostras de resíduo regenerado com diferentes quantidades de ZNIBU ou TBBS, durante a revulcanização.

ZNIBU			TBBS		
Amostra	$t_{90}$ (min)	$t_{s1}$ (min)	Amostra	$t_{90}$ (min)	$t_{s1}$ (min)
ZNIBU 0	48,81	0,84	TBBS 0	49,22	0,70
ZNIBU 1	20,95	0,65	TBBS 1	34,61	0,91
ZNIBU 2	18,79	0,64	TBBS 2	34,27	1,41
ZNIBU 3	30,70	0,73	TBBS 3	27,24	1,66
ZNIBU 4	31,07	0,77	TBBS 4	15,89	1,77
ZNIBU 5	31,47	0,85	TBBS 5	12,39	2,05

Inicialmente o tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ) para as amostras regeneradas com ZNIBU apresentou uma tendência de redução à medida que foi incorporada uma maior quantidade do regenerador, porém, a partir da amostra ZNIBU 3 o tempo começou a aumentar, seguindo essa tendência até a composição com o maior teor do agente regenerador. Os resultados obtidos corroboram os resultados de outros trabalhos nos quais MARIANO et al. (2007) e OLIVEIRA et al. (2010) verificaram, nos estudos realizados respectivamente com NR e NBR, que para concentrações menores de ZNIBU, variando de 0,8 phr a 1,2 phr, houve redução no tempo ótimo de cura, enquanto que DE HARO MORENO (2016), utilizando concentrações mais elevadas de ZNIBU para verificar o seu potencial de regeneração em uma composição de SBR (1 phr a 10 phr), verificou aumento no tempo de cura conforme aumentou-se a sua concentração. Ressalta-se que no trabalho de DE HARO MORENO (2016), mesmo nas concentrações iniciais, não foi verificada uma queda no tempo ótimo de cura, sendo que essa variação de comportamento, conforme o autor sugere, pode ter ocorrido devido a alterações no ambiente químico das amostras durante o processo de regeneração. MARIANO et al. (2007) e OLIVEIRA et al. (2010) podem não ter verificado este tipo de comportamento devido ao objetivo do estudo ter sido unicamente avaliar o processo de vulcanização. As amostras regeneradas com TBBS apresentaram um comportamento diferente do verificado nas amostras em que foi utilizado o ZNIBU, sendo verificada uma expressiva

redução no  $t_{90}$ , sugerindo que durante o processo de vulcanização as concentrações mais elevadas do regenerador continuaram a favorecer os mecanismos de aceleração do processo de vulcanização.

Com relação ao tempo de pré-cura ( $t_{s1}$ ) nas amostras regeneradas com ZNIBU, verificou-se pouca variação, porém, houve uma ligeira tendência de aumento à medida que adicionou-se maiores quantidades do regenerador nas amostras, sendo a maioria destes valores menores que o encontrado na amostra sem o ZNIBU (ZNIBU 0). Os valores encontrados para o ZNIBU também foram menores que os obtidos nas amostras regeneradas com TBBS, resultado esperado tanto pelo fato do TBBS possuir potencial de retardar o início da vulcanização, aumentando o tempo de pré-cura (MARK; ERMAN, 2005 e FORMELA et al., 2015), quanto pelo ZNIBU apresentar um rápido início do mesmo (DE HARO MORENO, 2016 e MARIANO et al., 2007).

A Tabela 8 apresenta os torques mínimo (MI) e máximo (Mh) e a variação do torque ( $\Delta M$ ) para cada amostra e a Tabela 9 apresenta a variação percentual dos resultados do ensaio reométrico em relação à amostra sem regenerador.

**Tabela 8** – Propriedades reométricas das amostras regeneradas com diferentes quantidades de ZNIBU ou TBBS.

ZNIBU				TBBS			
Amostra	MI (dN.m)	Mh (dN.m)	$\Delta M$ (dN.m)	Amostra	MI (dN.m)	Mh (dN.m)	$\Delta M$ (dN.m)
ZNIBU 0	7,44	30,15	22,71	TBBS 0	8,09	32,75	24,66
ZNIBU 1	7,33	37,77	30,44	TBBS 1	7,56	38,21	30,65
ZNIBU 2	6,67	39,62	32,95	TBBS 2	7,2	36,64	29,44
ZNIBU 3	6,55	34,23	27,68	TBBS 3	6,81	38,72	31,91
ZNIBU 4	6,96	31,69	24,73	TBBS 4	5,95	38,42	32,47
ZNIBU 5	5,52	27,59	22,07	TBBS 5	6,37	37,7	31,33

O torque mínimo indica a viscosidade da borracha no momento em que ela se encontra mais fluida, na temperatura da análise, antes de iniciar o processo de formação de ligações cruzadas na revulcanização. Sendo assim, a tendência de redução observada nos ensaios realizados com ambos os regeneradores, foi um indicativo de possível ocorrência de quebra de ligações cruzadas. O ponto em que o torque mínimo voltou a aumentar indicou que possivelmente existe uma concentração na qual o regenerador passa a apresentar maior influência no processo de vulcanização, se sobrepondo à regeneração. Deve-se salientar que

tanto o ZNIBU quanto o TBBS podem atuar como acelerador de vulcanização (MARIANO et al., 2007; SAE-OUI et al., 2007) e como regenerador de borrachas vulcanizadas (de HARO MORENO, 2016). Esses processos podem ocorrer simultaneamente e a prevalência de um ou de outro mecanismo depende das condições experimentais utilizadas. Isso poderia explicar a ligeira oscilação encontrada nos valores de torque mínimo (MI).

**Tabela 9** – Faixa de variação percentual das propriedades reométricas em relação a amostra sem regenerador.

Amostra	ZNIBU			Amostra	TBBS		
	Varição MI (%)	Varição Mh (%)	Varição $\Delta M$ (%)		Varição MI (%)	Varição Mh (%)	Varição $\Delta M$ (%)
ZNIBU 0	-	-	-	TBBS 0	-	-	-
ZNIBU 1	-1,5	25,3	34,0	TBBS 1	-6,6	16,7	24,3
ZNIBU 2	-10,3	31,4	45,1	TBBS 2	-11,0	11,9	19,4
ZNIBU 3	-12,0	13,5	21,9	TBBS 3	-15,8	18,2	29,4
ZNIBU 4	-6,5	5,1	8,9	TBBS 4	-26,5	17,3	31,7
ZNIBU 5	-25,8	-8,5	-2,8	TBBS 5	-21,3	15,1	27,0

O TBBS apresentou uma tendência de queda nos valores de torque mínimo mais significativa do que o ZNIBU, seguindo essa tendência até a amostra TBBS 4, sendo nessa concentração a maior queda do MI. Já o ZNIBU apresenta de início uma tendência de queda, seguida de uma pequena oscilação e então uma queda um pouco mais significativa no caso da amostra ZNIBU 5. Essa segunda queda da propriedade pode ser um indicativo do início do processo de degradação do material, fato que poderá ser melhor avaliado com base nos resultados das outras análises reométricas e mecânicas que também foram feitas neste estudo.

O torque máximo está relacionado à quantidade de ligações cruzadas presentes na amostra. Os resultados de torque máximo obtidos nas amostras regeneradas com ZNIBU apresentaram inicialmente um aumento à medida que foi adicionado o regenerador, porém, a partir da amostra ZNIBU 3 o resultado começou a diminuir, sendo que a amostra ZNIBU 5 apresentou valor de torque máximo abaixo, inclusive, da amostra em que não foi adicionado regenerador (Amostra ZNIBU 0).

Os valores de torque máximo obtidos nas amostras regeneradas com TBBS apresentaram um comportamento semelhante ao verificado nas amostras

regeneradas com ZNIBU, com um aumento inicial, quando comparado à amostra sem o regenerador, seguido de uma queda. A variação obtida entre as amostras foi menos significativa do que foi verificado nas amostras regeneradas com ZNIBU, indicando que o processo de vulcanização é menos sensível ao aumento da quantidade do agente regenerador. A amostra TBBS 2 apresentou um valor razoavelmente mais baixo dos demais valores obtidos, podendo ser um indicativo das incertezas associadas à regeneração de resíduos de composições variáveis.

Embora o valor mais alto obtido de torque máximo tenha sido obtido na amostra ZNIBU 2, os valores obtidos nas amostras com TBBS apresentaram uma variação menor e foram em geral mais elevados, indicando que o TBBS possivelmente apresentou uma maior eficiência no processo de formação de ligações cruzadas durante a revulcanização, levando à formação de uma borracha regenerada mais reticulada. A redução do tempo ótimo de cura associada à manutenção da viscosidade da borracha vulcanizada com TBBS também corroboram a indicação de que este apresentou um melhor desempenho como acelerador no processo de formação das ligações cruzadas durante a revulcanização.

O fato de ter sido verificada uma redução significativa nos valores do torque máximo nas amostras regeneradas com ZNIBU indica que este regenerador, quando utilizado em maiores quantidades, pode ter influenciado negativamente no processo de cura da borracha, reduzindo a eficiência na formação de ligações cruzadas. A redução verificada no valor de torque máximo da amostra ZNIBU 5, assim como foi verificado no resultado obtido para torque mínimo, corrobora com a sugestão de uma possível degradação do material, que pode ter ocorrido por conta de reações entre o ZNIBU e os demais componentes da borracha, inclusive os pré-existentes no resíduo analisado, considerando que a amostra utilizada apresentava uma composição desconhecida.

Os valores de variação de torque obtidos nas amostras regeneradas com TBBS foram mais altos em consequência das características das borrachas após a revulcanização, que apresentaram um torque máximo, em geral, superior ao das borrachas regeneradas com ZNIBU.

### **5.1.2 Ensaios mecânicos**

## Dureza

A Tabela 10 apresenta os valores obtidos no ensaio de dureza.

**Tabela 10** – Resultados do ensaio de dureza das amostras regeneradas e revulcanizadas com ZNIBU e TBBS.

ZNIBU		TBBS	
Amostra	Dureza (shore A)	Amostra	Dureza (shore A)
ZNIBU 0	81 ± 1	TBBS 0	79 ± 2
ZNIBU 1	79 ± 3	TBBS 1	80 ± 1
ZNIBU 2	85 ± 1	TBBS 2	82 ± 1
ZNIBU 3	79 ± 2	TBBS 3	74 ± 2
ZNIBU 4	83 ± 1	TBBS 4	76 ± 1
ZNIBU 5	86 ± 1	TBBS 5	81 ± 1

A Tabela 11 apresenta o intervalo e confiança da diferença entre a dureza da amostra analisada com a amostra sem adição de regenerador, com confiabilidade de 90%, apresentando também o *p*-valor para a hipótese de que os resultados comparados são diferentes.

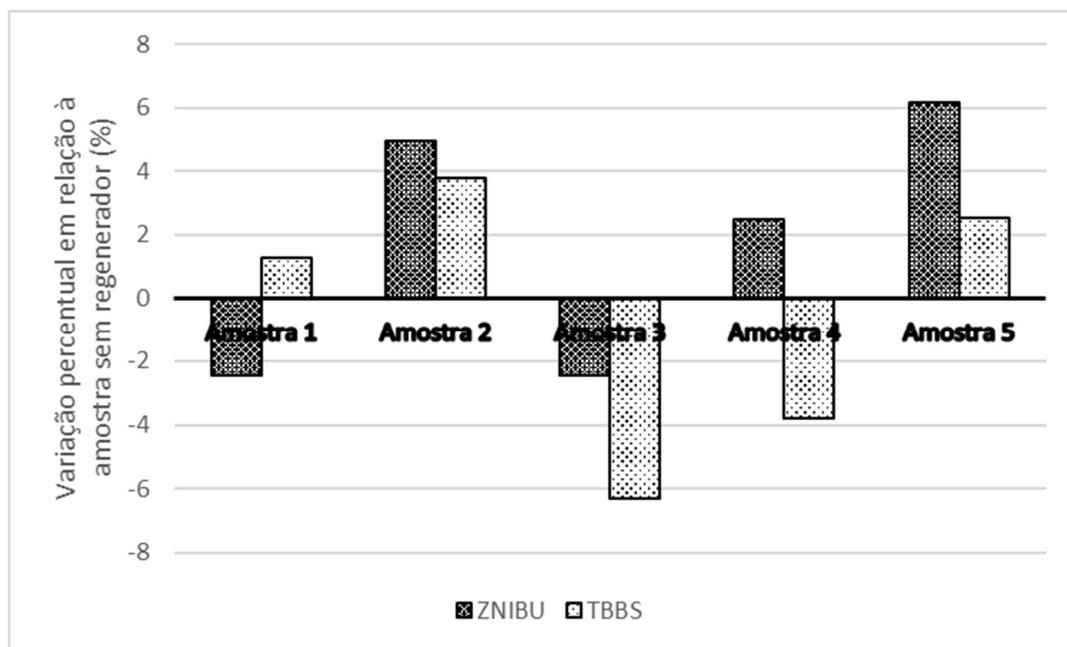
A Figura 12 apresenta as variações percentuais das médias amostrais da dureza em relação a amostra sem adição de regenerador.

A utilização de diferentes concentrações de ZNIBU e TBBS no processo de regeneração e revulcanização do resíduo apresentou baixa influência na dureza final das amostras revulcanizadas. As amostras ZNIBU2, ZNIBU 4 e TBBS 3 apresentaram uma variação significativa, considerando um intervalo de confiabilidade de 90% e, mesmo assim, esses valores foram muito baixos, comparando o valor com as amostras sem adição de regenerador. Embora tenha sido verificado que os resultados não apresentaram variação significativa, é possível observar na Figura 17 que o comportamento, à medida que houve incremento do teor de regenerador, foi semelhante para ambos os agentes.

**Tabela 11** – intervalo da variação da diferença da dureza entre a amostra regenerada e sem adição de regenerador, com 90% de confiabilidade.

ZNIBU			TBBS		
Amostra	$\Delta$ Dureza (Shore A)	<i>p</i> -valor	Amostra	$\Delta$ Dureza (Shore A)	<i>p</i> -valor
ZNIBU 0	-	-	TBBS 0	-	-

ZNIBU 1	(-7; 3)	0,390	TBBS 1	(-3; 5)	0,520
ZNIBU 2	(2; 6)	0,008	TBBS 2	(-1; 7)	0,150
ZNIBU 3	(-6; 2)	0,260	TBBS 3	(-8; -2)	0,038
ZNIBU 4	(0; 4)	0,070	TBBS 4	(-7; 1)	0,146
ZNIBU 5	(3; 7)	0,004	TBBS 5	(-2; 6)	0,261



**Figura 12** – Variação percentual da dureza em relação à amostra sem adição de regenerador.

É possível verificar também uma ligeira redução nas amostras 3 regeneradas tanto com TBBS quanto com ZNIBU, seguida de uma tendência de aumento nas amostras subsequentes. A dureza do material possui relação direta com o seu grau de ligações cruzadas (SAE-OUI *et al.*, 2007), podendo ser um indicativo de que, nas amostras iniciais, a quantidade utilizada de regenerador ainda apresentou baixa efetividade no processo de regeneração, levando a uma maior quantidade de ligações cruzadas remanescentes após o processo e, conseqüentemente, a uma dureza ainda elevada. A tendência de aumento da dureza observada nas amostras 4 e 5, pode ser um indicativo de que os regeneradores voltaram a apresentar um maior balanço entre o processo de regeneração e vulcanização ou que existe também um processo de degradação, já que se sabe que algumas borrachas, ao sofrerem degradação tornam-se duras e quebradiças (ESCÓCIO *et al.*, 2004). Esse resultado indica mais uma vez a tendência de uma possível degradação na amostra ZNIBU 5.

### Resistência ao Rasgamento

A Tabela 12 apresenta os valores obtidos no ensaio de rasgamento.

**Tabela 12** – Resultado do ensaio de resistência ao rasgamento das amostras regeneradas e revulcanizadas com ZNIBU e TBBS.

ZNIBU		TBBS	
Amostra	Resistência ao rasgamento (N/mm)	Amostra	Resistência ao rasgamento (N/mm)
ZNIBU 0	20,0 ± 3,0	TBBS 0	20,6 ± 2,0
ZNIBU 1	16,4 ± 1,2	TBBS 1	21,9 ± 1,6
ZNIBU 2	19,2 ± 1,2	TBBS 2	20,2 ± 1,5
ZNIBU 3	21,4 ± 0,5	TBBS 3	20,6 ± 2,9
ZNIBU 4	22,3 ± 1,6	TBBS 4	20,9 ± 2,1
ZNIBU 5	22,4 ± 1,4	TBBS 5	19,2 ± 1,6

A Tabela 13 apresenta o intervalo e confiança da diferença entre a resistência ao rasgamento de cada amostra regenerada com a amostra sem adição de agente regenerador, com confiabilidade de 90%, apresentando também o p-valor para a hipótese de que houve variação na propriedade.

**Tabela 13** - Intervalo da variação da diferença da resistência ao rasgamento entre a amostra regenerada e sem adição de regenerador, com 90% de confiabilidade.

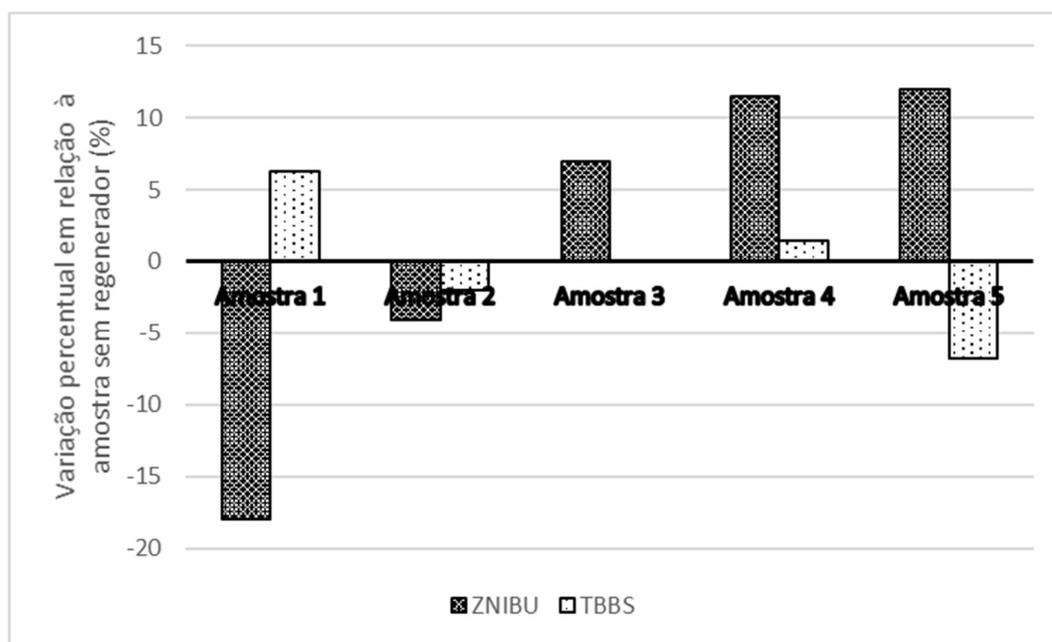
ZNIBU			TBBS		
Amostra	$\Delta$ Resistência ao rasgamento (N/mm)	p-valor	Amostra	$\Delta$ Resistência ao rasgamento (N/mm)	p-valor
ZNIBU 0	-	-	TBBS 0	-	-
ZNIBU 1	(-6,5; -0,7)	0,06	TBBS 1	(-0,9; 3,5)	0,29
ZNIBU 2	(-3,7; 2,1)	0,60	TBBS 2	(-2,5; 1,7)	0,73
ZNIBU 3	(-1,5; 4,3)	0,36	TBBS 3	(-3,0; 3,0)	1,00
ZNIBU 4	(-0,7; 5,2)	0,18	TBBS 4	(-2,2; 2,8)	0,82
ZNIBU 5	(-0,6; 5,4)	0,17	TBBS 5	(-3,6; 0,8)	0,26

A Figura 13 apresenta as variações percentuais das médias amostrais da resistência ao rasgamento em relação à amostra sem adição de regenerador.

Apenas a amostra ZNIBU 1 apresentou uma variação significativa, de forma que a avaliação dos testes de hipóteses indicou que não é possível afirmar, com 90% de confiabilidade, a ocorrência de alterações significativas na propriedade de

resistência ao rasgamento das amostras regeneradas para nenhuma das outras concentrações utilizadas.

Mesmo não sendo verificadas variações significativas nas amostras, é possível observar que para as amostras regeneradas com ZNIBU há, de início, uma tendência de queda na propriedade, seguida de uma recuperação até valores ligeiramente maiores do que a amostra ZNIBU 0. Isso mostra que o resíduo regenerado com quantidades maiores de ZNIBU, dentro da faixa avaliada, após a revulcanização exibe propriedades semelhantes ao do resíduo antes do processo de regeneração, mostrando potencial para aplicações em que a propriedade deve ser preservada. As amostras regeneradas com TBBS apresentaram uma tendência ainda menor de variação dos resultados, quando comparado a amostra sem adição do regenerador, também mantendo a propriedade mesmo com a adição do agente regenerador.



**Figura 13** – Variação percentual da resistência ao rasgamento em relação à amostra sem adição de regenerador.

Os resultados indicaram também que um aumento na variação do torque máximo não implica necessariamente em melhora nas propriedades mecânicas, conforme apresentado no trabalho de COSTA et al (2003), visto que, embora as

amostras regeneradas com TBBS tenham apresentado um valor maior de torque máximo, as propriedades e resistência ao rasgamento fora mantidas para as amostras regeneradas tanto com ZNIBU quanto TBBS.

### *Resistência à tração*

A Tabela 14 apresenta os resultados de tensão e alongamento na ruptura, obtidos no ensaio de resistência à tração.

**Tabela 14** – Resultados do ensaio de tração das amostras regeneradas e revulcanizadas com ZNIBU e TBBS.

Amostra	ZNIBU		Amostra	TBBS	
	Tensão na ruptura (Mpa)	Alongamento na ruptura (%)		Tensão na ruptura (Mpa)	Alongamento na ruptura (%)
ZNIBU 0	8,9 ± 1,0	130 ± 8	TBBS 0	9,1 ± 1,2	89 ± 10
ZBIBU 1	7,8 ± 0,6	134 ± 9	TBBS 1	9,3 ± 0,8	83 ± 16
ZNIBU 2	6,0 ± 0,7	80 ± 16	TBBS 2	7,9 ± 0,5	76 ± 18
ZNIBU 3	8,9 ± 0,9	73 ± 13	TBBS 3	8,4 ± 1,3	71 ± 11
ZNIBU 4	8,3 ± 0,8	83 ± 15	TBBS 4	8,6 ± 1,0	74 ± 9
ZNIBU 5	5,5 ± 0,4	51 ± 13	TBBS 5	9,0 ± 1,2	87 ± 13

As Tabelas 15 e 16 apresentam o intervalo de confiança da diferença entre a tensão na ruptura e alongamento na ruptura, respectivamente, entre cada amostra regenerada com a amostra sem adição de agente regenerador, com confiabilidade de 90%, apresentando também o p-valor para a hipótese de que houve variação na propriedade.

As Figuras 14 e 15 apresentam, respectivamente, as variações percentuais das médias amostrais da tensão e alongamento na ruptura em relação a amostra sem adição de regenerador.

Inicialmente, pelos resultados de intervalo de confiança obtidos nos testes de hipótese, é possível verificar que ocorreram variações significativas nas amostras regeneradas com uma tendência inicial de redução tanto da tensão na ruptura quanto do alongamento na ruptura, seguida de uma recuperação para valores próximos ao inicial. A variação da concentração de TBBS apresentou uma menor influência nos resultados obtidos nos ensaios de tração, em comparação às amostras regeneradas com ZNIBU. Importante observar que a amostra ZNIBU 5 apresentou uma queda mais significativa dessa propriedade em relação às amostras

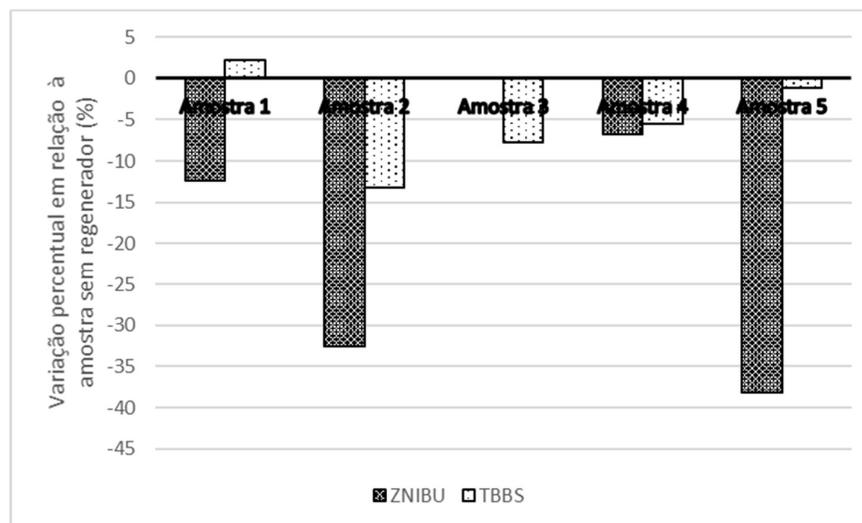
com menores teores do agente regenerador, o que pode mais uma vez indicar que, nessa concentração, o ZNIBU iniciou um processo de degradação do material, levando à perda de propriedades, conforme verificado também no valor de torque máximo (MI) no ensaio reométrico.

**Tabela 15** - Intervalo da variação da diferença da tensão na ruptura entre a amostra regenerada e sem adição de regenerador, com 90% de confiabilidade.

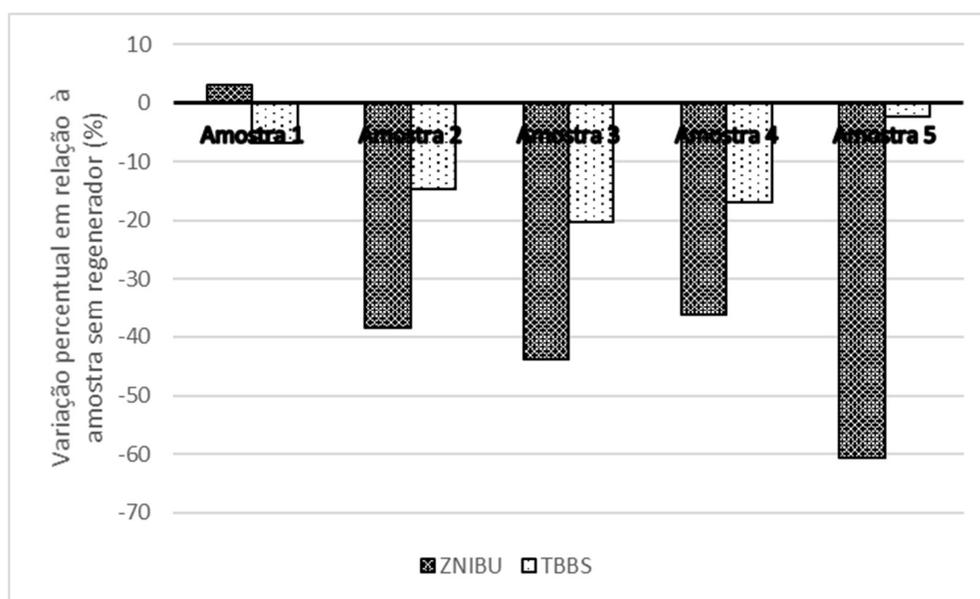
ZNIBU			TBBS		
Amostra	$\Delta$ Tensão na ruptura (Mpa)	p-valor	Amostra	$\Delta$ Tensão na ruptura (Mpa)	p-valor
ZNIBU 0	-	-	TBBS 0	-	-
ZBIBU 1	(-2,1; -0,1)	0,079	TBBS 1	(-1,1; 1,5)	0,767
ZNIBU 2	(-3,9; -1,9)	0,001	TBBS 2	(-2,4; 0,0)	0,1
ZNIBU 3	(-1,1; 1,1)	1	TBBS 3	(-2,2; 0,8)	0,406
ZNIBU 4	(-1,7; 0,5)	0,33	TBBS 4	(-1,8; 0,8)	0,497
ZNIBU 5	(-4,4; -2,4)	0,001	TBBS 5	(-1,5; 1,3)	0,898

**Tabela 16** - Intervalo da variação da diferença de alongamento na ruptura entre a amostra regenerada e sem adição de regenerador, com 90% de confiabilidade.

ZNIBU			TBBS		
Amostra	$\Delta$ alongamento na ruptura (%)	p-valor	Amostra	$\Delta$ alongamento na ruptura (%)	p-valor
ZNIBU 0	-	-	TBBS 0	-	-
ZBIBU 1	(-6; 14)	0,482	TBBS 1	(22; 10)	0,504
ZNIBU 2	(-66; -33)	0,002	TBBS 2	(-31; 4)	0,1
ZNIBU 3	(-70; -44)	0,000	TBBS 3	(-31; -5)	0,03
ZNIBU 4	(-62; -32)	0,001	TBBS 4	(-26; -4)	0,041
ZNIBU 5	(-92; -65)	0,000	TBBS 5	(-16; 12)	0,793



**Figura 14** – Variação percentual da tensão na ruptura em relação à amostra sem adição de regenerador.



**Figura 15** – Variação percentual do alongamento na ruptura em relação à amostra sem adição de regenerador.

Os resultados de tensão na ruptura das amostras regeneradas com ZNIBU apresentaram uma tendência inicial de redução, até a amostra ZNIBU 2, seguida de um aumento na amostra ZNIBU 3 e novamente uma tendência de redução nas amostras subsequentes. Esse comportamento parece indicar que, em quantidades pequenas, o ZNIBU não é suficiente para provocar regeneração em grande escala e sua ação seria principalmente como acelerador de vulcanização. No entanto poucas ligações novas podem ser formadas, em virtude da menor disponibilidade de sítios ativos para a formação de novas ligações, levando a formação de uma borracha

mais frágil. Desse modo as quantidades de ZNIBU usadas nessas amostras parecem ser insuficientes para atuar, com clara predominância, como acelerador ou regenerador nesses dois processos que acontecem simultaneamente. Nas amostras 3 e 4 o processo de regeneração fica mais evidente, já que ligações são quebradas fornecendo novos sítios para a revulcanização ocorrer, elevando o valor da propriedade.

Os resultados obtidos de alongamento na ruptura apresentam grande incerteza, podendo ser verificado, inclusive, que nos dois testes com amostras sem adição de regenerador (ZNIBU 0 e TBBS 0) os resultados apresentam uma diferença considerável, sendo a única amostragem em que o teste de hipótese indicou que as amostras sem adição de ZNIBU seriam diferentes com um intervalo de confiança de 90%. Essa variação é mais um indicativo das incertezas associadas ao uso de um resíduo com propriedades desconhecidas para a realização dos testes, entretanto, como os demais ensaios apresentaram resultados próximos, considerou-se ser possível realizar uma análise preliminar dessa propriedade, desconsiderando-se as amostras 0 e 1, de cada um dos regeneradores.

Observando-se as demais amostras percebe-se que, para cada um dos regeneradores há uma tendência de recuperação da propriedade de alongamento na ruptura à medida que a concentração de agente regenerador foi aumentada, sendo mais evidente essa recuperação para as amostras regeneradas com TBBS. A exceção é a amostra ZNIBU 5 cujo valor do alongamento fica bem abaixo dos demais resultados. Um valor baixo de alongamento pode estar associado à uma redução na elasticidade do material pela ocorrência de um grande número de reticulações, o que restringiria a mobilidade das cadeias da borracha, ou a um endurecimento da borracha provocado pelo processo de envelhecimento (degradação) do material. Como observado nos resultados dos torques mínimo e máximo e de tensão na ruptura, o processo que está provavelmente ocorrendo com a amostra ZNIBU 5 é o de degradação.

### ***5.1.3 Análise técnica comparativa do potencial de regeneração de borracha proveniente de resíduo de sandália com uso de ZNIBU ou TBBS***

O ensaio reométrico, de maneira geral, sugere que o composto ZNIBU utilizado como agente de regeneração em concentrações variando de 0 a 10 phr, atua sobre

o resíduo de borracha através da ocorrência de três diferentes mecanismos: regeneração, revulcanização e degradação, os quais podem ocorrer simultaneamente ou haver a prevalência de um sobre os outros, a depender das condições experimentais. Aparentemente, em concentrações mais baixas (ZNIBU 1 e 2), o processo mais relevante é a vulcanização dos sítios ainda disponíveis na borracha para a formação de novas ligações cruzadas (valores mais altos de  $M_h$  e  $\Delta M$ ). Com o incremento do teor de ZNIBU, os processos de regeneração e de revulcanização passam a coexistir (ZNIBU 3 e 4) e esses parâmetros sofrem ligeira queda. Aumentando-se mais a quantidade do regenerador, ZNIBU 5, tem-se a ocorrência de degradação, quebra de ligações C-C e, conseqüentemente, o decaimento de algumas propriedades.

As amostras tratadas com o TBBS não mostraram grandes variações nos valores de  $M_h$  e  $\Delta M$ . Os valores obtidos de torque máximo apresentaram uma pequena variação, porém, em geral, sendo superiores aos resultados obtidos com o ZNIBU, o que pode indicar que o TBBS propiciou uma maior eficiência no processo de revulcanização.

A partir da análise dos dados obtidos nos ensaios reométricos e mecânicos, pode-se verificar que a regeneração com ZNIBU apresentou resultados semelhantes aos já verificados em trabalhos anteriores (DE HARO MORENO et al., 2017) nos quais existe um ponto ótimo no qual o agente regenerador apresenta um equilíbrio de atuação como agente regenerador e acelerador de vulcanização. O mesmo comportamento pode ser verificado na regeneração utilizando-se TBBS.

Para as amostras regeneradas com ZNIBU, pode-se verificar que, para o resíduo de borracha utilizado nesse estudo, as concentrações em que parece ter atingido o ponto ótimo para regeneração foram para as amostras ZNIBU 3 e 4, com concentrações de 6 e 8phr de ZNIBU, respectivamente. Foram consideradas essas concentrações como pontos ótimos de regeneração pelo fato de terem sido as concentrações nas quais foram obtidos os balanços mais adequados de propriedades reométricas como, por exemplo, menores valores de torque mínimo, com manutenção das propriedades mecânicas. A amostra ZNIBU 5 foi excluída pois, embora forneça o menor valor de torque mínimo, os ensaios mecânicos indicaram a ocorrência de perda de propriedades, provavelmente por degradação do material devido à grande quantidade de ZNIBU utilizada.

Com relação às amostras regeneradas com TBBS, considerou-se que a concentração ótima para regeneração foi a da amostra TBBS 4, com concentração de 1,84 phr. Considerou-se essa concentração como a de melhor desempenho pelos mesmos critérios adotados para a escolha da amostra regenerada com ZNIBU, sendo a concentração em que se verificou o menor valor de torque mínimo no ensaio reométrico sem perda significativa das propriedades mecânicas.

Com relação às propriedades mecânicas, a Tabela 17 apresenta os valores obtidos nas amostras em que considerou-se a concentração ótima no processo de regeneração com ZNIBU (amostras 3 e 4) e TBBS (amostra 4).

Os ensaios realizados com as amostras sem adição de ZNIBU ou TBBS (ZNIBU 0 e TBBS 0) foram realizados para verificar se as propriedades iniciais das mantas seriam semelhantes entre si, de forma a possibilitar a comparação entre o desempenho dos dois reagentes.

**Tabela 17** – Comparação dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos para as amostras com concentrações ótimas de ZNIBU e TBBS.

Agente de regeneração	Dureza	Resistência ao rasgamento	Tração na ruptura	Alongamento na ruptura
ZNIBU (amostra 3)	79±2	21,4±0,5	8,9±0,9	73±13
ZNIBU (amostra 4)	83±1	22,3±1,6	8,3±0,8	83±15
TBBS (amostra 4)	76±1	20,9±2,1	8,6±1,0	74±9

Para as amostras sem adição de regenerador, os resultados encontrados foram semelhantes, com exceção daqueles encontrados para o alongamento na ruptura. Esse resultado, conforme já discutido, é um indicativo das incertezas associadas em estudos com resíduos, que apresentam grande variabilidade em sua composição, podendo incorrer em erros de maior relevância em comparação a estudos conduzidos com materiais de propriedades e origem conhecidas. De qualquer maneira, embora tenha ocorrido essa divergência no alongamento na ruptura, os demais resultados obtidos foram coerentes, podendo-se então considerar

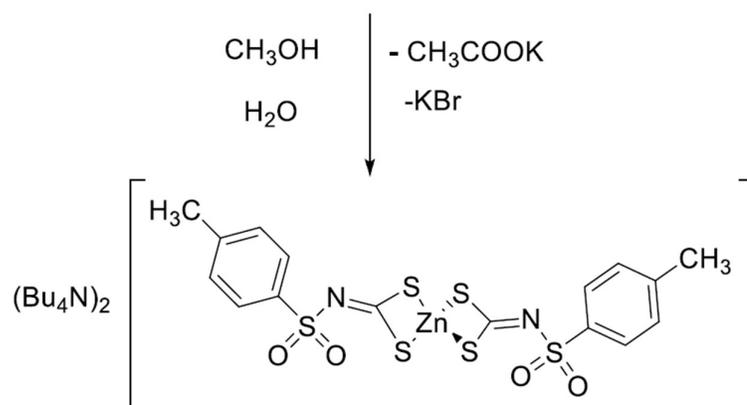
que os processos adotados permitem a comparação entre o uso dos dois regeneradores, embora, para um estudo técnico mais detalhado, outras análises e avaliações devem ser realizadas para melhor entendimento acerca tanto do resíduo quanto da borracha revulcanizada e seu potencial de aplicação em diferentes finalidades. Como o objetivo do presente estudo foi o de avaliar de maneira global e preliminar o uso de um regenerador, com o objetivo de verificar seu potencial de ganho ambiental, entende-se que os resultados preliminares obtidos foram satisfatórios e a comparação entre eles possível.

Como mostra a Tabela 18, os resultados obtidos nos ensaios mecânicos foram muito semelhantes para as amostras ZNIBU 3, ZNIBU 4 e TBBS 4, o que é um indicativo de que a borracha regenerada, com ambos os regeneradores, apresentou propriedades semelhantes.

De maneira global, o TBBS e o ZNIBU apresentaram desempenhos semelhantes, levando a uma borracha regenerada com propriedades mecânicas próximas, diferenciando-se apenas com relação ao tempo de pré-cura, que foi maior para o TBBS.

## **5.2 Análise econômica comparativa do uso do ZNIBU como regenerador de resíduo de borracha**

A síntese do ZNIBU, realizada no laboratório do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano de acordo com o trabalho de DE HARO MORENO (2016), seguiu a reação apresentada na Figura 16:

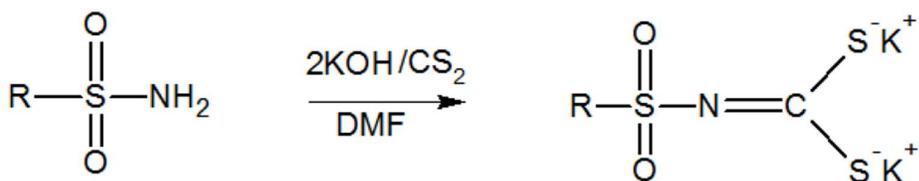


**Figura 16** – Síntese do ZNIBU (Fonte: OLIVEIRA, 1999 *apud* DE HARO MORENO, 2016).

A síntese do ZNIBU é precedida da síntese do sal metilfenilsulfonilditiocarbimato de potássio, também tendo sido realizada conforme procedimento adotado no trabalho de DE HARO MORENO (2016), conforme a reação descrita na Figura 17, onde  $\text{R} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ .

A análise dos preços de mercado dos reagentes utilizados na síntese do ZNIBU foi feita através da consulta aos seguintes fornecedores:

- Sigma-Aldrich Corporation (Fornecedor 1)
- Alfa Aesar (Fornecedor 2)



**Figura 17** – Síntese do sal metilfenilsulfonilditiocarbimato de potássio (Fonte: OLIVEIRA, 1999 *apud* ARRUDA, 2015).

Os rendimentos obtidos nas etapas de síntese do sal metilfenilsulfonilditiocarbimato de potássio e do ZNIBU foram, respectivamente, de 95,58% e 94,51%, conforme informações obtidas com os técnicos do laboratório ao prepararem o ZNIBU utilizado neste estudo. A eficiência global da síntese foi de 90,33%.

A Tabela 18 apresenta os reagentes e os preços de venda encontrados na consulta aos fornecedores:

**Tabela 18** – Custos dos reagentes utilizados para a síntese do ZNIBU.

Reagente	Fórmula	CAS	Custo Fornecedor 1 <sup>(1)</sup>		Custo Fornecedor 2 <sup>(2)</sup>	
			R\$/unidade	Unidade	(R\$/unidade)	Unidade
p-toluenosulfonamida	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> S	70-55-3	675,00	kg	100,00	Kg
n,n - dimetilformamida	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	68-12-2	423,00	L	32,75	L
Dissulfeto de carbono	CS <sub>2</sub>	75-15-0	2807,22	kg	102,30	Kg
Hidróxido de Potássio	KOH	1310-58-3	332,00	kg	62,20	kg
Acetato de zinco diidratado	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> Zn	5970-45-6	738,00	kg	72,00	kg
Brometo de tetrabutilamonio	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> BrN	1643-19-2	2016,00	kg	279,20	kg

Fonte: (1) <https://www.sigmaaldrich.com/us-export/vetec-quimica.html> (último acesso em 03/12/2019), (2) <https://www.alfa.com/en/catalog/category/chemicals/> (último acesso em 02/02/2020)

Os valores considerados para o estudo foram os menores valores encontrados. Sendo assim, foram adotados os valores obtidos na consulta ao fornecedor 2.

A Tabela 19 apresenta a estimativa dos custos associados à quantidade necessária para produção de 1 mol do sal metilfenilsulfonilditiocarbimato de potássio, considerando a eficiência estimada durante sua síntese no laboratório.

**Tabela 19** – Estimativa de custo para síntese de 1 mol de metilfenilditiocarbimato de potássio.

Reagente	MM (g/mol)	Quantidade para síntese 1 mol do sal	Custo/unidade		Massa para síntese de 1 mol do sal (g)	Custo para síntese de 1 mol do sal (R\$)
			Valor (R\$)	Unidade		
p-toluenosulfonamida	171,22	1 mol	100,00	Kg	171,22	17,12
n,n - dimetilformamida	73,09	0,25 L	32,75	L	-	8,18
Dissulfeto de carbono	76,14	1 mol	102,30	Kg	76,14	7,79
Hidróxido de Potássio	56,11	2 mol	62,20	kg	112,22	6,98
Eficiência da reação						95,58%
Custo para sintetizar 1 mol de metilfenilditiocarbimato de potássio						<b>R\$ 41,93</b>

A Tabela 20 apresenta a estimativa de custo para síntese de 1 mol de ZNIBU.

**Tabela 20** – Estimativa de custo para síntese de 1 mol de ZNIBU.

Reagente	MM (g/mol)	Quantidade para síntese 1 mol de ZNIBU	Custo/unidade		Massa para síntese de 1 mol de ZNIBU (g)	Custo para síntese de 1 mol de ZNIBU (R\$)
			Valor (R\$)	Unidade		
Metilfenilsulfonilditio- carbimato de potássio	360,00	2 mol	41,93	mol	-	83,86
Acetato de zinco diidratado	219,51	1 mol	72	kg	219,51	15,80
Brometo de tetrabutilamonio	322,37	2 mol	279,2	kg	644,74	180,01
Eficiência da reação						94,51%
Custo para sintetizar 1 mol de ZNIBU						<b>R\$ 295,93</b>

Os ensaios reométricos e mecânicos indicaram que o ZNIBU apresentou o melhor comportamento como regenerador nas concentrações entre 6phr e 8phr, sendo assim, será considerada a amostra na qual foi utilizada a menor quantidade do regenerador, por ser mais barata. Dessa forma, seria necessário 60g de ZNIBU para regenerar 1kg de resíduo. Considerando que a massa molar do ZNIBU é 1040,98 g/mol (de Haro Moreno, 2016), 60 g do regenerador corresponderia a 0,058 mols. Sendo assim, a partir dos preços levantados, para regenerar com ZNIBU uma quantidade de 1 kg do resíduo de borracha, o custo associado seria de **R\$17,06/Kg de resíduo.**

O preço de compra do TBBS foi feito através de consulta direta com o fornecedor R&D International, sendo informado o valor de R\$27,70/Kg (R&D INTERNACIONAL, 2020).

Os ensaios com TBBS indicaram que a otimização do seu uso como regenerador foi obtida na concentração 1,84 phr, logo, para regenerar 1 kg do resíduo seriam necessários 18,4g de TBBS, o que incorreria em um custo de **R\$0,51/Kg de resíduo.**

O resultado encontrado indicou que o uso do TBBS inicialmente apresentaria uma economia consideravelmente maior que o ZNIBU. O resultado encontrado já era esperado pelas seguintes razões:

- a) O ZNIBU utilizado foi sintetizado a partir de reagentes de elevada pureza, utilizados em estudos de pequena escala em laboratório, a partir de processos que possuem como maior objetivo a obtenção da maior

qualidade possível do regenerador. O TBBS por sua vez foi obtido diretamente do fabricante, que já apresenta um processo de maior escala, comercialmente viável, de forma que a sua síntese é feita de maneira que otimize o uso dos materiais utilizados;

- b) A massa molar do ZNIBU é consideravelmente maior que a do TBBS ( $MM_{ZNIBU}=1040,98\text{g/mol}$ ,  $MM_{TBBS}=242,11\text{g/mol}$ ) e, como o estudo foi feito com o mesmo número de mols para ambos os reagentes, a massa utilizada de TBBS foi inferior à massa de ZNIBU. Em uma análise simplista, caso os dois reagentes tivessem o mesmo custo por Kg, o valor associado ao uso do ZNIBU ainda seria maior que R\$0,51/Kg de resíduo, sendo da ordem de R\$1,66/Kg de resíduo.

Sendo assim, devido ao seu custo de síntese, a adoção do ZNIBU como regenerador de uso comercial pode encontrar algumas dificuldades, mesmo tendo apresentado um rendimento técnico muito semelhante aos regeneradores já utilizados comercialmente.

A redução do custo de síntese de ZNIBU, buscando reduzir a diferença de valor verificada na comparação com um regenerador comercial poderia ocorrer de duas maneiras: ganho de escala e otimização do processo de síntese do regenerador.

O processo utilizado, em escala reduzida, também apresenta um custo associado mais elevado do que um processo comercial com uma escala maior. A borracha regenerada, devido à variabilidade de suas propriedades mecânicas, tenderá a substituir materiais de usos gerais, com baixa necessidade de especialização, dessa forma, a quantidade demandada poderá aumentar, podendo reduzir os custos associados devido ao ganho de escala. A possibilidade de ganho de escala é uma forma de baixar os custos associados à produção, reduzindo custos fixos e possibilitando adquirir insumos a um menor valor. Ganho de escala visando redução de custos são indicados geralmente para produtos que já possuem espaço no mercado (SEBRAE, 2020). Considerando a inovação associada ao uso do ZNIBU, o ganho de escala em sua produção poderia ser obtido, por exemplo, a partir de parcerias com empresas já consolidadas, que poderiam utilizá-lo em seus processos, verificando a viabilidade e a competitividade que ele poderia oferecer.

A redução de custo associada à otimização do processo estaria relacionada aos custos não mapeados nessa análise preliminar, como uso de solventes, energia elétrica, instalações e seriam vinculados às otimizações nos processos industriais para a síntese do regenerador.

Deve-se considerar que a viabilidade de um produto não está associada unicamente ao seu preço de venda que, por ter um custo de produção mais elevado, provavelmente teria um valor final maior do que um produto com custo de produção menor. May (2010) indica que inovações ambientais são demandadas por regulações governamentais e pressões de consumidores, investidores e *stakeholders*<sup>2</sup>. Essas inovações podem gerar processos que apenas reduzam uma poluição que já tenha ocorrido, conhecida como tecnologia de final de tubo, ou processos que também busquem melhorias em seu desempenho, podendo ser de diversas categorias, como melhor qualidade do produto final, melhor desempenho, melhor segurança na sua produção, entre outras. Essas melhorias, mesmo que tenham um custo mais elevado podem gerar um produto menos agressivo ao meio ambiente, se tornando um diferencial para ganho de mercado. Considerando a existência de diversas variáveis que podem indicar ou não a viabilidade do produto além do seu custo de produção, torna-se necessária uma avaliação mais profunda que permita comparar a viabilidade de uso do ZNIBU como regenerador de borracha comparado a um regenerador já utilizado comercialmente, visto que a presente análise considerou apenas o custo de matéria-prima. Comparativamente aos custos encontrados para regeneração com ZNIBU e TBBS, estes ainda são mais elevados que os valores encontrados para os atuais tratamentos dado aos resíduos de borracha, sendo obtido um valor médio de R\$0,22/kg para coprocessamento e R\$0,10/kg para envio a aterro sanitário (entrevista pessoal com técnico de grande empresa do setor de gerenciamento de resíduos).

### **5.3 Avaliação da utilização do ZNIBU como regenerador de borracha através do uso de matriz de Forças, Fraquezas, Oportunidades e Ameaças (FOFA)**

---

<sup>2</sup> *Stakeholder*: “qualquer grupo ou indivíduo que pode afetar, ou é afetado, pelo alcance dos propósitos de uma firma” (FREEMAN, 1984 *apud* HOURNEAUX JUNIOR et al., 2014)

Conforme metodologia adotada para o estudo, a elaboração da matriz seguiu as etapas apresentadas no capítulo 4.2.3.

### *Etapa 1 – Definição dos objetivos e escopo da análise*

**Objetivo:** identificar critérios estratégicos preliminares relacionados ao uso do ZNIBU como regenerador de resíduo de borracha para auxiliar estudos posteriores relacionados à viabilidade de seu uso.

**Escopo:** a análise foi realizada considerando aspectos técnicos, econômicos e ambientais. Os aspectos técnicos foram obtidos através da comparação de resultados de ensaios reométricos e mecânicos com o TBBS, regenerador de uso comercial. Os aspectos econômicos foram obtidos através de revisão bibliográfica, comparação de custos para a síntese do ZNIBU e do TBBS e entrevista com técnico de empresa de gerenciamento de resíduo de grande porte. Os aspectos ambientais foram obtidos através de revisão bibliográfica e entrevista com técnico de empresa de gerenciamento de resíduo de grande porte.

### *Etapa 2 – Coleta de informações*

Apresentadas nos capítulos 3, 5.1 e 5.2.

### *Etapa 3 – Estruturação das informações*

As informações obtidas no estudo foram consolidadas, conforme as perguntas-chave, indicando o capítulo de referência para sua construção e em qual categoria da matriz elas foram alocadas, sendo apresentadas na tabela 21.

**Tabela 21** – Consolidação das respostas às perguntas-chave.

ITEM MATRIZ	PERGUNTA-CHAVE	RESPOSTA	CAPÍTULO DE REFERÊNCIA
FORÇAS	Quais são as vantagens	Baixo risco para a saúde humana e meio ambiente com relação a riscos cancerígenos e mutagênicos, devido a não formação de nitrosaminas	3.2.4.1
		Regeneração de resíduo de borracha com propriedades semelhantes às obtidas com regenerador já utilizado comercialmente	5.1

	Regeneração de resíduo de borracha sem prejuízo de propriedades mecânicas	3.2.4.2 e 5.1	
Quais fatores suportam o uso dessa metodologia?	O ZNIBU apresentou resultados semelhantes nos ensaios reométricos e mecânicos aos do regenerador de uso comercial	5.1	
	O ZNIBU, quando utilizado como acelerador de vulcanização, não apresentou formação de nitrosaminas no material obtido	3.2.4.1 e 3.2.4.2	
FRAQUEZAS	ZNIBU apresenta elevado custo em sua preparação quando comparado com o custo necessário para aplicação de TBBS	5.2	
	Baixo registro de coleta de resíduos de borracha, com exceção de pneumáticos	3.1 e 3.2	
	O que poderia ser melhorado?	ZNIBU apresenta elevado custo para aplicação quando comparado com a destinação para coprocessamento ou aterro sanitário	5.2
		Embora tenha apresentado resultados satisfatórios nos testes realizados, o ZNIBU ainda possui poucos estudos como regenerador de borracha	3.2.4.2
O que poderia ser evitado?	Prioridade de destinação de resíduos de borracha para coprocessamento	3.2.3	
	Baixos registros de coleta seletiva de resíduos de borracha	3.1 e 3.2	
Quais obstáculos prejudicam a aplicação dessa metodologia?	Elevado custo para regeneração com ZNIBU quando comparado com regenerador comercial	5.2	
	Elevado custo para regeneração de borracha, quando comparado com destinação para coprocessamento ou aterro sanitário	5.2	

**Tabela 21** – Consolidação das respostas às perguntas chaves (continuação).

ITEM MATRIZ	PERGUNTA CHAVE	RESPOSTA	CAPÍTULO DE REFERÊNCIA
		Baixos registros de coleta seletiva de resíduos de borracha, com exceção de pneumáticos	3.1 e 3.2
		Redução do custo para síntese do ZNIBU	5.2
	Quais elementos precisam ser fortalecidos?	Estudos de regeneração do ZNIBU com outros tipos de resíduos de borracha e comparações de desempenho com outros regeneradores	3.2.4.2
		Aumento do interesse na aplicação de regeneração de borracha para tratamento de resíduo	3.3
		Redução no consumo de recursos naturais não renováveis com utilização de tecnologia menos agressiva ao meio ambiente	3.3
		Alternativa para destinação de resíduo viabilizando novo uso da borracha ao invés da queima para geração de energia	3.2.3 e 3.3
		Redução na geração de efluentes gasosos poluentes para o tratamento de resíduos de borracha	3.2.4
	Quais benefícios podem ocorrer?	Redução de destinação de resíduos de borracha para aterros sanitários	3.2.3
<b>OPORTUNIDADES</b>		Vantagem competitiva através do uso de tecnologias ambientalmente amigáveis para produção de artefatos e borracha	3.3
		Uso de resíduo para produção de novos artefatos de borracha	5.1
	Quais alterações podem ocorrer na prática atual?	Redução da destinação da borracha como resíduo para aterros controlados ou lixões devido a possibilidade de incorporação do resíduo em um novo processo	3.2
		Aumento do interesse na coleta seletiva de resíduos de borracha devido a sua valorização para uso em novos processos produtivos	3.1 e 3.2
	Que mudanças podem ocorrer nas políticas governamentais?	Maior incentivo para novas formas de tratamento para resíduos de borracha	3.2.3

Continua

**Tabela 21** – Consolidação das respostas às perguntas chaves (continuação).

ITEM MATRIZ	PERGUNTA CHAVE	RESPOSTA	CAPÍTULO DE REFERÊNCIA
	Quais mudanças de padronização podem ocorrer?	Consolidação de tecnologias de regeneração de borracha como alternativa ao coprocessamento	3.2.3
	Quais mudanças socioeconômicas podem ocorrer?	Fortalecimento de cooperativas para coleta seletiva	3.1
	Existem partes interessadas que podem favorecer a tecnologia?	Desenvolvimento de tecnologias ambientalmente amigáveis pode atrair interesse de empresas devido a possibilidade de vantagem competitiva	3.3
		Competição com processos mais baratos, como coprocessamento ou destinação para aterros	3.2.3
<b>AMEAÇAS</b>	Quais obstáculos externos a tecnologia pode encontrar?	Alto custo quando comparado com regenerador comercial	5.2
		Produção de artefatos com alto custo comparado com os produzidos através de outros processos, levando a baixa atratividade no mercado	3.3 e 5.2
	Mudanças tecnológicas e o ambiente econômico podem afetar	Utilização de regeneradores mais baratos	5.2
	negativamente o sucesso da tecnologia?	Inviabilidade de redução no custo da tecnologia	3.3 e 5.2

#### *Etapa 4 – Análise por matriz FOFA e derivação das metas*

A Tabela 22 apresenta os atributos consolidados na matriz FOFA, indicando as informações de origem.

**Tabela 22** – Definição dos atributos para composição da matriz FOFA.

ITEM DA MATRIZ	RESPOSTAS	ATRIBUTO DEFINIDO	ID
FORÇAS	Baixo risco para a saúde humana e meio ambiente com relação a riscos cancerígenos e mutagênicos, devido a não formação de nitrosaminas	Baixo risco de geração de subprodutos carcinogênicos e mutagênicos	FO1
	O ZNIBU, quando utilizado como acelerador de vulcanização, não apresentou formação de nitrosaminas no material obtido		
	Regeneração de resíduo de borracha com propriedades semelhantes às obtidas com regenerador já utilizado comercialmente	Desempenho técnico semelhante a regenerador já utilizado comercialmente	FO2
O ZNIBU apresentou resultados semelhantes nos ensaios reométricos e mecânicos aos do regenerador de uso comercial			
	Regeneração de resíduo de borracha sem prejuízo de propriedades mecânicas	Resultados técnicos positivos na aplicação da borracha regenerada	FO3
FRAQUEZAS	ZNIBU apresenta elevado custo em sua preparação quando comparado com o custo necessário para aplicação de TBBS	Alto custo quando comparado com regeneradores comerciais	FR1
	ZNIBU apresenta elevado custo para aplicação quando comparado com a destinação para coprocessamento ou aterro sanitário		
	Elevado custo para regeneração com ZNIBU quando comparado com regenerador comercial		
	Redução do custo para síntese do ZNIBU		
	Prioridade de destinação de resíduos de borracha para coprocessamento	Alto custo quando comparado a outras tecnologias de tratamento de resíduos de borracha	FR2
	Elevado custo para regeneração de borracha, quando comparado com destinação para coprocessamento ou aterro sanitário		
	Redução do custo para síntese do ZNIBU		
	Aumento do interesse na aplicação de regeneração de borracha para tratamento de resíduo		

Continua

**Tabela 22** – Definição dos atributos para composição da matriz FOFA (continuação).

ITEM DA MATRIZ	RESPOSTAS	ATRIBUTO DEFINIDO	ID
	Baixo registro de coleta de resíduos de borracha, com exceção de pneumáticos		
	Baixos registros de coleta seletiva de resíduos de borracha	Baixa incidência de borracha em relatórios nacionais sobre coleta seletiva	FR3
	Baixos registros de coleta seletiva de resíduos de borracha, com exceção de pneumáticos		
	Embora tenha apresentado resultados satisfatórios nos testes realizados, o ZNIBU ainda possui poucos estudos como regenerador de borracha	Poucos estudos sobre aplicação do ZNIBU como regenerador de borracha	FR4
	Estudos de regeneração do ZNIBU com outros tipos de resíduos de borracha e comparações de desempenho com outros regeneradores		
	Redução no consumo de recursos naturais não renováveis com utilização de tecnologia menos agressiva ao meio ambiente	Redução no uso de recursos naturais não renováveis	OP1
	Uso de resíduo para produção de novos artefatos de borracha		
	Alternativa para destinação de resíduo viabilizando novo uso da borracha ao invés da queima para geração de energia	Alternativa para o tratamento de resíduo de borracha	OP2
	Consolidação de tecnologias de regeneração de borracha como alternativa ao coprocessamento		
OPORTUNIDADES	Redução na geração de efluentes gasosos poluentes para o tratamento de resíduos de borracha	Redução na emissão de efluentes gasosos	OP3
	Redução de destinação de resíduos de borracha para aterros sanitários	Redução da destinação de resíduos de borracha para aterros sanitários, aterros controlados ou lixões	OP4
	Redução da destinação da borracha como resíduo para aterros controlados ou lixões devido a possibilidade de incorporação do resíduo em um novo processo		
	Vantagem competitiva através do uso de tecnologias ambientalmente amigáveis para produção de artefatos e borracha	Vantagem competitiva através do uso de tecnologias ambientalmente amigáveis	OP5

Continua

**Tabela 22** – Definição dos atributos para composição da matriz FOFA (continuação).

ITEM DA MATRIZ	RESPOSTAS	ATRIBUTO DEFINIDO	ID
OPORTUNIDADES	Aumento do interesse na coleta seletiva de resíduos de borracha devido a sua valorização para uso em novos processos produtivos	Aumento da coleta seletiva de borracha	OP6
	Fortalecimento de cooperativas para coleta seletiva	Fortalecimento de cooperativas de coleta seletiva	OP7
	Maior incentivo para novas formas de tratamento para resíduos de borracha	Interesse comercial no desenvolvimento de tecnologia ambientalmente amigável	OP8
AMEACAS	Desenvolvimento de tecnologias ambientalmente amigáveis pode atrair interesse de empresas devido a possibilidade de vantagem competitiva	Existência de tecnologias de tratamento consolidadas e com menor custo	AM1
	Competição com processos mais baratos, como coprocessamento ou destinação para aterros	Baixo interesse de empresas no desenvolvimento da tecnologia	AM2
	Produção de artefatos com alto custo comparado com os produzidos através de outros processos, levando a baixa atratividade no mercado	Desenvolvimento de outras tecnologias de desvulcanização mais baratas	AM3
	Alto custo quando comparado com regenerador comercial	Inviabilidade da redução de custo para síntese do ZNIBU	AM4
	Utilização de regeneradores mais baratos		
	Inviabilidade de redução no custo da tecnologia		

A Figura 18 apresenta a identificação dos atributos estratégicos relacionados ao uso do ZNIBU como regenerador de resíduo de borracha através de matriz FOFA.

A Tabela 23 apresenta a identificação das metas estratégicas relacionadas à utilização do ZNIBU como regenerador de resíduo de borracha, derivadas a partir da relação entre atributos das diferentes categorias da matriz.

<p><b>FORÇAS</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixo risco de geração de subprodutos carcinogênicos e mutagênicos (FO1)</li> <li>- Desempenho técnico semelhante a regenerador já utilizado comercialmente (FO2)</li> <li>- Resultados técnicos positivos na aplicação da borracha regenerada (FO3)</li> </ul>	<p><b>FRAQUEZAS</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Alto custo quando comparado com regeneradores comerciais (FR1)</li> <li>- Alto custo quando comparado a outras tecnologias de tratamento de resíduos de borracha (FR2)</li> <li>- Baixa incidência de borracha em relatórios nacionais sobre coleta seletiva (FR3)</li> <li>- Poucos estudos sobre aplicação do ZNIBU como regenerador de borracha (FR4)</li> </ul>
<p><b>OPORTUNIDADES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Redução no uso de recursos naturais não renováveis (OP1)</li> <li>- Alternativa para o tratamento de resíduo de borracha (OP2)</li> <li>- Redução na emissão de efluentes gasosos (OP3)</li> <li>- Redução da destinação de resíduos de borracha para aterros sanitários, aterros controlados ou lixões (OP4)</li> <li>- Vantagem competitiva através do uso de tecnologias ambientalmente amigáveis (OP5)</li> <li>- Aumento da coleta seletiva de borracha (OP6)</li> <li>- Fortalecimento de cooperativas de coleta seletiva (OP7)</li> <li>- Interesse comercial no desenvolvimento de tecnologia ambientalmente amigável (OP8)</li> </ul>	<p><b>AMEAÇAS</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Existência de tecnologias de tratamento consolidadas e com menor custo (AM1)</li> <li>- Baixo interesse de empresas no desenvolvimento da tecnologia (AM2)</li> <li>- Desenvolvimento de outras tecnologias de desvulcanização mais baratas (AM3)</li> <li>- Inviabilidade da redução de custo para síntese do ZNIBU (AM4)</li> </ul>

**Figura 18** – Identificação dos atributos estratégicos relacionados ao uso do ZNIBU como regenerador de borracha, através de matriz FOFA.

### *Etapa 5 – Definição de critérios para avaliação das metas*

A Tabela 24 apresenta os critérios identificados para cada meta, baseado nos critérios pré-definidos apresentados no capítulo 4.2.3.

### *Etapa 6 – Priorização das metas*

A Tabela 25 apresenta o número de metas associadas a cada critério identificado.

Considerou-se que os critérios mais críticos foram os citados entre 5 e 7 vezes por serem os valores acima da mediana dos resultados obtidos. Todas as metas identificadas se relacionaram com pelo menos 1 dos critérios críticos, sendo assim, pode-se concluir que todas as metas identificadas devem ser avaliadas e apresentam características estratégicas quanto a aplicação do ZNIBU como regenerador de resíduo de borracha.

**Tabela 23 – Identificação das metas estratégicas.**

<b>Atributos consolidados</b>	<b>Meta</b>	<b>Identificação</b>
FO1/OP1	Desenvolver tecnologia com potencial de redução de consumo de recursos naturais não renováveis com baixo risco para a saúde humana e ao meio ambiente	M1
FO3/OP5, FO3/OP8	Desenvolver tecnologia com potencial de aplicação na fabricação de artefatos de borracha ambientalmente amigáveis	M2
FO1/AM1	Consolidar uso de tecnologia com menores riscos a saúde humana e ao meio ambiente, viabilizando economicamente o seu uso	M3
FO1/AM2, FO2/AM2, FO3/AM2	Divulgar potencial de uso do ZNIBU como regenerador, baseado em seu desempenho técnico como forma de incentivar tecnologias que viabilizem o seu uso	M4
FO1/AM3	Verificar se novas tecnologias de desvulcanização podem oferecer maiores riscos para a saúde humana e o meio ambiente, como geração de subprodutos perigosos	M5
FR1/OP1, FR1/OP3, FR1/OP4, FR2/OP3, FR2/OP4	Buscar redução no custo de aplicação da tecnologia de forma a favorecer o desenvolvimento de um processo com menores pressões ambientais	M6
FR2/OP2, FR2/OP4, FR2/OP6, FR2/OP7, FR3/OP4, FR3/OP6, FR3/OP7	Buscar redução no custo de aplicação da tecnologia como forma de favorecer o desenvolvimento de um processo alternativo de tratamento de resíduos de borracha, que favoreça a redução de descarte e sua coleta seletiva	M7
FR4/OP2, FR4/OP5, FR4/OP8	Realizar mais estudos sobre a viabilidade de uso do ZNIBU como regenerador de borracha, de forma a incentivar o desenvolvimento de tecnologia de tratamento de resíduo que gere vantagem competitiva para empresas que adotem sua utilização devido a geração de produtos por processos com menores impactos ambientais e com menos risco à saúde humana	M8
FR1/AM1, FR1/AM2, FR2/AM1, FR2/AM2	Redução no custo da aplicação da tecnologia de desvulcanização pelo ZNIBU, de forma a aumentar sua competitividade com outros regeneradores e outros processos de tratamento de resíduos de borracha, gerando interesse em sua utilização pelo mercado	M9

**Tabela 24** – Identificação dos critérios associados a cada meta (OP = critério operacional, EC = critério econômico e AMB = critério ambiental).

<b>Meta</b>	<b>Crítérios</b>
Desenvolver tecnologia com potencial de redução de consumo de recursos naturais não renováveis com baixo risco para a saúde humana e ao meio ambiente	Viabilidade técnica (OP) Potencial de geração de valor - qualidade do produto final (EC) Potencial de geração de valor - competitividade (EC) Emissões - poluentes (AMB) Consumo de recursos naturais não renováveis (AMB) Contaminação - biodiversidade (AMB) Contaminação - humana (AMB)
Desenvolver tecnologia com potencial de aplicação na fabricação de artefatos de borracha ambientalmente amigáveis	Potencial de geração de valor - diversificação do produto (EC) Potencial de geração de valor - competitividade (EC) Emissões - poluentes (AMB) Consumo de recursos naturais não renováveis (AMB) Contaminação - biodiversidade (AMB) Contaminação - humana (AMB)
Consolidar uso de tecnologia com menores riscos à saúde humana e ao meio ambiente, viabilizando economicamente o seu uso	Viabilidade técnica (OP) Potencial de uso (OP) Custo de produção (EC) Potencial de geração de valor - custo de desenvolvimento (EC) Potencial de geração de valor - competitividade (EC) Emissões - poluentes (AMB) Consumo de recursos naturais não renováveis (AMB) Contaminação - biodiversidade (AMB) Contaminação - humana (AMB)
Divulgar potencial de uso do ZNIBU como regenerador, baseado em seu desempenho técnico como forma de incentivar tecnologias que viabilizem o seu uso	Viabilidade técnica (OP) Potencial de geração de valor - custo de desenvolvimento (EC)
Verificar se novas tecnologias de desvulcanização podem oferecer maiores riscos para a saúde humana e o meio ambiente, como geração de subprodutos perigosos	Emissões - poluentes (AMB) Consumo de recursos naturais não renováveis (AMB) Contaminação - humana (AMB) Contaminação - biodiversidade (AMB)

Continua

**Tabela 24** – Identificação dos critérios associados a cada meta (continuação)

<b>Meta</b>	<b>Crítérios</b>
Buscar redução no custo de aplicação da tecnologia de forma a favorecer o desenvolvimento de um processo com menores pressões ambientais	Viabilidade técnica (OP) Potencial de uso (OP) Custos de produção (EC) Potencial de geração de valor - custo de desenvolvimento (EC) Potencial de geração de valor - competitividade (EC) Emissões - poluentes (AMB) Consumo de recursos naturais não renováveis (AMB) Contaminação - humana (AMB) Contaminação - biodiversidade (AMB)
Buscar redução no custo de aplicação da tecnologia como forma de favorecer o desenvolvimento de um processo alternativo de tratamento de resíduos de borracha, que favoreça a redução de descarte e sua coleta seletiva	Custos de produção (EC) Geração de empregos (EC) Emissões - poluentes (AMB) Consumo de recursos naturais não renováveis (AMB)
Realizar mais estudos sobre a viabilidade de uso do ZNIBU como regenerador de borracha, de forma a incentivar o desenvolvimento de tecnologia de tratamento de resíduo que gere vantagem competitiva para empresas que adotem sua utilização devido a geração de produtos por processos com menores impactos ambientais e com menos risco à saúde humana	Viabilidade técnica (OP) Potencial de uso (OP) Custos de produção (EC) Potencial de geração de valor - custo de desenvolvimento (EC) Potencial de geração de valor - competitividade (EC) Emissões - poluentes (AMB) Consumo de recursos naturais não renováveis (AMB) Contaminação - humana (AMB) Contaminação - biodiversidade (AMB)
Redução no custo da aplicação da tecnologia de desvulcanização pelo ZNIBU, de forma a aumentar sua competitividade com outros regeneradores e outros processos de tratamento de resíduos de borracha, gerando interesse em sua utilização pelo mercado	Custos de produção (EC) Potencial de geração de valor - competitividade (EC) Geração de empregos (EC)

**Tabela 25** – Número de metas associadas a cada critério.

<b>Critério</b>	<b>Número de metas associadas</b>
Emissões - poluentes	7
Consumo de recursos naturais não renováveis	7
Potencial de geração de valor - competitividade	6
Contaminação - biodiversidade	6
Contaminação - humana	6
Viabilidade técnica	5
Custo de produção	5
Potencial de geração de valor - custo de desenvolvimento	4
Geração de empregos	2
Potencial de geração de valor - qualidade do produto final	1
Potencial de geração de valor - diversificação do produto	1
Potencial de uso	1

#### *Etapa 7 – Avaliação final do resultado obtido*

A partir das metas e critérios de avaliação encontrados na avaliação do uso do ZNIBU por matriz FOFA, é possível verificar que os principais critérios a serem observados foram:

- emissões de poluentes;
- consumo de recursos naturais não renováveis;
- contaminação humana e da biodiversidade;
- geração de valor através de ganho de competitividade;
- viabilidade técnica;
- custos de produção.

Os critérios de emissões de poluentes, consumo de recursos naturais não renováveis e contaminação humana e da biodiversidade estão associados e se relacionam com os principais benefícios ambientais verificados com relação ao uso do ZNIBU.

A regeneração de borracha propicia uma redução no consumo de derivados de petróleo, levando a ganho ambiental pela redução de consumo de recursos naturais, entretanto, conforme apresentado no trabalho, diversos processos de regeneração geram subprodutos perigosos, com potenciais efeitos cancerígenos e mutagênicos e, por este motivo, o uso do ZNIBU se torna mais atraente quando comparado ao

uso de regeneradores que possam gerar nitrosaminas. Embora o coprocessamento do resíduo de borracha reduza o consumo de outras fontes combustíveis para fornos, o potencial de redução de derivados de petróleo é expressivamente mais baixo que o obtido com a regeneração, visto que apenas uma pequena parcela do combustível provém deste resíduo.

A geração de valor através de ganho por competitividade foi um critério a ser considerado em 6 das 9 metas encontradas e apresenta uma das principais características associadas à estratégia econômica com relação à fabricação de produtos com borracha regenerada. Por se tratar de um produto com potencial ganho ambiental por utilizar processos com redução de consumo de derivados de petróleo e emissão de poluentes, apresentando menores riscos para a saúde humana e biodiversidade, é possível obter vantagens competitivas, diferenciando-se o produto de seus concorrentes pelo ganho de qualidade ambiental. Especificamente para o ramo do setor calçadista de chinelos, fonte do resíduo estudado nesse trabalho, a diferenciação pela atratividade ambiental pode ser um fator de grande importância para o produto final, podendo levar inclusive ao ganho de imagem da empresa, por adotar práticas mais sustentáveis (MAY, 2010).

O critério de viabilidade técnica foi verificado nesse estudo comparando-se o ZNIBU com outro regenerador já utilizado comercialmente e que também não gera nitrosaminas, sendo obtido resultados semelhantes, levando a indicação de que o ZNIBU apresenta potencial de oferecer bons resultados como regenerador. Entretanto a verificação da viabilidade técnica da utilização do ZNIBU demanda estudos comparativos com outros regeneradores e também um maior detalhamento dos possíveis usos, visto que, a depender do produtos final, podem existir maiores ou menores restrições com relação às suas propriedades mecânicas. Assim, de maneira preliminar este trabalho verificou, em consonância com trabalhos anteriores (MORENO, 2016 e MORENO et al., 2017) que o ZNIBU apresenta um bom potencial de uso, porém estudos mais específicos devem ser realizados e podem vir a ser uma fraqueza a depender do uso esperado.

Os principais pontos negativos encontrados nesse trabalho referem-se ao custo de utilização do ZNIBU. A avaliação econômica realizada indicou que o ZNIBU apresenta um custo muito mais elevado que o do TBBS e, mesmo o TBBS, apresenta um custo mais elevado que as principais formas de destinação de resíduos de borracha realizadas atualmente (coprocessamento e destinação para

aterros sanitários). Esse critério apresenta os principais desafios associados a viabilidade de uso do ZNIBU, levando-se a necessidade de reduções de custos de processos, conforme comentado no capítulo 5.2. O potencial e ganho de competitividade pode ajudar a favorecer o uso do ZNIBU, porém, visto que seu custo foi superior ao do TBBS, demanda-se uma diminuição do custo pois os produtos obtidos aparentemente seriam semelhantes.

Dessa maneira, a avaliação da matriz FOFA indicou que a utilização do ZNIBU como regenerador de borracha apresenta elevado potencial de ganho de competitividade, oferecendo possibilidade de produção de materiais com menor consumo de recursos naturais não renováveis, com baixo risco para a saúde humana e para o meio ambiente, entretanto, o seu custo de produção ainda é alto e demanda estudos no sentido de reduzi-los para que torne o seu uso mais competitivo quando comparado a outros regeneradores. Também é importante a realização de estudos mais detalhados e específicos sobre a viabilidade técnica do uso do ZNIBU, pois as características específicas dos materiais desejados podem demandar diferentes propriedades mecânicas.

## **6. CONCLUSÃO**

### **6.1 Objetivo geral**

A avaliação do uso do ZNIBU como regenerador de borracha através de matriz FOFA atendeu aos objetivos esperados, indicando pontos estratégicos e relevantes relacionados ao tema. Conforme esperado e verificado na literatura, o resultado obtido apresentou-se como uma avaliação preliminar e inicial do assunto, oferecendo informações importantes a serem consideradas em trabalhos subsequentes.

### **6.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos do trabalho foram atendidos, conforme indicado a seguir:

Através da construção da matriz FOFA foi possível verificar que o ZNIBU apresentou bom desempenho técnico e ambiental, indicando um potencial de uso que pode favorecer a obtenção de produtos ambientalmente amigáveis, podendo levar a ganhos competitivos no mercado. Entretanto, o custo associado apresentou-se como um importante fator limitante, demandando estudos e trabalhos que busquem reduzi-los para aumentar a sua competitividade. Importante destacar o fato de o ZNIBU não gerar subprodutos cancerígenos, de forma que esta tecnologia apresenta grande diferenciação a diversos tipos de regeneradores utilizados atualmente.

Os ensaios reométricos e mecânicos comparativos com TBBS possibilitaram verificar o desempenho do ZNIBU com relação a um regenerador já utilizado, apresentando resultados semelhantes, indicando grande potencial de utilização. Estudos mais detalhados devem ser conduzidos, visando identificar exatamente quais as características técnicas necessárias para utilização da borracha regenerada, demandando, para esse trabalho, que se especifique quais usos são esperados para o material, inclusive avaliando-se a pertinência de compará-lo com um material produzido a partir de borracha virgem.

Através da matriz FOFA, foi possível verificar que o fato do ZNIBU não gerar subprodutos cancerígenos e poupar o uso de recursos naturais são características importantes associadas a sua utilização, sendo este um fator relevante para sua competitividade no mercado.

A matriz FOFA se mostrou como uma ferramenta adequada para a identificação dos principais fatores associados ao uso do ZNIBU que devem ser considerados para sua utilização como regenerador de resíduo de borracha.

Considerando-se os resultados obtidos, entende-se que os objetivos foram atendidos e oferecem subsídios para a elaboração de trabalhos futuros, como a realização de estudos comparativos com outros regeneradores, estudos de propriedades técnicas específicas para determinadas aplicações e também comparações de materiais regenerados com ZNIBU e materiais produzidos a partir de matéria-prima virgem. Verificou-se também a necessidade de realização de trabalhos que busquem reduzir o custo associado à síntese do ZNIBU visto que, inicialmente, esta foi a variável que se apresentou como a mais desafiadora para sua viabilidade.

## REFERÊNCIAS

ABCP (Associação Brasileira De Cimento Portland). *Panorama do coprocessamento 2019*. Disponível em: <<https://coprocessamento.org.br/publicacoes/>>. Acessado em 14/10/2020

SOARES, E. L. S. F. *Estudo da caracterização gravimétrica e poder calorífico dos resíduos sólidos urbanos*. Dissertação de Mestrado (COPPE) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

ABRELPE (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Serviços Especiais). *Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2018/2019*. São Paulo, 2019.

ADHIKARI, B.; DE, D.; MAITI, S. *Reclamation and recycling of waste rubber*. Progress in Polymer Science. n. 25, p. 909-948, 2000.

ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica). *Resolução nº 875, de 10 e março de 2020 da Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL*; Estabelece os requisitos e procedimentos necessários à aprovação dos Estudos de Inventário Hidrelétrico de bacias hidrográficas, à obtenção de outorga de autorização para exploração de aproveitamentos hidrelétricos, à comunicação de implantação de Central Geradora Hidrelétrica com Capacidade Instalada Reduzida e à aprovação de Estudos de Viabilidade Técnica e Econômica e Projeto Básico de Usina Hidrelétrica sujeita à concessão. Brasil, 2020

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). *Anuário Estatístico Brasileiro - 2019*. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuario-estatistico/2019/2019-anuario-versao-impressao.pdf>>. Acesso em: 16/11/2020.

ARRUDA, M. M. S. *Síntese, caracterização e ação como agente acelerador do bis(fenilsulfonilditiocarbimato)zincato(ii) de tetrabutilamônio em composição de borracha nitrílica*. Dissertação de Mestrado (IMA) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2015.

BARBOSA, G. S. *O Desafio Do Desenvolvimento Sustentável. Visões*, n. 4, p. 63–72, 2008.

BOGOVSKI, P.; BOGOVSKI, S. *Special report animal species in which n-nitroso compounds induce cancer*. International Journal of Cancer, V. 27, p. 471-474, 1981

BRASIL. *Lei n° 12.305, de 2 de Agosto de 2010*, Institui a Política nacional de resíduos sólidos; altera a Lei n° 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Publicada no DOU de 3 de agosto de 2010. Brasília, DF.

BRMA (British Rubber Manufacturers Association). *Code of practice: toxicity ad safe handling of rubber chemicals*. London, 1990.

CAVADAS BARCELLOS, F.; OLIVEIRA, J.; MIBIELLI DE CARVALHO, P. *Investimento ambiental em indústrias sujas e intensivas em recursos naturais e energia. Revibec: revista iberoamericana de economía ecológica*. v. 12, n. 0, p. 33-50–50, 2009.

CONAMA. *Resolução N° 416, de 30 de Setembro De 2009*, Dispõe sobre a prevenção à degradação ambiental causada por pneus inservíveis e sua destinação ambientalmente adequada, e dá outras providências. Publicada no DOU n° de 3 de outubro de 2009. Brasília, DF.

DE HARO MORENO, P. H. *Avaliação da eficiencia 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, 2016.

DE HARO MORENO, P. H. 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.

DE OLIVEIRA, I. et al. *the Evaluation of Bis ( 4Methylphenylsulfonyldithiocarbimato) Zincate ( li ) ( Znibu ) Activity in the Vulcanization of Nbr Compounds*. Chemistry and Chemical Technology, v. 4, n. 3, p. 10–13, 2010.

DIAS, J. L. et al. Reciclagem e Aplicações da Borracha Sintética de Chinelos Descartados no Design de Produtos. [S. l.], p. 171–185, 2019. Disponível em: [https://doi.org/10.5151/ped2018-8.2\\_aco\\_16](https://doi.org/10.5151/ped2018-8.2_aco_16)

DIN 53504:2009-10 (Deutsches Institut für Normung). *Testing of rubber - determination of tensile strength at break, tensile stress at yield, elongation at break and stress values in a tensile test*, 2009.

DUTRA, C. B. et al. *Nitrosaminas voláteis em alimentos*. Alimentos e Nutrição, v. 18, p. 111–120, 2007.

ESCÓCIO, V. A. et al. *Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica*. Polímeros, v. 14, n. 1, p. 13–16, 2004.

FORMELA, Kr. et al. *Curing characteristics, mechanical and thermal properties of reclaimed ground tire rubber cured with various vulcanizing systems*. Iranian Polymer Journal (English Edition), v. 24, n. 4, p. 289–297, 2015.

FORREST, M. *Recycling and re-use of waste rubber*. 1 ed. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK: Smithers Information Ltd. 2014.

GUIDOLIN, S. M.; COSTA, A. C. R.; ROCHA, E. R. P. *Indústria calçadista e estratégias de fortalecimento da competitividade*. BNDES Setorial, v. 31, p. 147–148, 2010.

HELMS, M. M.; NIXON, J.. *Exploring SWOT analysis – where are we now?: A review of academic research from the last decade*. Journal of Strategy and Management, v. 3, n. 3, p. 215-251, 2010.

HOURNEAUX JUNIOR, F., et al. *Análise dos stakeholders das empresas industriais do estado de São Paulo*. Revista de Administração, v. 49, n. 1, p. 158–170, 2014.

IPEA (Instituto De Pesquisa Econômica Aplicada). *Diagnóstico dos Resíduos Sólidos*

*Industriais - Relatório de Pesquisa*. Brasília, 2012.

JACOBI, P. R.; BESEN, G. R. *Sustentabilidade urbana e redução de resíduos*. Estudos Avançados, v. 25, n. 71, p. 135–158, 2011.

KAMRAN, M.; FAZAL, M. R.; MUDASSAR, M. *Towards empowerment of the renewable energy sector in Pakistan for sustainable energy evolution: SWOT analysis*. Renewable Energy, v. 146, p. 543–558, 2020.

LAGO, R. M. et al. Pyrolysis of rubber wastes from the mining industry for the production of fuels: Pilot scale studies. **Polimeros**, [S. l.], v. 27, p. 42–47, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.2089>

LEIBER, T.; STENSAKER, Bj.; HARVEY, L. C.. *Bridging theory and practice of impact evaluation of quality management in higher education institutions: a SWOT analysis*. European Journal of Higher Education, v. 8, n. 3, p. 351–365, 2018.

LIJINSKY, W.; EPSTEIN, S. S. *Nitrosamines as environmental carcinogens*. Nature, v. 225, n. 5227, p. 21–23, 1970.

LIMA, M. A. M. *Introdução aos materiais e processos para designers*. 1 ed. Editora Ciência Moderna: Rio de Janeiro, 2006.

MANCINI, 2020. *Tipos de Resíduos*. Disciplina: Manejo de Resíduos Sólidos. Disponível em: <https://www.sorocaba.unesp.br/Home/Graduacao/EngenhariaAmbienta/SandroD.Mancini/4---tipos-de-residuos---manejo.pdf>. Acessado em: 07/08/2020.

MANTOVANI, V. A. *Caracterização detalhada dos resíduos sólidos domiciliares de Sorocaba visando melhorias do sistema de coleta seletiva*. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), São Paulo, 2013.

MARIANO, R. M. et al. *Synthesis, spectroscopic characterization and vulcanization activity of a new compound containing the anion bis(4-methylphenylsulfonyldithiocarbimato)zincate(II)*. European Polymer Journal, v. 43, n. 11, p. 4706–4711, 2007.

MARIANO, R. M. et al. *Avaliação de bis(4-metilfenilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio como acelerador em composições de borracha natural*. Polimeros, v. 18, n. 4, p. 297–301, 2008.

MARK, J. E.; ERMAN, B. R., EIRICH, F. R. *Science and Technology of Rubber*. 3 ed. Elsevier Academic Press: Burlington, USA, 2005.

MAY, P. H. *Economia do Meio Ambiente: teoria e prática*. 2 ed. GEN LTC: Rio de Janeiro, 2010.

MENDES, I. T. D. O. *Avaliação do bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato) zincato – II de tetrabutilamonio como acelerador em composições de borracha nitrílica*. Tese de Doutorado (IMA), Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

MOK, K. L.; ENG, A. H. *Characterisation of crosslinks in vulcanised rubbers: From simple to advanced techniques*. Malaysian Journal of Chemistry, v. 20, n. 1, p. 118–127, 2018.

OLIVEIRA, M. R. L.; DE BELLIS, V. M. *Preparation of novel cobalt(III) complexes with dithiocarbimatoes derived from sulfonamides*. Transition Metal Chemistry, v. 24, n. 2, p. 127–130, 1999.

OURY, B.; LIMASSET, J. C.; PROTOIS, J. C. *Assessment of exposure to carcinogenic N-nitrosamines in the rubber industry*. International Archives of Occupational and Environmental Health, v. 70, n. 4, p. 261–271, 1997.

PARIN SHETH, R. N. D. *Nitrosamine generating accelerators in curing of rubber*. International Journal for Scientific Research & Development, v. 1, n. 3, p. 2321–

0613, 2013.

PAULA, R. P. et al. *Vantagens da aplicação da reciclagem de borracha : Um estudo de caso em uma empresa fabricante de solados*. XXXIII Encontro nacional de engenharia de produção, 2013.

RAJAN, V. V. et al. *Science and technology of rubber reclamation with special attention to NR-based waste latex products*. Progress in Polymer Science (Oxford), v. 31, n. 9, p. 811–834, 2006.

REISSMANN, D.; THRÄN, D.; BEZAMA, A. *Techno-economic and environmental suitability criteria of hydrothermal processes for treating biogenic residues: A SWOT analysis approach*. Journal of Cleaner Production, v. 200, p. 293–304, 2018.

REZENDE, J. H. et al. *Composição gravimétrica e peso específico dos resíduos sólidos urbanos em Jaú (SP)*. Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 18, n. 1, p. 1–8, 2013.

SAE-OUI, P. et al. *Influence of accelerator type on properties of NR/EPDM blends*. Polymer Testing, v. 26, n. 8, p. 1062–1067, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.07.004>

SANTOS, Leonardo F. V. et al. *Tetrabutilamônio como Acelerador no Processo de Vulcanização do Elastômero Polibutadieno*. [S. l.], v. 21, n. li, p. 299–304, 2011.

SEBRAE (Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas). *Mercado de chinelos no Brasil e as oportunidades para o mundial*. Disponível em: [https://bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS\\_CHRONUS/bds/bds.nsf/79c2e1cc5e2de95af64e830bcf437e1c/\\$File/5114.pdf](https://bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/79c2e1cc5e2de95af64e830bcf437e1c/$File/5114.pdf). Acessado em: 27/08/2020.

SEBRAE (Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas). *Saiba como gastar menos e economizar mais com a economia de escala*. Disponível em: <https://m.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/artigos/economia-de-escala-gaste-meno>

s-e-produza-mais,b23732f8d0cbf410VgnVCM1000004c00210aRCRD>. Acessado em: 21/05/2020.

SMAC (Secretaria Municipal de Meio Ambiente). *Diagnóstico preliminar de resíduos sólidos da cidade do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, 2015.

SNIS (Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento). *Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos - 2018*. Brasília, 2019.

SOARES, E. L. S. F. *Estudo da caracterização gravimétrica e poder calorífico dos resíduos sólidos urbanos*. Dissertação de Mestrado (COPPE) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

STRAIF, K. et al. *Exposure to high concentrations of nitrosamines and cancer mortality among a cohort of rubber workers*. *Occupational and Environmental Medicine*, v. 57, n. 3, p. 180–187, 2000.

WCDE (World Commission On Environment And Development). *Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future (The Brundtland Report)*. Oslo, 1987.

TEIXEIRA, D. H.; DAMACENA, F. D. L. *A gestão dos Resíduos Sólidos da Indústria de Artefatos de Borracha no Rio Grande do Sul e a Política Nacional dos Resíduos Sólidos*. XXII Encontro Nacional CONPEDI/UNINOVE, p. 441. São Paulo, 2013.

YEHIA, A. A. et al. *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.

ZIGLIO, L. *A Convenção de Basiléia e o Destino dos Resíduos Industriais no Brasil*. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo (USP), 2011.