



Universidade do Minho

Aproveitamento Industrial da Borracha Reciclada de Pneus Usados

(a reciclagem do resíduo 160103 da L.E.R.)

Tese submetida a aprovação da Escola de Engenharia da Universidade do Minho

Para obtenção do grau de Mestre em Gestão Ambiental

Orientado pela Exma. Doutora Clara Cramez



Agradecimentos

À Isabel

E ainda, pelo apoio, motivação e trabalho de equipa, a: Clara Cramez,
Fátima Poças, Eugénio Ferreira, Manuel Rebelo
Laia Martins, Vítor Maia e Saturnino López



Resumo

As actuais sociedades de elevado conforto estão a descartar um pneu de cerca de 9 a 10kg, por habitante e por ano.

Estes pneus não são um residuo perigoso, mas a sua forma traz problemas sanitários e dificuldades importantes na sua disposição final. Além de que, se impropriamente armazenados, podem incendiar-se acidentalmente tornando-se num problema ambiental grave.

O processamento deste residuo é um dilema, já que o valor intrínseco dos bens que o constituem são altos, mas o seu aproveitamento cria dificuldades logísticas e tecnológicas que fazem com que os processos de reciclagem tenham custos elevados.

Os pneus são constituídos essencialmente por borrachas, natural e sintéticas, vulcanizadas e o processo de vulcanização faz com que o reaproveitamento dos seus constituintes originais seja impossível, quer pela impossibilidade de reverter o processo de vulcanização quer pela impossibilidade de separar da matriz molecular criada os restantes componentes. Esta dificuldade é acrescida dada a disparidade das naturezas dos materiais utilizados no fabrico do pneu.

Os governos dos países mais desenvolvidos têm criado por via legislativa, ambientes propícios a uma correcta disposição final deste residuo. Nos Estados Unidos da América o caminho seguido tem sido o de procurar influenciar o mercado, na Europa a opção preferida tem sido a de responsabilizar o fabricante do bem pelo eliminar do residuo, de forma ambientalmente correcta. Tende a considerar-se, na Europa, que o poluidor é quem produz o bem e não quem o utiliza.

Portugal não foge a esta regra e tem tido algum pioneirismo na procura de soluções.

A opção em Portugal foi a de obrigar os produtores a constituir uma Entidade Gestora do Sistema de Gestão de Pneus Usados.

No presente trabalho analisa-se a legislação que implementa o Sistema de Gestão de Pneus Usados, a sua praticabilidade, oportunidade, limites e incoerências. Compara-se a solução adoptada em Portugal com as soluções implementadas noutros países.

É, ainda, avaliada a utilização de técnicas industriais de baixo custo e fácil implementação que permitam o consumo do granulado de borracha resultante da reciclagem dos pneus, em grandes quantidades e que possam representar soluções ambiental e economicamente eficientes para a valorização destes reciclados.



Abstract

Present comfort demanding societies are throwing away one tyre, weighing 9 to 10kg, per inhabitant per year.

These tyres are not considered a dangerous residue, but its shape brings sanitary problems and important difficulties to its final destination. Furthermore, if inadequately stored, they can accidentally get on fire becoming a serious problem for the environment and public health.

Processing this residue is a dilemma, the inherent constituents are valuable, but the technologic and logistics difficulties of the recovery process make the recycling process a very expensive one.

Tyres are mainly made of vulcanized rubber, natural and synthetic ones, and these constituents recovery is impossible once the vulcanization process takes place. It is also impossible to recover the other ingredients, from the molecular network created on vulcanizing. This difficulty is augmented due to the nature and variety of the materials used to build the tyre.

The governments in the most developed countries have been creating, through legislation, favorable conditions to a correct disposal of these residues. While in the United States of America the chosen way has been to influence the market, in Europe the preferred option has been to make the good's producer liable for the residue elimination in an environmental friendly way. In Europe the polluter is considered to be the producer of the good, not the user.

Portugal has been a pioneer in the search for solutions. The option has been to force the producers to create one only society for managing an extended producers responsibility framework called "SGPU - Sistema de Gestão de Pneus Usados" (Used Tyre Management System). In this work the legislation that implements the Portuguese SGPU is analyzed considering its feasibility, opportunity, limits and incoherencies. The solution chosen in Portugal is compared with options from other countries.

In this work it is also evaluated the use of industrial low cost techniques and easy procedures which could allow for the consumption of huge amounts of rubber resulting from tyre recycling and represent economical and environmental efficient solutions for the valorization of these recycled.



Resumen

Actualmente, los países desarrollados generan residuos de neumáticos a un ratio aproximado de 9 a 10kg, por habitante y por año.

Estos neumáticos no son un residuo peligroso, pero su forma aporta problemas sanitarios y dificultades importantes en su reciclado final. Y, además, si no se almacenan de forma apropiada, pueden incendiarse accidentalmente tornándose un problema medioambiental grave.

El procesamiento de este residuo es un dilema, porque el valor intrínseco de los materiales con que se fabrica es alto, pero su aprovechamiento genera dificultades logísticas y tecnológicas que suponen un alto coste en los procesos de reciclado.

Los neumáticos son fabricados esencialmente, por goma vulcanizada, natural y sintética y el proceso de vulcanización hace con que el reaprovechamiento de las materias primas originales sea imposible, bien por la imposibilidad de revertir el proceso, bien por la imposibilidad de separar de la matriz molecular creada los demás componentes utilizados en la fabricación del neumático. Los gobiernos de los países mas desarrollados han creado vía legislativa, ambientes propicios a un reciclado óptimo de este residuo. En Estados Unidos el camino seguido ha sido el de influir en los consumidores, mientras que en Europa la opción elegida es responsabilizar al fabricante del producto de la eliminación del mismo al final de su vida útil por procedimientos medioambientalmente correctos. En Europa se considera que el contaminador es quién produce el bien y no quien lo usa.

Portugal como país miembro de la Unión Europea también sigue esta regla y es pionero en la búsqueda de soluciones.

La opción de Portugal ha sido obligar a los productores a crear una Sociedad encargada del sistema de gestión de neumáticos usados (Entidad Gestora).

En lo presente estudio se analiza la legislación portuguesa que implementa el Sistema de Gestão de Pneus Usados (sistema de gestión de neumáticos usados de Portugal), su funcionamiento, oportunidad, límites e incoherencias. Por otro lado se compara la solución escogida por Portugal con las soluciones implementadas en otros países.

Por último se estudia la utilización de técnicas industriales de bajo coste y fácil implementación que permitan el consumo de granulado de caucho resultante de la reciclaje.



0 Índices e siglas

0.1 Índice de assuntos

ABSTRACT	IV
0 ÍNDICES E SIGLAS	VI
0.1 ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	VI
0.2 ÍNDICE DE FIGURAS.....	XI
0.3 ÍNDICE DE TABELAS.....	XIV
0.4 SIGLAS.....	XV
1 OBJECTIVOS E ÂMBITO	1
1.1 OBJECTIVOS.....	1
1.2 ÂMBITO.....	1
2 INTRODUÇÃO	2
2.1 O ORIGEM DO PNEU.....	2
2.2 O PNEU ACTUAL.....	3
2.3 A DIMENSÃO DO PROBLEMA.....	6
2.4 A ABORDAGEM LEGISLATIVA.....	9
2.5 EQUILÍBRIO FINANCEIRO.....	11
2.6 RELATIVAMENTE AO ÂMBITO DESTE TRABALHO.....	12
3 ENQUADRAMENTO LEGAL DA GESTÃO DO RESÍDUO PNEU USADO	13
3.1 RESÍDUOS, DL 178/2006 E DL 239/97.....	13
3.2 O SISTEMA DE GESTÃO DE PNEUS USADOS EM PORTUGAL, DL 111/2001 E ALTERAÇÕES PELO DL 43/2004.....	16
3.3 NA EUROPA.....	18
3.3.1 França.....	20
3.3.2 Espanha.....	20
3.4 NO RESTO DO MUNDO.....	21



3.4.1	<i>Coreia do Sul</i>	21
3.4.2	<i>Estados Unidos da América</i>	22
3.4.3	<i>Brasil</i>	23
3.4.4	<i>Nigéria</i>	24
3.4.5	<i>Japão e Austrália</i>	24
3.4.6	<i>África do Sul, China e Turquia</i>	24
3.5	O IMPACTO NO SGPU DO SISTEMA DE GESTÃO DE VEÍCULOS EM FIM DE VIDA (VfV).....	25
4	OS RS DAS POLÍTICAS DE AMBIENTE	27
4.1	REDUÇÃO.....	27
4.2	REUTILIZAÇÃO.....	28
4.3	RECICLAGEM.....	29
4.4	RECOLHA.....	33
5	A UTILIZAÇÃO DE RECICLADOS DE PNEU	36
5.1	MERCADOS.....	36
5.2	CICLO DE VIDA DO PNEU.....	41
5.3	PRODUTOS DA RECICLAGEM DE PNEUS.....	43
5.3.1	<i>Moagem, trituração ou granulagem</i>	43
5.3.2	<i>A regeneração e a desvulcanização</i>	46
5.3.3	<i>Valorização na indústria do aço</i>	48
5.3.4	<i>Valorização na indústria do cimento</i>	49
5.3.5	<i>Pirólise</i>	49
5.4	O APROVEITAMENTO DO GRANULADO DE BORRACHA SEM NENHUMA ALTERAÇÃO POSTERIOR.....	51
5.4.1	<i>Chips e pedaços</i>	51
5.4.2	<i>Granulados</i>	52
5.5	INCORPORAÇÃO DO GRANULADO DE BORRACHA EM NOVOS COMPOSTOS DE BORRACHA.....	53
5.6	REINCORPORAÇÃO DE BORRACHA EM NOVOS PNEUS.....	53
5.7	A PRODUÇÃO DE ASFALTOS MODIFICADOS.....	54
5.8	A INCORPORAÇÃO EM BETÕES MODIFICADOS.....	55



5.9	A PRODUÇÃO DE LIGAS OU MISTURAS COM TERMOPLÁSTICOS	55
5.9.1	<i>Elastómeros termoplásticos comerciais</i>	56
5.9.2	<i>Ligas de GTR com termoplásticos</i>	58
5.9.3	<i>A produção de TPV a partir de GTR</i>	61
6	ENSAIOS LABORATORIAIS DE PRODUÇÃO DE LIGAS DE GTR COM PP	67
6.1	MATERIAIS UTILIZADOS	67
6.1.1	<i>GTR – granulado de borracha</i>	67
6.1.2	<i>PP – polipropileno</i>	68
6.1.3	<i>Aditivos utilizados</i>	68
6.2	PREPARAÇÃO DAS MISTURAS	69
6.3	CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS OBTIDAS	73
6.3.1	<i>Injecção dos provetes</i>	73
7	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E SUA ANÁLISE	75
7.1	ANÁLISE DO GRANULADO DE BORRACHA DE PNEU	75
7.2	A PRODUÇÃO DAS MISTURAS	78
7.3	PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS OBTIDOS	80
7.3.1	<i>Dureza</i>	80
7.3.2	<i>Resistência à tracção (tensão de cedência e deformação na rotura)</i>	81
7.3.3	<i>Remanescência à compressão (compression set)</i>	82
7.3.4	<i>Análise das curvas dos ensaios de resistência à tracção</i>	82
7.3.5	<i>Análise das superfícies de fractura</i>	87
7.3.6	<i>Análise da microestrutura dos compostos</i>	91
8	ANÁLISE CRÍTICA	94
8.1	O SISTEMA DE GESTÃO	94
8.1.1	<i>Diminuição dos impactos ambientais</i>	94
8.1.2	<i>Pneus Verdes</i>	95
8.1.3	<i>Peso ou unidades (recauchutagem)</i>	95



8.1.4	<i>Objectivos do DL 111/2001 para a Recauchutagem.....</i>	97
8.1.5	<i>Ecovalor.....</i>	98
8.1.6	<i>Responsabilidade do produtor.....</i>	100
8.1.7	<i>Mais pneus novos do que usados?.....</i>	101
8.1.8	<i>VFV, incorporação, artº6º do DL196/2003 e contra-ordenações do artº24º.....</i>	102
8.1.9	<i>Recolha de pneus abandonados.....</i>	103
8.2	O APROVEITAMENTO INDUSTRIAL DE BORRACHA RECICLADA DE PNEUS USADOS.....	105
8.2.1	<i>Investigação em curso sobre GTR.....</i>	105
8.2.2	<i>Dos ensaios realizados no presente trabalho.....</i>	106
8.2.3	<i>Investigação sobre trituração criogénica conjunta e molhabilidade do PP.....</i>	106
8.2.4	<i>O que o autor gostaria de ter tido a oportunidade de investigar.....</i>	106
9	CONCLUSÕES.....	108
10	REFERÊNCIAS DOCUMENTAIS	111
10.1	LIVROS E REVISTAS IMPRESSAS.....	111
10.2	DOCUMENTOS LEGAIS	116
10.3	NORMAS.....	117
10.4	INTERNET.....	117
10.5	FOLHETOS COMERCIAIS	120
11	ANEXOS	122
11.1	VALORES COMPILADOS PELA VALORPNEU	122
11.1.1	<i>Exercício de 2005.....</i>	122
11.1.2	<i>Exercício de 2004.....</i>	123
11.2	ENTIDADES RELEVANTES NO SISTEMA DE GESTÃO INTEGRADO EM PORTUGAL [85]	124
11.2.1	<i>Gestora.....</i>	124
11.2.2	<i>Pontos de recolha do Sistema de Gestão de Pneus Usados.....</i>	124
11.2.3	<i>Associação de Recauchutadores Portugueses</i>	126
11.2.4	<i>Recicladores.....</i>	126



11.2.5	<i>Incineradores</i>	127
11.3	RESUMO DE CATEGORIAS DE MATERIAIS BASEADOS EM PNEUS USADOS E SUAS PRINCIPAIS APLICAÇÕES, ADAPTADO [1]....	128
11.4	DESTINOS DOS RESÍDUOS DE PNEUS NA EUROPA, POR ORDEM DECRESCENTE DE RECAUCHUTADOS, 2005, ADAPTADO DE ETRMA [91]	130
11.5	PROCESSO DE FABRICO DE PNEUS, ADAPTADO [113].....	131
11.6	POLÍMEROS E VULCANIZAÇÃO	132
11.6.1	<i>PP – polipropileno</i>	132
11.6.2	<i>NR, borracha natural, e IR, poliisopreno</i>	133
11.6.3	<i>BR e SBR, polibutadieno e estireno-butadieno</i>	135
11.6.4	<i>IIR – Butil e os seus derivados halogenados, CIIR – clorobutil e BIIR – bromobutil</i>	136
11.6.5	<i>A vulcanização</i>	137
11.7	MOPLEN RP234T	141



0.2 Índice de figuras

Figura 1: A “aerial wheel” de Thomson, imagem retirada do site não oficial da cidade de Stonehaven [81]	2
Figura 2: Componentes do pneu, adaptado de TROESTER Machinery Ltd, Hanöver, Alemanha.	3
Figura 3: Fogo em pilha de pneus durante o Verão de 1999. Em Stanislaus, EUA. [83]	6
Figura 4: Escorrência de óleos, resultado do fogo da Figura 3 [83]	7
Figura 5: Organização do controlo dos resíduos de pneus em fim de vida, na Europa, em 2005. Adaptado de ALIAPUR	19
Figura 6: Composição mássica média de VFV. Dados de 2000, de ACORD, Annual Report 2001 [107]	25
Figura 7: Baloço de jardim de Wildlife Creations, Patrick Palumbo	29
Figura 8: Barreira com pneus, construída pelo processo PNEUSOL [95]	30
Figura 9: Produtos da reciclagem de pneus, adaptado de Aliapur	32
Figura 10: Consumo de pneus usados nos EUA, em 2003. Não está incluída a recauchutagem. Adaptado de RMA [18].	37
Figura 11: Consumo de pneus usados nos EUA, em 2005. Não estão incluídos os pneus recauchutados. Adaptado de RMA [19]	38
Figura 12: Consumo de pneus usados na Europa (25 países), em 2005. Dados de ETRMA (BLIC), Trends & Figures	39
Figura 13: Consumos de pneus usados em 2005, em Portugal, Espanha e França. Dados retirados de ETRMA, ELTs management in EU15 in 2005 [91]	40
Figura 14: Fases do ciclo de vida do pneu e respectivos impactos no ambiente [27].	41
Figura 15: Processo-tipo de reciclagem a temperatura ambiente. Adaptado de Reschener [102]	43
Figura 16 Processo-tipo de reciclagem criogénica. Adaptado de Reschener [102]	44
Figura 17: Esquema simplificado de TPV, partículas de elastómero vulcanizado envolvidas por termoplástico [4]	57
Figura 18: Micrografias SEM de mistura de 50% GTR com 50% rHDPE. Realizadas sob tensão: a) 0%; b) 13%; c) 17%. Retirada de [9]	59
Figura 19: Ensaios de tracção de misturas de PP/GTR, retirado de Lievana [10]	61
Figura 20: Curvas de tracção, apresentadas por Scholz [11], possivelmente de misturas Elaplasten®™ promovidas pela FARU.	60
Figura 21: Mecanismo de estabilização dinâmico proposto por Wiessner, adaptado de [13]	63
Figura 22: Mecanismos de comportamento sob deformação, adaptado de Wiessner [13]	64
Figura 23: Deformação da partícula e da matriz por aplicação de esforço de tracção	65
Figura 24: Deformação e cedência da matriz de TPE, retirado de [55]	66
Figura 25: Distribuição das dimensões nominais do FB 05 15 [88].	68



Figura 26: Configuração de fusos inicialmente utilizada e designada por configuração 1.	69
Figura 27: Um fuso com configuração 2 após preparação (esquerda) e par de fusos no final dos ensaios, ao desmontar para limpeza (direita).	70
Figura 28: Fotos do granulado, escala 1mm	75
Figura 29: Pormenores da parte lisa, escala 5µm	76
Figura 30: Pormenor das superfícies rugosas, escala de 5µm	76
Figura 31: Pormenor das superfícies rugosas, escala de 20µm	77
Figura 32: Fio extrudido	78
Figura 33: Fio extrudido à entrada do granulador	78
Figura 34: Fio de PP, close-up aquando da extrusão.	78
Figura 35: Granulado obtido	79
Figura 36: Babado de material na zona de mistura da extrusora	79
Figura 37: Curvas de tracção de PP puro	82
Figura 38: Curvas de tracção de PP, borracha de piso e parede de pneu e da mistura 30-50-20perox	83
Figura 39: Os mesmos valores da Figura 38, mas traçados em gráfico logarítmico-logarítmico	83
Figura 40: Tracção de misturas com 50% de PP e 50% de GTR RECIPNEU Grosso	84
Figura 41: Comparação entre granulado grosso e fino da RECIPNEU.	84
Figura 42: Comparação entre misturas 50-50. RECIPNEU fino, BioSafe sem e com peróxido	85
Figura 43: Ensaios de misturas com 30% de PP. RECIPNEU 50% grosso e 20% fino, com e sem peróxido, e 70% BioSafe	86
Figura 44: Fotografias SEM. Mistura 50-50 RECIPNEU fino, 20µm e 5µm	87
Figura 45: Imagens SEM das superfícies de fractura, de vários ensaios	89
Figura 46: Imagem SEM, de superfície de fractura de 50-50 grosso sem aditivos.	90
Figura 47: Fotos em campo claro de lâminas de compostos 50% GTR e 50% PP, BioSafe e RECIPNEU fino e grosso.	91
Figura 48: 50-50 RECIPNEU grosso, campo claro e luz polarizada	92
Figura 49: Fotografias de microscopia de transmissão de misturas 50-50 grosso com e sem TR065, em luz polarizada.	92
Figura 50: Fotografias em luz polarizada de secções das misturas 30-50-20 RECIPNEU perox e 70-30 BioSafe.	93
Figura 51: Deformação de partícula paralelipédica de borracha quando sujeita a esforços.	107
Figura 52: Isómeros possíveis do PP	133
Figura 53: O monómero isopreno, e o poliisopreno ou borracha natural.	134
Figura 54: Os monómeros estireno e butadieno e o seu copolímero SBR	135



Figura 55: Estruturas do isoprenil no clorobutil	136
Figura 56: Estruturas do isoprenil no bromobutil	136
Figura 57: Vulcanização do polibutadieno [119]	139
Figura 58: Vulcanização, ligações sulfídicas entre moléculas de poliisopreno, retirado da página sobre alcadienos [118]	140
Figura 59: Vulcanização, ligações sulfídicas entre cadeias do elastómero [52]	140



0.3 Índice de tabelas

TABELA 1: COMPOSIÇÃO MÁSSICA MÉDIA DE UM PNEU [1].	4
TABELA 2: VALORES DE CONSUMO DE BORRACHA E DE PRODUÇÃO DE RECICLADOS DE PNEU PARA UMA TAXA DE RECICLAGEM DE 60%, CALCULADA NOS TERMOS DO DL 43/2004. UNIDADES: MILHARES DE TONELADAS.	8
TABELA 3: TABELA DE ECOVALORES A PAGAR PELOS PRODUTORES. VALORES DEFINIDOS PELA VALORPNEU [85]	17
TABELA 4: INFORMAÇÃO PUBLICADA SOBRE O SISTEMA DE GESTÃO DE PNEUS EM PORTUGAL, EM 2005.	36
TABELA 5: COMPARAÇÃO ENTRE ACONTECIMENTOS NA PRODUÇÃO DE TPV E NA MISTURAÇÃO DE GTR COM PP	58
TABELA 6: ENSAIOS REALIZADOS	71
TABELA 7: TEMPERATURAS ATINGIDAS NA ZONA DE MISTURA E SET-POINT DEFINIDOS: NA ADMISSÃO E ZONA DE MISTURA, 1, E RESTANTES, 2.	72
TABELA 8: INJECCÃO DE PROVETES, MÁQUINA UTILIZADA E TEMPO DE INJECCÃO.	74
TABELA 9: DUREZAS MEDIDAS NOS PROVETES DE IMPACTO	80
TABELA 10: VALORES DE CEDÊNCIA, TENSÃO MÁXIMA SUPOSTADA, E DEFORMAÇÃO À CEDÊNCIA	81
TABELA 11: VALORES DE REMANESCÊNCIA À COMPRESSÃO (COMPRESSION SET)	82
TABELA 12: QUANTIDADES DE PNEUS RECAUCHUTADOS EXPORTADOS EM 2005, NO ÂMBITO DO SISTEMA INTEGRADO SGPU: INFORMAÇÃO GENTILMENTE CEDIDA POR VALORPNEU, 2006-03-30.	96
TABELA 13: SISTEMAS DE VULCANIZAÇÃO	138



0.4 Siglas

Sigla	Designação
ABIP	Associação Brasileira de Importadores de Pneus
ACAP	Associação do Comércio Automóvel de Portugal
ANIRP	Associação Nacional dos Industriais de Recauchutagem de Pneus
APIB	Associação Portuguesa dos Industriais de Borracha
ASTM	Sociedade Americana para testes de materiais (American Society for Testing of Materials)
BLIC	Bureaux de Liason des Industries du Cautchouc, actualmente substituída pela ETRMA.
BMB	Betumes Modificados com Borracha
BR	Butadieno (butadiene rubber)
CAGER	Comissão de Acompanhamento da Gestão de Resíduos
CG	Processo criogénico de trituração de pneus – RECIPNEU
DCP	Peróxido de dicumilo (dicumil peroxid)
DL	Decreto-Lei
DOT	Department of Transportation (e as especificações emitidas por estes departamentos)
EARI	European Association of the Rubber Industry, designação assumida pelo BLIC a partir de 2001 e até 2006
ED	Estabilização dinâmica
ELV	End of Life Vehicles
EPA	Environmental Protection Agency
EPR	Extended Producer Responsibility
ETRA	European Tyre Recyclers Association
ETRMA	European Tyre and Rubber Manufacturers Association Anteriormente designado por BLIC, até 2006.
EUA	Estados Unidos da América
EV	Vulcanização eficiente (efficient vulcanization)
GTR	Granulado de borracha de pneu (ground tyre rubber)
IIR	Poliisobutileno
IR	Poliisopreno (isoprene rubber)
ISO	International Standards Organization
LER	Lista Europeia de Resíduos
LNEC	Laboratório Nacional de Engenharia Civil
MBA	Misturas Betuminosas Abertas
MBT	Mercaptobenzotiazole
MTD	Melhor Tecnologia Disponível
NR	Borracha natural (natural rubber)
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
OMC	Organização Mundial de Comércio
PAH	Hidrocarboneto policíclico aromático (Polycyclic aromatic hydrocarbon)
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PERSU	Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos
PESGRI	Plano Estratégico de Resíduos Industriais
PET	Polietileno tereftalato
PP	Polipropileno
PTE	Passenger Tire Equivalent



Sigla	Designação
rHDPE	Polietileno de alta densidade reciclado (recycled HDPE)
RMA	Rubber Manufacturers Association (USA)
SBR	Estireno butadieno (styrene butadiene rubber)
SEM	Scanning Electron Microscopy (microscopia electrónica de varrimento)
SGASP	Sistema de Gestão Ambientalmente Sustentável de Pneus (Brasil)
SGPU	Sistema de Gestão de Pneus Usados
SIDDAMB	Sistema de Informação Documental Sobre Direito do Ambiente
SIRER	Sistema Integrado de Registo Electrónico de Resíduos
TA	Processo de trituração de pneus a temperatura ambiente – BioSafe
TPE	Elastómero termoplástico (Thermoplastic Elastomer)
TPO	Elastómero termoplástico olefínico
TPV	Elastómero termoplástico vulcanizado
VFV	Veículo em Fim de Vida



1 Objectivos e âmbito

1.1 Objectivos

São objectivos deste trabalho:

1. Avaliar o “estado da arte” do Sistema de Gestão de Pneus Usados em Portugal e a sua adequação ao mercado de pneus portugueses;
2. Contribuir para a melhoria da performance ambiental do SGPU, propondo alterações possíveis ao enquadramento legal;
3. Aumentar o conhecimento sobre a processabilidade dos granulados de borracha e a possibilidade de valorização a custos reduzidos, dos mesmos;
4. Contribuir para a redução do ónus suportado pelo consumidor de pneus na gestão do SGPU, quer pela avaliação do enquadramento legal, quer pelo estudo das utilizações dos granulados de pneus que, espera-se, possam contribuir para o aumento do seu valor no mercado.

1.2 Âmbito

O âmbito de realização deste trabalho é:

- O mercado português de pneus e o seu SGPU, na perspectiva de enquadramento legal e sua implementação;
- Avaliação de ensaios de mistura de GTR com polipropileno, em extrusora de duplo fuso, para o aproveitamento do granulado de borracha de pneus usados.

2 Introdução

2.1 O origem do pneu

A invenção do pneu remonta a 1845 e foi patenteada por Robert Whilliam Thomson.

Em 1844 havia sido patenteado por Charles Goodyear o processo de vulcanização da borracha. Goodyear descobriu acidentalmente que misturando borracha com enxofre e carbonato de chumbo e sujeitando-a a aquecimento, esta ficava com propriedades elásticas estáveis e não voltava a derreter.

Thomson [80] desenvolveu a ideia de encher um tubo de borracha com ar e segurá-lo preso às rodas de ferro. Assim, o andar dos coches e caleches seria mais suave.

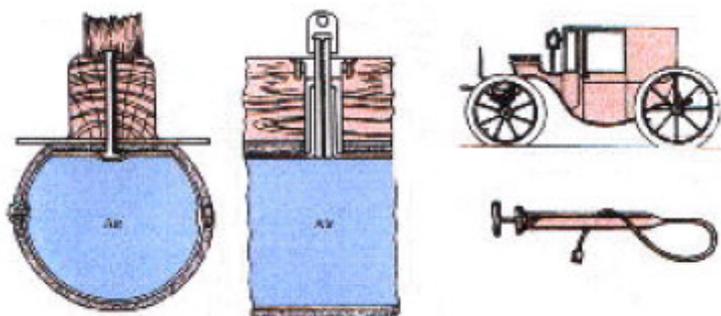


Figura 1: A “aerial wheel” de Thomson, imagem retirada do site não oficial da cidade de Stonehaven [81]

A palavra “pneu” deriva de pneumático. Este primeiro pneu era só uma “câmara-de-ar”. A invenção de Thomson, que ele baptizou de “Aerial Wheel”, consistia num tubo de borracha envolvido por uma capa de couro [81]. Esta capa de couro é que terá sido o precursor do pneu, ver Figura 1.

No entanto, o pneu só teve sucesso depois da invenção da bicicleta. Em 1888 John Boyd Dunlop patenteou novamente o pneu, desta vez aplicado às bicicletas. Só alguns anos depois é que Dunlop foi informado que a patente já tinha sido registada. A invenção de Thomson tinha tido tão pouca utilidade prática que caíra no esquecimento.

Com o aparecimento das máquinas automóveis, primeiro a vapor e logo em seguida com motor de combustão interna, os pneus foram sendo melhorados tornando-se cada vez mais sofisticados.

Em 1946 a Michelin patenteou o pneu radial [84], desde então o problema da reciclagem de pneus tem vindo a aumentar.

Até 1960 toda a reciclagem de pneus era fácil e o aproveitamento integral dos pneus em fim de vida era um facto [83]. A partir da criação do pneu radial a utilização de metais mais tenazes e em maior

quantidade, em especial nas cintas, bem como de telas mais variadas e mais compatibilizadas com os compostos de borracha tornaram o pneu um material difícil de granular e os seus componentes difíceis de separar. Juntando à dificuldade mecânica da granulação o aparecimento abundante de elastómeros sintéticos mais baratos tudo fez com que os produtos da reciclagem de pneus deixassem de ser competitivos.

2.2 O pneu actual

O pneu é, essencialmente, um toróide oco feito de borracha que, em serviço, é cheio de ar comprimido. É capaz de suportar mais de 50 vezes o seu peso [1] incansavelmente, ao longo de vários anos e de milhões de ciclos; um pneu de um veículo utilitário, a uma velocidade de 100km/hora, executa cerca de 50 mil ciclos por hora. O pneu tem de assegurar o máximo conforto e segurança quer o piso esteja seco ou molhado, seja o percurso liso ou irregular, a baixa ou a alta velocidade. É um artefacto confeccionado com cerca de 10 peças distintas, cada uma delas com cerca de 10 compostos químicos, alguns muito complexos, ver Figura 2.

Por tudo isso o pneu é uma maravilha da tecnologia mas, como é fiável, é esquecido até ao momento em que, desgastado, tem de ser substituído e passa a ser considerado resíduo tornando-se um problema ambiental.

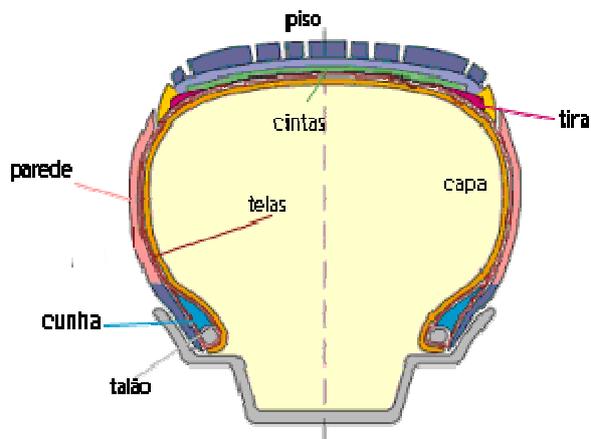
O pneu é confeccionado com as seguintes partes:

- Piso: representa cerca de 34% da massa de borracha do pneu

novos; o carro anda porque o pneu não desliza, “adere” ao solo, tem tracção. É a zona por onde o esforço do motor se transmite ao solo e permite ao veículo mover-se, curvar e travar. É um composto de borracha maciça que, no caso dos carros ligeiros, é essencialmente estireno-butadieno. Normalmente debaixo do piso ainda há uma camada fina de uma mistura diferente que melhora a adesividade do piso à carcaça, designada por ligação.

- Telas: são o “esqueleto” do pneu, o que lhe permite ter força e estabilidade. São compostas por um tecido revestido a borracha calandrada. O tecido é essencialmente poliéster, mas

Figura 2: Componentes do pneu, adaptado de TROESTER Machinery Ltd, Hanóver, Alemanha.





também pode ser Rayon® (celulose), algodão, Kevlar® (aramida) ou Nylon® (poliamida). Tem de ser muito flexível. Representa cerca de 12% da borracha do pneu novo.

- Cintas: reforçam e estabilizam o piso e protegem as telas. São a camada mais complexa do pneu. São construídas com um tecido de aço revestido a borracha. Também podem ser feitas com Nylon® ou Kevlar®. Constituem cerca de 10% do total de borracha do pneu novo.
- Talão: permite que o pneu fique solidário com a jante. É construído com um núcleo de arame de aço, envolto em borracha.
- Capa: camada que permite a impermeabilidade ao ar e substitui as câmaras-de-ar. Uma camada de uma mistura de borracha, normalmente baseada num halobutil (um poliisobutileno halogenado, pode ser clorobutil ou bromobutil). Constitui cerca de 12% do total de borracha do pneu novo.
- Parede: protege as telas das agressões laterais, passeios por exemplo. É uma camada de uma mistura baseada em borracha natural, necessita ser muito flexível. São responsáveis por aproximadamente 22% da borracha do pneu novo.
- Cunhas: reforçam o talão. São perfis de borracha muito dura.
- Tiras: reforços que podem ser construídos só com misturas de borracha ou com tecidos revestidos a borracha. Destinam-se a ajudar a dar forma ao pneu e a rematar pormenores de construção. A sua utilização é muito variável de fabricante para fabricante. Podem ser colocadas a formar ombros, a sujeitar os extremos das cintas, a proteger a zona de encaixe na jante ou a rematar os extremos das telas.

A composição mássica do pneu é aproximadamente a indicada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição mássica média de um pneu [1].

Composição	Pneu ligeiro	Pneu pesado
Peso médio	8kg	56kg
Polímero (elastómero)	43% (1/3 de NR)	45% (2/3 de NR)
Negro de fumo e sílica	27%	20%
Metais (essencialmente aço)	11%	22%
Têxteis	5%	1%
Óleos	8%	8%
Aditivos (enxofre e outros agentes de vulcanização, óxido de zinco, antioxidantes, antiozonantes, promotores de adesão, etc.)	6%	6%



Um pneu ligeiro tem, em média, uma vida esperada de 40000km, e um pneu pesado de 200000km, nas suas primeiras utilizações [1]. Em geral os pneus pesados suportam várias recauchutagens enquanto os pneus ligeiros são pouco recauchutados.

Durante o uso normal, de um pneu, o piso é o que se desgasta e a sua substituição é o objectivo da recauchutagem mas, por vezes, a recauchutagem é feita de todo o exterior do pneu, de talão a talão. Em caso de acidente no qual as telas fiquem danificadas, o pneu não pode ser aproveitado, seja qual for o seu nível de desgaste, por deixar de garantir as condições necessárias à segurança.

O processo de fabrico do pneu tem os seguintes passos, ver anexo 11.5:

- Misturação: os compostos de borracha são misturados normalmente em misturadores internos do tipo Banbury.
- Extrusão: são perfis extrudidos o piso, as tiras, as paredes e as cunhas. As cintas e os talões são coextrudidos por processos semelhantes ao do revestimento de cablagens.
- Calandragem: a capa é calandrada, bem como é calandrado o revestimento de borracha nas telas e em algumas tiras de tecido. As cintas também podem ser calandradas.
- Confecção: uma vez fabricadas as partes individuais do pneu, estas são montadas em verde (antes da vulcanização). A este processo chama-se confecção e é feito ainda com recurso a mão-de-obra, apesar da existência de robots cada vez mais autónomos.
- Vulcanização: depois de confeccionado o pneu vai a vulcanizar. A vulcanização é feita em prensas aquecidas a vapor. Antes da vulcanização as partes não conformes, de borracha extrudida ou calandrada que não tenham tecidos ou metais podem ser recicladas no processo, a partir daqui deixa de ser possível reciclar no processo.
- Inspecção/expedição: dadas as necessidades de segurança, os pneus são inspeccionados individualmente para detecção de eventuais falhas de fabrico. Os índices de insucesso não são negligenciáveis devido à quantidade de componentes, processos e operações manuais a que o fabrico está sujeito. O comportamento dos compostos de borracha em verde é muito sensível a condições ambientais ainda não totalmente dominadas. Valores próximos do 1% de rejeições são comuns e, estas rejeições, não podem ser recicladas no processo sendo tratadas como resíduos industriais.

2.3 A dimensão do problema

Nos países industrializados são usados, aproximadamente, o equivalente a um pneu de automóvel ligeiro por habitante por ano [102], ou seja 9kg/habitante/ano.

Não havendo interesse comercial na reciclagem de pneus usados, estes passaram a ser amontoados em enormes depósitos. Alguns depósitos atingiram milhões de pneus em pilhas, ao ar livre.

Estes depósitos introduzem graves problemas de saúde pública. Primeiro porque, quando expostos ao ar livre, armazenam pequenas poças de água das chuvas no seu interior. Essas pequenas poças de água são ótimas para a procriação e multiplicação de mosquitos. Segundo porque, em caso de incêndio das pilhas, os fogos criados são muito difíceis de extinguir e têm graves consequências ambientais.

A formação das poças de água tem especial relevância nos países tropicais onde os mosquitos são importantes vectores de propagação de doenças como a malária, o dengue ou a febre-amarela [73]. Suspeita-se que o responsável pela introdução desta última no Brasil, terá sido o comércio internacional de pneus usados.

A queima de pneus ao ar livre é de evitar pois dada a complexa composição química, essencialmente compostos de carbono orgânico com enxofre e com presença de cloro ou bromo, a combustão não controlada a baixas temperaturas leva à formação de compostos extremamente tóxicos como, por exemplo, as dioxinas. Acresce ainda a elevadíssima quantidade de matéria particulada, ver Figura 3, que se liberta dado a combustão ser incompleta. Aquando da combustão dos pneus há libertação de óleos, Figura 4, que, espalhados no solo e aquíferos, têm grande potencial poluente [83].

Por estes motivos, quer a queima a céu aberto quer a deposição ao ar livre, têm estado a ser proibidas por todo o mundo.

A eliminação de pneus por deposição em aterros sanitários também não é aconselhável porque, dada a sua forma de toróide oco, ocupa muito espaço e cria problemas de estabilidade nos aterros que não podem ser compactados convenientemente. Os espaços vazios deixados nos aterros são excelentes para a propagação de roedores.



Figura 3: Fogo em pilha de pneus durante o Verão de 1999. Em Stanislaus, EUA. [83]

Figura 4: Escorrência de óleos, resultado do fogo da Figura 3 [83]



Em consequência a deposição em aterro de pneus inteiros também está a ser proibida, e a tendência é proibir a sua deposição ainda que triturados. Na Europa a deposição em aterro já é proibida pela Directiva do Conselho 1999/31/CE de 26 de Abril [66].

No entanto, o pneu é um produto quimicamente muito estável e a sua capacidade calorífica é muito elevada, sendo mesmo superior à de muitos carvões.

Assim sendo e havendo a obrigatoriedade de triturar os pneus, também não faz sentido fazer a sua deposição em aterro: uma vez que triturados podem, e devem, ter aproveitamentos que rentabilizem a operação de trituração e permitam diminuir a exploração e extracção de matérias-primas.

Os pneus são um problema enquanto residuo e também um problema enquanto consumo de recursos naturais, em especial de petróleo mas também, entre outros, de ferro, enxofre e zinco.

Em Portugal, e de acordo com a VALORPNEU (ver tabela no anexo 11.1), em 2005 foram gerados cerca de 79,2 mil toneladas de pneus usados (mais 0,5% que em 2004). Destes foram recauchutados 19,8 mil toneladas (menos 3,6% que em 2004); reciclados 38,6 mil toneladas (mais 15,4% que em 2004) e valorizados energeticamente 16,2 mil toneladas (descida de 2,4% relativamente ao exercício anterior). No anexo 11.1.2 apresentam-se os valores compilados pela VALORPNEU relativos a 2004 e 2003.

De salientar que em 2005 ainda foram remetidos para aterro 1,6 mil toneladas de pneus, 2% do total recolhido no âmbito do Sistema de Gestão.

Em 2004, na Comunidade Europeia “dos 15 países” [89], a quantidade de pneus usados gerados foi de cerca de 250 milhões de unidades, perfazendo um peso total de cerca de 2,6 milhões de toneladas. Nos Estados Unidos da América os valores foram semelhantes [92,64]. No total, no planeta Terra, o montante de pneus usados descartados anualmente será de mil milhões de unidades [89] ou seja, cerca de 10 milhões de toneladas (10^{10} kg).

A produção mundial de borrachas, natural e sintética, é de cerca de 20 milhões de toneladas por ano (2×10^{10} kg), das quais quase 60% são utilizadas na manufactura de pneus [1] e 75% do total tem como destino utilizações relacionadas com a indústria automóvel [1]. A Comunidade Europeia é responsável por aproximadamente 25% do total mundial [1].



No caso dos resíduos de vidro ou de termoplásticos, grande parte da reciclagem pode ser conseguida dentro do circuito de consumo que lhes deu origem. Por exemplo, uma garrafa de vidro pode ser reincorporada na produção de garrafas de vidro, embora seja necessário acautelar que o vidro reciclado não seja utilizado para contactar alimentos, por questões de segurança. O PE pode ser reincorporado noutros produtos de polietileno, ainda que os produtos que incluem o reciclado possam ter utilizações “menos nobres” ou um pouco menos exigentes que a utilização original.

Tabela 2: Valores de consumo de borracha e de produção de reciclados de pneu para uma taxa de reciclagem de 60%, calculada nos termos do DL 43/2004. Unidades: milhares de toneladas

	Mundo	Europa	Portugal
Consumo de borracha	20000 a)	5000 a)	121 b)
Em pneus	12000 c)	3000 a)	73 e)
Total indústria automóvel	15000 c)	3750 c)	91 b)
Restantes utilizações	5000 c)	1250 c)	30 b)
Pneus usados gerados h)	10000 a)	2500 d)	79 e)
Reciclagem j)	5000 j)	1250 j)	39 f)
Reincorporação em pneus novos i)	1200	300	7
Restante a reciclar noutros destinos	3800 g)	950 g)	32 g)

Anotações nesta tabela:

- a) Valor obtido de [1];
- b) Valor estimado com base nos dados de valor pneu e nos rácios de [1], admitindo uma distribuição igual em Portugal e no mundo;
- c) Valor estimado com base em de [1];
- d) Valor estimado com base em de [1];
- e) Informação de VALORPNEU para o exercício de 2005, Anexo 11.1.1
- f) Informação de VALORPNEU para o exercício de 2005, Anexo 11.1.1. O valor de 60%, determinado pelo DL 43/2004, para 2005, foi de 34×10^6 kg. O cálculo é feito aplicando a seguinte fórmula (reciclados)/(recolhidos-recauchutados-reutilizados)
- g) Valor estimado subtraindo à linha de reciclagem pretendida a reincorporação em pneus novos
- h) Um pneu usado perde cerca de 10% do seu peso original
- i) Admitindo como possível uma reincorporação de 10% do peso do pneu novo
- j) Estimativa extrapolando o valor obtido em Portugal em 2005 e publicado pela VALORPNEU, de cerca de 65% dos pneus recolhidos e não recauchutados ou reutilizados.

Sendo a indústria de pneus o principal consumidor de borracha e não sendo possível uma reutilização em pneus novos por questões de segurança, resta pouco mais mercado onde reincorporar os reciclados. Isto é, se 65% dos pneus forem reciclados, como se pretende, e admitindo que os pneus novos poderão vir a ser produzidos com incorporação de 10% de borracha reciclada sobram aproximadamente cerca de 50% de reciclados. Estes 50% de reciclados representam 30% do total do consumo de borracha, já que os pneus são responsáveis por 60% do consumo actual de borracha. Esses 30% de reciclados são quase tanto como todo o consumo de borracha não utilizada em pneus, ver Tabela 2.



2.4 A abordagem legislativa

Num mundo em crescente consciência da necessidade de preservar o ambiente, quer evitando a perturbação causada pela deposição de resíduos, quer evitando a extracção de matérias-primas, torna-se evidente a necessidade de que os governos legislem a fim de serem controlados todos os aspectos do ciclo de vida dos bens que levam à produção significativa de resíduos ou à extracção exhaustiva de recursos naturais.

A Europa tem vindo a produzir legislação revolucionária na abordagem desta problemática e tem, através de directivas de adaptação obrigatória para a legislação nacional dos seus Estados-membros, interferido directamente no comportamento dos cidadãos acompanhando a consciencialização crescente e mudando hábitos individuais.

A tendência adoptada na Europa foi a de atribuir a responsabilidade pelos resíduos gerados ao produtor do bem e não ao utilizador do bem. Assim, através de documentos legais, tem sido promovida a criação de Sistemas de Gestão nos quais a responsabilidade pelo acompanhamento do bem até à eliminação final do seu resíduo é atribuída ao produtor ou introdutor do bem no território gerido. Nestes Sistemas de Gestão os objectivos são: 1º - a prevenção da produção dos resíduos; 2º - a sua reutilização; 3º - a sua reciclagem e, por fim, a valorização dos resíduos por alguma outra forma.

Um documento fundamental na política de resíduos europeia é a Directiva do Conselho 1999/31/CE, de 26 de Abril, relativa à deposição de resíduos em aterros. Nesta directiva fica proibida a deposição em aterro dos pneus inteiros a partir de 2003 e dos pneus triturados a partir de 2006. Esta directiva foi transcrita para o direito interno português pelo Decreto-Lei 152/2002 de 23 de Maio.

Em Portugal, para responder às imposições da Directiva do Conselho 1999/31/CE, de 26 de Abril, relativas aos pneus usados, foi publicado o Decreto-Lei 111/2001 de 6 de Abril, tendo sido posteriormente alterado pelo Decreto-Lei 43/2004 de 2 de Março [65]. Nos termos deste documento a responsabilidade da gestão dos pneus usados, terá obrigatoriamente de ser delegada a uma entidade gestora sem fins lucrativos devidamente licenciada para o efeito.

No caso em estudo, os pneus usados, os objectivos da Gestão Integrada são: 1º – a prevenção da produção de resíduo por implementação de medidas que aumentem a vida útil dos pneus; 2º – a recauchutagem como medida de reutilização; 3º – a reciclagem material que, actualmente, consiste em triturar os pneus e fazer a separação dos materiais (borracha, têxteis e aço); 4º - a valorização que,



actualmente, em Portugal consiste na valorização energética numa fábrica de cimento e numa unidade de co-geração.

De salientar que nos termos dos diplomas DL 111/2001 e DL 43/2004, acima referidos, são totalmente proibidos os encaminhamentos para deposição e a queima por qualquer forma excepto para aproveitamento energético por operadores autorizados.

O DL 111/2001 definiu objectivos quantitativos para a reutilização, reciclagem e valorização. Assim foi definido que o sistema de gestão é responsável por conseguir que, até Janeiro de 2007, sejam [85]:

- a) Recolhidos e correctamente encaminhados pelo menos 95% dos pneus usados gerados anualmente, conforme correcção introduzida pelo DL 43/2004;
- b) Recauchutados pelo menos 30% dos pneus usados gerados anualmente, conforme correcção introduzida pelo mesmo decreto-lei;
- c) Valorizados todos os pneus recolhidos e não recauchutados e que para:
 - c1) no mínimo 65% destes, sejam sujeitos a reciclagem material
 - c2) os restantes podem ser sujeitos a valorização energética.

No âmbito do sistema de gestão de pneus e pneus usados, que actualmente em Portugal é gerido pela Sociedade VALORPNEU, a responsabilidade do produtor termina quando o pneu é:

- a) Confiado a uma entidade licenciada para a sua recauchutagem;
- b) Confiado a uma entidade licenciada para a sua reciclagem (trituração), não havendo assunção de responsabilidade posterior relativamente ao destino a dar aos materiais triturados;
- c) Confiado a uma entidade licenciada para a sua incineração para recuperação energética, não havendo assunção posterior relativamente às cinzas e gases gerados, e ainda;
- d) Confiado a uma entidade que promova a valorização em construção civil e obras públicas (n.º 3 do art. 6º do DL 111/2001 de 6 de Abril).

A partir daqui a responsabilidade é dos operadores de resíduos que terão de estar devidamente licenciados para a actividade.

Para utilização em construção civil, caso d), não se considera que o valorizador seja um operador de resíduos e, por isso, não carece de licença específica. No entanto, caso a utilização prevista cesse, também não fica atribuída responsabilidade pelo seu correcto reencaminhamento para o sistema de gestão.



2.5 *Equilíbrio financeiro*

Para os pneus optou-se, em Portugal, por ter a gestão do sistema confiada a uma entidade sem fins lucrativos que represente os vários operadores intervenientes no sistema, à semelhança de outros fluxos de resíduos.

Para que todo o sistema funcione é necessário assegurar a viabilidade de todos os intervenientes. Conforme foi dito antes, compete aos produtores assegurar o funcionamento do sistema de gestão dos resíduos gerados. Por assegurar entende-se garantir os meios financeiros suficientes para que a entidade gestora e restantes intervenientes a jusante, possam cumprir as suas funções, bem como disponibilizar apoio técnico para o melhor desempenho de todos os intervenientes.

Embora a responsabilidade seja dos produtores, naturalmente todos os custos de um Sistema de Gestão de Resíduos recaem sobre os consumidores dos produtos, quer através de taxas quer através da formação do preço, dada a necessidade que os produtores têm de reflectirem os custos do Sistema nas suas políticas de preços.

Se for possível fazer com que todos os resíduos possam ter aplicações economicamente interessantes, então a viabilidade dos Sistemas de Gestão é facilmente assegurada e os custos de gestão deixam de ter de ser integralmente suportados pelo consumidor do produto. Isto é, se o valor de salvado for significativo, então o Sistema funciona por *tração* (“pull”) dos recuperadores de resíduos não sendo necessário tanto esforço por parte dos produtores a *empurrar* (“push”) o Sistema.

Como para qualquer outro produto o sucesso dos produtos dos resíduos dos pneus depende da relação entre os 4Ps do marketing: produto (Product); preço (Price); ponto (Placement); promoção (Promotion). Podemos considerar a existência de um quinto P, a procura; o interesse económico dos produtos dos resíduos dos pneus é determinado pela sua procura por parte de potenciais consumidores.

Os quatro primeiros Ps são da responsabilidade dos produtores exercida através do Sistema de Gestão Integrada, este quinto P, procura, é característico do consumidor. Estes factores são interdependentes e condicionam-se mutuamente.



2.6 Relativamente ao âmbito deste trabalho

Dado que quase todos os pneus reutilizados ou recauchutados, mais tarde ou mais cedo terão de ser reciclados ou valorizados, importa desenvolver produtos e métodos que permitam o maior aproveitamento e rentabilidade dos reciclados. De preferência métodos que permitam aproveitar ao máximo as notáveis propriedades dos compostos de borracha que constituem os pneus.

No presente trabalho realiza-se uma análise da opção Portuguesa pela implementação de um Sistema de Gestão Integrada, comparando-a com propostas de outros países.

Dado que, independentemente da abordagem legal adoptada, a melhor forma de evitar o abandono de pneus descartados é conseguir que os produtos resultantes da reciclagem material sejam atractivos para os consumidores, realizaram-se determinações e caracterizações de produtos e ligas resultantes da reciclagem material, contribuindo para um melhor conhecimento do potencial económico destes produtos para aumentar assim o valor residual dos pneus.

Quer os Governos quer os agentes económicos têm relevância na integração e melhoria dos Ps do marketing. É necessário que surjam mais produtos com um preço/valor que os torne interessantes para consumidores e produtores, sem necessidade de subvenções, para que o mercado funcione. No entanto é também necessário que os Governos continuem a actuar promovendo os ideais da sustentabilidade, regulando os produtos e dando credibilidade aos mesmos e, sobretudo, apoiando a investigação de alternativas que possam vir a tornar-se novos produtos comercialmente motivadores de procura.

A extensão da investigação desenvolvida no presente trabalho foi, naturalmente, condicionada pela disponibilidade de tempo e meios.



3 Enquadramento legal da gestão do Resíduo Pneu Usado

3.1 Resíduos, DL 178/2006 e DL 239/97

Nos termos da alínea u) do artigo 3º do Decreto-Lei nº 178/2006 de 5 de Setembro [68], Regime Jurídico da Gestão de Resíduos, resíduo é “qualquer substância ou objecto de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer, nomeadamente os identificados na Lista Europeia de Resíduos”.

O DL 178/2006 veio revogar o anterior DL 239/97 de 9 de Setembro [67], actualmente em vigor. E, tal como o seu antecessor, imputa a responsabilidade pela correcta gestão de resíduos ao produtor dos bens, conforme exigido pela Lei de Bases do Ambiente, Lei 11/87 de 7 de Abril [69], e pelas Directivas Comunitárias. Essa responsabilidade pode, ou deve, ser delegada a uma Entidade Gestora que agrupe a responsabilidade de vários, ou todos, os produtores de um dado fluxo de resíduos. Este DL 178/2006 veio transpor para o ordenamento jurídico nacional a Directiva nº 2006/12/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 5 de Abril.

O decreto-lei 239/97 reconhecia a incapacidade do Estado de defender a natureza e o ambiente, tal como consagrado na Constituição da República Portuguesa, sem o envolvimento da Sociedade Civil e reforçou a necessidade de uma co-responsabilidade social em matéria de gestão de resíduos. Gestão de resíduos que se pretende com uma política consistente ocupando lugar de destaque numa abrangente Política de Ambiente.

O quadro jurídico da gestão de resíduos havia sido definido entre nós pela primeira vez com o Decreto-Lei 488/85, de 25 de Novembro, e que seria revogado pelo DL nº310/95, de 20 de Novembro, tendo este transposto as Directivas nºs 91/156/CEE, de 18 de Março, e 91/689/CEE, de 12 de Dezembro.

No DL agora revogado, introduzia-se um mecanismo autónomo de autorização prévia para as operações de gestão de resíduos distinto do licenciamento das actividades em que tais operações se pudessem integrar. O Decreto-Lei 178/2006 vem reconhecer que a importância da gestão de resíduos é cada vez maior quer social quer economicamente. É como se a gestão de resíduos ganhasse vida própria independentemente das actividades económicas nas quais tem origem. Reforça-se a ideia de que a



minimização da produção de resíduos e o assegurar da sua gestão sustentável é uma questão de cidadania. O Estado reforça o reconhecimento da sua incapacidade como garante da protecção do ambiente e natureza face à, cada vez mais difícil, tarefa de controlar a poluição. Diz o legislador, no preâmbulo deste DL, que “... existe uma consciência cada vez mais clara de que a responsabilidade pela gestão dos resíduos deve ser partilhada pelo todo da colectividade: do produtor ao cidadão consumidor, do produtor do resíduo ao detentor, dos operadores de gestão às autoridades administrativas reguladoras”. O Estado fica para último entre os intervenientes, sendo só referido na sua qualidade de regulador, como se já não fosse interveniente no jogo mas só árbitro. O DL reconhece que o modelo em que o Estado se atribuiu uma posição de “comando e controle” foi ineficaz e ineficiente, à luz dos custos gerados. Propõe-se agora um modelo em que o Estado na sua função de regulação preste mais atenção ao planeamento da gestão de resíduos.

Este diploma procura tornar céleres as atribuições de licenças, clarificar as regras a que estas estão sujeitas, nomeadamente taxas e prazos, e ainda abre a possibilidade de revisão destas licenças em função de evoluções tecnológicas cada vez mais rápidas.

Reflexo duma maior autonomia das actividades de gestão de resíduos é a dispensa de licenças adicionais para as actividades de gestão de resíduos sujeitas a licenciamento ambiental e industrial, agora consagrada.

Outra grande inovação é a revisão dos procedimentos de registo de resíduos, prevendo a possibilidade de utilização da Internet como ferramenta de comunicação, para substituição de preenchimento dos inúmeros procedimentos burocráticos de controlo em vigor que traziam uma ineficiência e incerteza, além de um elevado custo burocrático às actividades de gestão de resíduos. Com esta nova ferramenta pretende-se também homogeneizar a informação recolhida e acelerar o seu tratamento.

Para o efeito cria-se o SIRER (Sistema Integrado de Registo Electrónico de Resíduos). A obrigatoriedade de efectuar o registo permanece a cargo dos produtores e operadores de gestão de resíduos mas facilita-se o acesso e o tratamento dos dados introduzidos, bem como se facilita a disponibilização ao público em geral, de informação actualizada.

Cria-se, pelo DL 178/2006, a Comissão de Acompanhamento de Gestão dos Resíduos (CAGER) com a obrigação de acompanhar a evolução do mercado de resíduos e incentivar o aproveitamento de resíduos e a adopção das melhores tecnologias disponíveis, MTDs. Mais uma vez reconhece-se a necessidade da intervenção da sociedade civil em detrimento da capacidade do Estado para lidar com a problemática do ambiente e natureza.



Reforça-se também a utilização de taxas enquanto elementos dissuasores das práticas lesivas do ambiente. Em contraponto propõe-se a dinamização dos mercados de resíduos para valorizar o aproveitamento dos mesmos como recurso material.

Reforçam-se conceitos antes definidos como o princípio do “poluidor-pagador” e da preferência da reutilização à reciclagem material, desta à recuperação energética e a preferência desta em detrimento da eliminação, seja por deposição ou por outro método qualquer.

Actualmente, de acordo com o Instituto de Resíduos [94] estão licenciadas Entidades Gestoras para oito sistemas integrados de distintos fluxos de Resíduos, a saber:

1. VALORPNEU, para pneus usados;
2. Sociedade Ponto Verde, para embalagens;
3. Valormed, para embalagens de medicamentos;
4. Ecopilhas, pilhas e acumuladores;
5. Valorcar, para veículos em fim de vida;
6. Sogilub, para óleos lubrificantes;
7. AMB3E e ERP-Portugal, para equipamentos eléctricos e electrónicos;
8. Valorfito, para embalagens e resíduos em agricultura.

Estas Entidades Gestoras assumem, para cada fluxo, as responsabilidades dos produtores de resíduos que representam.



3.2 O Sistema de Gestão de Pneus Usados em Portugal, DL 111/2001 e alterações pelo DL 43/2004

Na LER, Lista Europeia de Resíduos, Portaria n° 209/2004 de 3 de Março [70], o Código atribuído ao resíduo Pneu Usado é o 160103. Não é atribuído qualquer código aos pneus que não servem para o fim para que foram produzidos, como, por exemplo, os pneus rejeitados no controlo de qualidade das unidades de produção de pneus e que são resíduo, já que o detentor tem necessidade de se desfazer deles. Por vezes, aos pneus depois de triturados, é aplicado o Código 191204 – Resíduo de tratamento mecânico de resíduos, plástico e borracha [44].

O DL 178/2006, à semelhança do seu antecessor, encaminha, no ponto 2 do artigo 20°, a gestão de resíduos de pneus para diploma específico. O diploma que regula a Gestão de Resíduos de Pneus Usados é, actualmente, o Decreto-Lei n° 111/2001, de 6 de Abril, com as correcções introduzidas pelo Decreto-Lei n° 43/2004, de 2 de Março.

Nos termos do DL 239/97, os resíduos de pneus usados estão englobados pelo PERSU, Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos enquanto que os pneus rejeitados nas unidades de produção de pneus seriam enquadrados pelo PESGRI, Plano Estratégico de Resíduos Industriais. Tal não é alterado pelo diploma agora aprovado.

O Sistema de Gestão de Resíduos de Pneus Usados, SGPU, o já referido DL 111/2001, surgiu à luz do DL 239/97, assim como as alterações introduzidas ao SGPU pelo DL 43/2004.

Para satisfazer os requisitos deste diploma foi criada, pelas empresas responsáveis pela gestão de pneus usados, a sociedade VALORPNEU, uma entidade sem fins lucrativos e que foi licenciada no dia 7 de Outubro de 2002. O objectivo da VALORPNEU – Sistema de Gestão de Pneus Usados, SGPU, é a organização e a gestão do sistema de recolha e destino final de pneus usados conforme previsto no sistema integrado definido.

Esta sociedade tem como sócios fundadores:

- ACAP – Associação do Comércio Automóvel de Portugal;
- ANIRP – Associação Nacional dos Industriais de Recauchutagem de Pneus;
- APIB – Associação Portuguesa dos Industriais de Borracha.

Os objectivos são traduzidos quantitativamente, após a revisão introduzida pelo DL 43/2004 e até Janeiro de 2007, pelos seguintes números:



- Recolha de, pelo menos, 95% dos pneus usados anualmente gerados;
- Recauchutagem de, pelo menos, 30% dos pneus usados anualmente gerados;
- Reciclagem de, pelo menos, 65% dos pneus anualmente recolhidos e não recauchutados;
- Valorização energética dos restantes pneus recolhidos e não reciclados.

De salientar que o decreto se refere sempre a “os pneus” ou “dos pneus”, para efeitos de contagem e rácios, não sendo nunca indicado que estes devam ser calculados numa base mássica.

Para efeitos do cálculo da contribuição financeira devida pelos produtores à entidade gestora, conforme alínea 4c) do artigo 8º do DL 111/2001, a VALORPNEU [85] definiu as seguintes contribuições por pneu, classificados por classe, ver Tabela 3:

Tabela 3: Tabela de Ecovalores a pagar pelos produtores. Valores definidos pela VALORPNEU [85]

Classe	Descrição	Ecovalor
T	De veículos ligeiros de passageiros/turismo	€0,80
C	de veículos comerciais, furgões e van	€1,79
4x4	Pneus T e C específicos para todo-o-terreno	€1,44
P	Para veículos pesados e seus reboques	€7,18
A1	Agrícolas para jantes <24”	€1,71
A2	Agrícolas para jantes >=24”	€8,82
E1	Máquinas de movimentação de cargas =<15”	€3,10
E2	Pneus maciços =<15”	€3,72
G1	Máquinas de construção civil de 16” a 23”	€7,14
G2	Máquinas de construção civil = >24”	€40,13
M1	Moto e scooter > 50cm3	€0,56
M2	Moto e scooter =< 50cm3	€0,11
F	Aeronaves	€0,80



3.3 Na Europa

A problemática dos resíduos é transfronteiriça e, como tal, exige a existência de legislação coordenada por parte de todos os países. Sabendo que os resíduos não podem simplesmente ser eliminados e que apenas se podem transformar ou transferir, a Europa, através do seu Conselho, procurou repostas para a difícil questão que é: “Que fazer com os resíduos?”. Para responder a esta questão houve necessidade de identificar aqueles que têm mais importância. Os critérios para definição dessa importância foram estudados com base em análise de ciclo de vida [1] e, dessas análises, sobressaíram alguns fluxos que se distinguiram pela sua perigosidade, quantidade ou dificuldade específica de tratamento. Um destes fluxos é o dos Pneus Usados.

Não sendo o pneu nem um resíduo perigoso, nem uma das fileiras de resíduos de maior quantidade é, no entanto, um resíduo não biodegradável e que cria dificuldades concretas quer na deposição em aterros, quer na incineração, como já foi referido em 2.3. Por outro lado, o valor potencial do material que o compõe é elevado quer material quer energeticamente, pelo que se justificam esforços para melhor o aproveitar.

A Directiva do Conselho 1999/31/CE de 26 de Abril, vem definir regras para a deposição de resíduos em aterros e procura garantir que as actividades de deposição em aterro sejam seguras e controladas, eliminando os riscos para a saúde e para o ambiente. Por outro lado, procura garantir que não sejam desperdiçados recursos eliminando por esta via materiais ou energia que deverão ser aproveitados.

No seu ponto 5 é proibida a deposição em aterro de pneus usados. É na sequência desta proibição que surge a obrigação para legislar por parte dos Estados, para assegurar um destino conveniente para os pneus e que respeite as prioridades estabelecidas para os resíduos em geral: reutilização, reciclagem e valorização.

Enquanto membro da Comunidade Europeia, Portugal tem o dever de transpor as directivas emanadas dos Parlamento e Conselho Europeus, como tal seria de esperar que não existissem assimetrias entre os membros da comunidade europeia.

Tal não é, no entanto, verdade como se pode ver na Figura 5. Neste mapa publicado pela ALIAPUR [95], há diferentes formas de abordar a problemática e foram procurados diferentes formas de responsabilizar a sociedade. Há diferentes caminhos para implementação das directivas, de Estado-membro para Estado-membro, e diferentes velocidades de adaptação das mesmas.

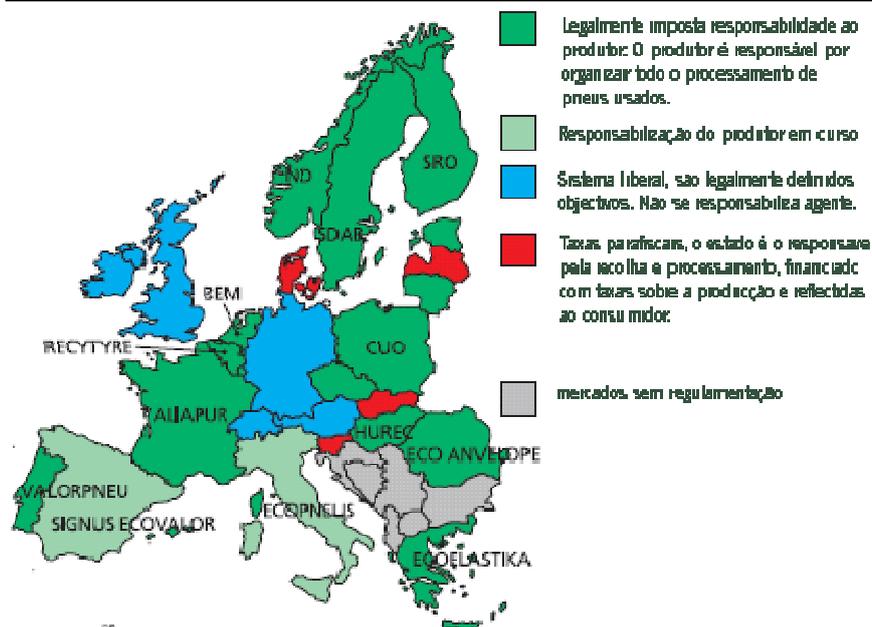
No final de 2004, Portugal já estava muito próximo dos objectivos definidos na Directiva Europeia relativamente aos resíduos de pneus usados, e já havia feito revisões das primeiras versões em vigor desde 2001. Quando, por exemplo, a vizinha Espanha ainda estudava a implementação de um sistema tendo publicado legislação nesse sentido só em Dezembro de 2005.

Enquanto em Portugal, França e nos países nórdicos se responsabilizam os produtores pela gestão dos resíduos, afim de atingir os objectivos fixados na directiva, em países como a Alemanha ou a Inglaterra esses objectivos são fixados mas de forma liberal, ou seja não é claramente atribuída a responsabilidade a alguns dos intervenientes na cadeia, nem da forma como se devem alcançar.

Outros países, como a Dinamarca, optaram por responsabilizar o próprio Estado impondo taxas para financiar o Estado nesse desígnio. É de recordar que a abordagem portuguesa reconhece a impotência do Estado para levar cabalmente avante um tal desígnio.

Nenhum destes sistemas é “puro”; por exemplo em Portugal, embora seja atribuído ao produtor a

Figura 5: Organização do controlo dos resíduos de pneus em fim de vida, na Europa, em 2005. Adaptado de ALIAPUR



responsabilidade da gestão e o suportar do sistema, é aplicada uma taxa (ecovalor) que é paga pelo consumidor aquando da compra de pneu novo. E também está prevista a obrigatoriedade do vendedor de aceitar o pneu rejeitado e a sua obrigação de o encaminhar para centros de recolha. Isto é, o custo é distribuído por todos os intervenientes.

Em Portugal, França e, agora também, em Espanha a responsabilidade pela recolha e tratamento dos pneus usados é atribuída ao produtor, mas mesmo assim a forma de implementar essa obrigação sofre variantes.

Em Portugal, de acordo com a alínea 1 do artigo 6º do DL111-2001, o produtor é responsável pela recolha, transporte e destino final, mas deve transferir essa responsabilidade para uma entidade gestora. A



entidade gestora licenciada é a VALORPNEU, como já foi referido. Essa entidade gestora tem objectivos a cumprir que englobam a totalidade do mercado português. Definia-se como competência compulsiva dos produtores a criação do competente sistema de gestão, para o que lhes foi atribuído um prazo de nove meses a contar da publicação do diploma – alínea 4 do artigo 7º.

3.3.1 França

Já em França o Decreto 2002-1563, de 24 de Dezembro de 2002, no seu artigo 5º obriga cada produtor a recolher gratuitamente os pneus usados e em cada ano numa tonelagem igual à vendida no ano anterior por esse produtor. No artigo 6º impõe aos produtores que encaminhem os pneus usados recolhidos para centros de tratamento licenciados para o efeito ou ainda para entidades que os possam utilizar para fins de construção civil, ensilagem ou outros em que o pneu possa ser utilizado inteiro sem representar um perigo para o ambiente.

3.3.2 Espanha

Em Espanha o modelo adoptado pelo Real Decreto 1619/2005, de 30 de Dezembro permite muito maior individualismo nas opções assumidas por cada produtor. Assim os produtores têm o dever de apresentar individualmente os seus planos de prevenção em que se propõem alargar a vida útil dos pneus, facilitar a reutilização, a reciclagem e outras formas de valorização. Os importadores, não produtores, são obrigados a indicarem nesse plano os objectivos do produtor que representam, (alínea 1 do artigo 3º deste Real Decreto).

De acordo com este artigo, alíneas 3 e 4, os produtores podem estabelecer acordos voluntários ou convénios com as comunidades autónomas ou podem constituir Sistemas de Gestão. No entanto continuam com a responsabilidade de recolher e processar adequadamente todos os pneus introduzidos por eles no mercado.

Acresce que é obrigação dos geradores e possuidores de pneus fora de uso entregá-los aos produtores, ou directamente aos centros licenciados para a gestão.

As competências e forma de financiar as entidades Gestoras, são semelhantes à desenhada em Portugal.



3.4 *No resto do mundo*

Num mundo globalizado em que as mercadorias podem ser comercializadas com grande grau de liberdade, os resíduos também o podem ser. A complexidade aumenta quando se verifica que, para alguns fluxos, aquilo que é considerado resíduo para uns é ainda um bem de valor comercial para outros. Em alguns desses fluxos, como é caso dos pneus, é difícil distinguir quando é conveniente ao país comprador receber aquilo que foi considerado resíduo no país vendedor. Na Comunidade Europeia o nível de exigência para que se considere um pneu impróprio para rodar é superior ao de outros países. Isto faz com que seja possível vender para um país de nível de exigência mais baixo um pneu que está usado e é resíduo de acordo com perspectiva europeia. Mas para o país de destino é um bem comercial pronto a usar com valor comum de mercado e deveria ser tratado como uma importação qualquer. Mas mesmo se já não pode rodar, por insuficiência de piso de acordo com as exigências do país de destino, esse pneu pode ser recauchutado e reutilizado.

No final de 2005 e princípio de 2006 assistiu-se à querela entre Brasil e Comunidade Europeia devido à importação de pneus recauchutados por parte do Brasil. Nos termos das Resoluções brasileiras não é permitido ao Brasil fazer importação de qualquer tipo de pneu usado, ainda que recauchutado. Sendo o Brasil um grande mercado de pneus recauchutados, a Europa apresentou queixa na Organização Internacional do Comércio, dado que, na perspectiva europeia, um pneu recauchutado é um bem cuja produção se está a promover e não é um resíduo de que se quer desfazer. Para esta querela foi chamada a Organização Internacional do Comércio a regulamentar [103].

A problemática da acumulação de pneus usados não é uma questão europeia, afectando de forma semelhante os países com níveis de desenvolvimento semelhante.

De acordo com a Michelin [130] e ALIAPUR [95] poucos mais países, além da Europa comunitária, têm legislação para controlo para os pneus usados: os EUA; Brasil; Nigéria; Japão; Austrália; África do Sul; China; e Turquia.

3.4.1 *Coreia do Sul*

Embora não referido pela Michelin ou pela ALIAPUR a Coreia do Sul também implementou, em Janeiro de 2003, um Sistema de Responsabilidade Alargada do Produtor (EPRS = Extended Producer Responsibility System). O sistema coreano aplica-se a várias fileiras, entre as quais os pneus, e é baseado no sistema Ponto Verde alemão [97].



3.4.2 *Estados Unidos da América*

De acordo com Michelin, 36 dos 50 Estados aplicam taxas parafiscais para a gestão dos resíduos, nos restantes não há regulamentação.

No entanto, de acordo com relatório publicado pela RMA (Rubber Manufacturers Association), *State Legislation of Scrap Tires* em Novembro de 2004 [93], existe uma enorme variedade de perspectivas legislativas de estado para estado, de entre os 50 Estados:

- 35 Estados cobram taxas;
- 21 Estados têm fundos específicos para lidar com os resíduos de pneus usados, baseados em taxas cobradas;
- 5 Estados proibem o comerciante de pneus de cobrar taxas adicionais dedicadas a destinar pneus usados;
- 35 Estados exigem o licenciamento dos recolhedores de pneus usados e transportadores;
- 46 Estados exigem o licenciamento das unidades de recolha e tratamento de pneus usados;
- 37 Estados proibem o depósito de pneus inteiros em aterro;
- 9 Estados proibem o depósito de pneus triturados;
- 36 Estados têm programas de eliminação dos depósitos de pneus existentes, dos quais;
- 19 Estados têm esses programas de eliminação activos;
- 32 Estados subvencionam os recicladores e processadores de pneus usados;
- 34 Estados têm um mercado auto-suficiente para absorver os pneus usados gerados;
- 19 Estados têm programas de desenvolvimento do mercado.

Os esforços legislativos e as acções dos operadores do mercado fizeram com que os depósitos de pneus, nos EUA, fossem reduzidos de mais de mil milhões de pneus para 188 milhões no final de 2005, ou seja uma redução de 81% entre 1990 e 2005 [19].

Os Estados que mais pneus usados introduzem anualmente no mercado são:

- Califórnia 37,8 milhões;
- Texas 21,3 milhões;
- Florida 18,2 milhões;



Alguns Estados ainda possuem depósitos de pneus ao ar livre, e os Estados com as maiores quantidades acumuladas são:

- Colorado 40 milhões;
- Nova Iorque 37 milhões;
- Texas 25 milhões.

Além destes 3 Estados ainda existem depósitos de cerca de 20 milhões nos Estados de Connecticut e do Alabama.

As quantidades ao ar livre no Colorado subiram significativamente de 2004 a 2005, enquanto no Ohio, no Texas, no Michigan e em New Jersey baixaram acentuadamente.

3.4.3 *Brasil*

O Brasil foi um dos países pioneiros na implementação de regulamentação. O CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente (do Brasil), veio em 1999 e de forma revolucionária à data, implementar a resolução 258/99, Agosto de 1999, que não possuía paralelo noutros países. Nesta resolução são fixados limites mínimos para a recolha e disposição adequada de pneus usados e atribuída ao produtor/importador a responsabilidade pela sua execução.

Os procedimentos de implementação desta Resolução do CONAMA foram instituídos [26] pela Instrução Normativa nº08/02 do IBAMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis.

Estava prevista a Revisão em 2005, pelo que foi apresentado à Presidência da República, em Junho de 2005, o Projecto de Lei nº 6136/2005 afim de instituir o Sistema de Gestão Ambientalmente Sustentável de Pneus – SGASP [73]. Neste diploma pretendia-se também elevar à categoria de obrigação legal a responsabilidade dos produtores pelo destino final dos resíduos dos pneus, definir claramente os conceitos de pneu novo e pneu usado e, por último, proibir determinantemente a importação de pneus usados ainda que reformados, recauchutados ou rechapados [73].

Este Projecto de Lei foi retirado em Dezembro de 2005, a pedido do próprio Governo [104], a razão de ser desta retirada prende-se com a objecção levantada pela Europa e as queixas apresentadas, por esta, na OMC. Apesar da proibição de importação de pneus já em vigor esta era normalmente contornada, os importadores faziam as importações a através de outros países do MERCOSUL (ou MERCOSUR), por exemplo, ou mesmo directamente sujeitando-se a multas [105].



3.4.4 Nigéria

A Nigéria optou por responsabilizar o produtor pela correcta eliminação dos resíduos.

3.4.5 Japão e Austrália

Neste dois países foram definidos objectivos para a recolha e eliminação de pneus usados mas não é atribuída, a nenhum interveniente da cadeia, a responsabilidade pela prossecução.

3.4.6 África do Sul, China e Turquia

Nestes países estão em curso estudos sobre as opções e está em preparação a regulamentação.

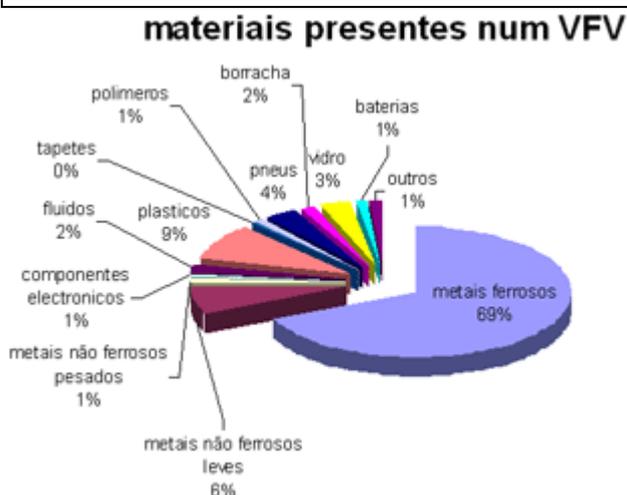
3.5 O impacto no SGPU do sistema de gestão de veículos em fim de vida (VFV).

Os pneus recolhidos no desmantelamento de veículos em fim de vida, têm uma importância significativa para o fluxo de pneus usados, já que cada veículo possui 5 pneus no estado de usados. De acordo com o Departamento de Comércio e Indústria do governo inglês, no Reino Unido, 40% desses pneus são reutilizados, muitos voltam à estrada como pneus parcialmente gastos e os restantes após recauchutagem [107].

De acordo com a VALORCAR [86], baseada em dados do Instituto de Seguros de Portugal, foram abatidos ao activo, em 2001, quase 200.000 veículos. Se estes VFV tivessem sido devidamente desmantelados teríamos uma entrada no SGPU de cerca de 1 milhão de pneus. Considerando um peso médio de 10kg, teremos uma contribuição de 10mil toneladas de pneus provenientes dos VFV. Um pouco mais de 10% do total de pneus geridos pelo SGPU.

A Directiva 2000/53/CE, transposta para a legislação nacional pelo Decreto-Lei nº 196/2004 de 23

Figura 6: Composição mássica média de VFV. Dados de 2000, de ACORD, *Annual Report 2001* [107]



de Agosto, vem obrigar os Estados-membros a promover a reciclagem dos VFV. Esta obriga os produtores de veículos a garantir uma “reciclabilidade” crescente que deve atingir pelo menos 85% em 2015 [71].

No entanto esta Directiva não impõe aos Estados que obriguem os fabricantes à incorporação de material reciclado nos veículos novos, ou que a fabricação de componentes seja realizada com utilização de energia obtida pela valorização dos resíduos.

Na alínea 1c) do artigo 4º da Directiva é dito: “que os Estados-membros devem ... dar incentivos para que ... os fabricantes ... integrem uma quantidade crescente de material reciclado em veículos e outros produtos... “. No entanto no nº 3, do artigo 10º, faz-se depender esta atribuição de incentivos ao cumprimento prévio dos objectivos de reutilização, reciclagem e valorização definidos nesta directiva.



O Decreto-Lei 196/2003, de 23 de Agosto [72], vem afirmar a obrigação dos produtores de “Integrar, progressivamente, uma quantidade crescente de materiais reciclados nos veículos, seus componentes ou outros produtos...”, alínea 1c) artigo 6º. O não cumprimento desta alínea está sujeito a contra-ordenações, (alínea 1b) do artigo 24º).

Atendendo à composição dos veículos em fim de vida, ver Figura 6, é relativamente fácil verificar que os objectivos poderão ser cumpridos procedendo à reciclagem de todos os metais, do vidro e dos plásticos, e incinerando, com recuperação de energia, os pneus.

Parece mais eficiente que a obrigação de incorporar materiais reciclados surja a par da obrigação de garantir a reciclagem dos mesmos. Poderá impor-se, de acordo com as capacidades técnicas e as garantias de segurança, que cada componente individualmente (ou por classe de componentes) garanta a incorporação de reciclados ou de materiais produzidos com recurso a valorização energética de resíduos.

No caso dos pneus, e dadas as capacidades técnicas actuais, a borracha pode ser reincorporada em tapetes, peças plásticas como modificador de resistência ao impacto, manipulados, nos próprios pneus, em anti-vibráticos, etc. A reciclagem material e a conseqüente incorporação dos pneus podem, ainda, ser feita nos fornos de arco eléctrico, incorporando o pneu na produção do aço ao carbono, em substituição de outras fontes de carbono e ferro.



4 Os Rs das políticas de Ambiente

Nas políticas de Ambiente fala-se correntemente na “política dos 3Rs: Redução, Reutilização e Reciclagem”, no entanto existem muitos mais Rs que devem ser considerados nas políticas do ambiente. Hari Srinivas [99], do GDRC – The Global Development Research Center, propõe 20Rs para as políticas do ambiente, de salientar entre elas a recuperação, a regulação, o respeito, a restrição e a recompensa.

Não é referida, no entanto, a Recolha. Uma das grandes dificuldades de implementação das políticas dos 3Rs tem a ver com as dificuldades de Recolha dos resíduos. Normalmente os custos associados à recolha e a dificuldade de implementação da logística necessária são o principal obstáculo à implementação de táticas de reutilização e reciclagem. Muito em especial nos resíduos urbanos dado que a produção do resíduo é de tal forma dispersa que a logística necessária à recolha e separação se torna tão complexa que origina custos muito superiores ao proveito resultante da reutilização, reciclagem ou qualquer outra forma de valorização. Por vezes esses custos não são só económicos mas também ambientais como, por exemplo, os custos ambientais com origem no transporte dos materiais recolhidos, até aos centros de tratamento.

4.1 Redução

A redução na produção de resíduos de pneus pode ser conseguida de várias formas:

- Diminuindo o consumo: O consumo de pneus pode ser diminuído aumentando a utilização de meios de transporte alternativos à de veículos automóveis individuais. Por exemplo por utilização de transportes públicos ou deslocações a pé.
- Aumentando a sua durabilidade:
 - A durabilidade do pneu é largamente dependente do condutor. Acções individuais que aumentam a durabilidade dos pneus são:
 - Manter as pressões aconselhadas para cada tipo de pneu, Ely [20] refere que uma pressão 80% da óptima para uma dada utilização induz uma perda de 25% da durabilidade, medida em distância percorrida por um pneu;
 - Alinhamento da direcção do veículo;
 - Estilo de condução;



- Travagem: eficiência dos travões e estilo de travagem do condutor;
- Sobrecarga;
- No entanto, é também dependente de factores externos ao condutor tais como:
 - Condições climáticas: chuva, temperatura, gelo, neve;
 - Qualidade da estrada: traçado e piso;
 - Projecto e materiais do pneu: a ALIAPUR [101] salienta que desde 1950 os pneus ligeiros aumentaram a sua durabilidade em 170% e os pneus pesados 650%, devido às inovações que continuamente são introduzidas.

4.2 Reutilização

Em Portugal a única forma considerada de Reutilização dos pneus usados, é a Recauchutagem, de acordo com a alínea c) do artigo 2º do DL111/2001. No entanto também é Reutilização a colocação em serviço de pneus usados que foram retirados de VFV e que ainda têm banda de rodagem útil sendo comercializados como “pneus usados”.

A recauchutagem é um processo pelo qual se reconstrói um pneu que já rodou tendo desgastado o seu piso, até níveis legalmente admissíveis para circulação, mantendo o restante do pneu, designado por carcaça, com características óptimas para continuar a servir para as suas funções originais [64].

No Brasil o Projeto de Lei 6136/2005, propunha-se separar em vários níveis a reconstrução de um pneu usado para permitir a sua utilização para os fins originais, a saber [73]:

- Recapagem: processo pelo qual um pneu usado é reabilitado por reconstrução do piso;
- Recauchutagem: processo de reabilitação que implica reconstrução do piso e dos ombros;
- Remoldagem: reabilitação através da reconstrução do piso, ombros e paredes laterais (exteriores).

Em Portugal, e em geral na Europa ou nos EUA, a vantagem económica da reconstrução do piso, dos pneus ligeiros, já é discutível, pelo que não há muito interesse em diferenciar do ponto de vista legal técnicas de reabilitação do pneu. Quanto mais complexo este processo for, mais desinteressante se torna.

São distinguidos dois processos tecnológicos de recauchutagem: “a quente” e “a frio” [106]. A recauchutagem a frio permite maior rapidez, dada a simplicidade e economia de recursos humanos e técnicos para a sua execução. A recauchutagem a quente permite maior versatilidade.

As características técnicas exigíveis ao pneu recauchutado são as mesmas do pneu novo. Há unanimidade em considerar que as técnicas de recauchutagem actuais são seguras e cumprem com os requisitos legais.

De acordo com a VALORPNEU, foram recauchutados em Portugal 19,8 mil toneladas de pneus, em 2005, contra 20,5 mil toneladas em 2004. No entanto, esta “ligeira” descida é mais significativa se atentarmos à proporção pneus recauchutados por pneus usados gerados, que baixou de 26,1% em 2004 para 25% em 2005. O resultado obtido é suficiente para os objectivos do DL 43/2004, de 25% em 2005, mas é insuficiente para os objectivos propostos pelo mesmo diploma para 2007 que é de 30%. Mais difícil será de atingir este objectivo quando a tendência evidencia um afastamento.

Nenhum dos países desenvolvidos estudados tem taxas de recauchutagem tão ambiciosas quanto a pretendida pelos documentos legais que implementam o Sistema de Gestão em Portugal.

Alguns fabricantes têm vindo a desenvolver pneus que possam ser regravados. Isto é, que uma vez desgastado o piso até ao limite legal, deixando 1,6mm de sulco, os sulcos possam ser aprofundados, sem necessidade de colocação de novo piso. Isto é possível e rentável essencialmente nos pneus pesados e é um critério já aconselhado por alguns distribuidores [110].

A Continental, proprietário da principal fábrica de pneus em Portugal, aconselha os clientes a nunca adquirirem pneus usados, ponto 1.6 do folheto Guia de Segurança [131], pois não se conhece “quem os usou nem como foram tratados”. Tal opinião é contrária às orientações geralmente aceites para os resíduos e não parece ser uma opinião muito bem fundamentada. O facto de não se conhecer o anterior proprietário não impede que os comerciantes se responsabilizem pela qualidade mínima do pneu, que pode ser verificada com elevada certeza através de simples verificação visual da ausência de cortes, integridade da estrutura das telas e, ainda, da dureza das borrachas afim de verificar eventual dano por óleos, solventes ou calor excessivo.

4.3 Reciclagem

O termo Reciclagem surge para designar uma situação em que um dado fluido ou massa tenha necessidade de passar de novo por um ciclo, de processo, a que já tenha sido submetido, ver Dicionário Prático Ilustrado da Lello.

Figura 7: Baloço de jardim de Wildlife Creations, Patrick Palumbo



Com a evolução das tecnologias do ambiente o termo foi tendo o seu significado alterado e aparece no Dicionário Priberam [82] redefinido como: “nova passagem por um ciclo de operações; novo tratamento dado a materiais (papel, vidro, metal, etc.), para possibilitar a sua reutilização e, assim, preservar o ambiente e os recursos naturais”.

No DL 111/2001, este termo tem um significado distinto: “o processamento de pneus usados para qualquer fim, que não o inicial, nomeadamente como matéria-prima, excluindo a valorização energética” de acordo com a alínea h) do artigo 2º.

Na legislação europeia de resíduos, o termo Reciclagem envolve dois conceitos distintos mas inter-relacionados que, para os pneus são [1]:

1. A transformação dos pneus usados de forma a obter outros produtos com valor comercial;
2. A utilização dos materiais noutros produtos de consumo ou industriais bem como em aplicações de construção civil ou de engenharia.

Recentemente foi apresentado à Comissão Europeia, pela “Recycling Coalition”, uma proposta para uma definição mais clara do termo “recycling” na Directiva de Resíduos (“the need for a clear recycling definition in the Waste Directive”, The ‘Recycling Coalition’s’ reaction to the Commission proposal for a directive on Waste, COM(2005)667 final, 2006-04-27). A coligação engloba as Associações Europeias: CEPI – Papel; ECN/ORBIT e.v. – compostagem; EEB – European Environmental Bureau; ETRA – pneus; GEIR – indústria da regeneração.

Figura 8: Barreira com pneus, construída pelo processo PNEUSOL [95]



Na definição do dicionário Reciclagem e Reutilização estão intimamente relacionadas, mas nos termos do Decreto-Lei separam-se os conceitos: por Reciclagem designa-se a reciclagem dos materiais que compõe o pneu e não a reciclagem do próprio pneu, também designado por valorização material por oposição à valorização energética. A reciclagem do pneu, para o mesmo fim para que foi criado, numa segunda passagem pela mesma utilização, é designada por Reutilização.

A Reciclagem pode ser conseguida com o pneu inteiro, com o pneu cortado, triturado ou separado nos seus componentes químicos.

Shulman [1] considera 4 níveis nos processos de reciclagem:

1. Destruição da estrutura do pneu;
2. Separação dos elementos do pneu, borracha, têxteis e metais;



3. Tratamentos multi-fase e tecnológicos;
4. Tratamentos para alterar propriedades dos materiais.

No entanto, também é valorização material a utilização do pneu inteiro, sem destruição da sua estrutura.

Para o pneu inteiro as utilizações mais frequentes são em construção civil, ver Figura 8, ou na agricultura para fechar ensilagens, mas também são conhecidas as utilizações nos cais para amortecer a atracagem de embarcações e na construção de recifes artificiais. Em construção civil são essencialmente utilizados em barreiras e rodovias [116].

A conhecida utilização como baloiço recreativo não tem qualquer expressão económica, mas é de referir, por curiosidade, que a empresa Wildlife Creations International lançou no mercado versões muito criativas de baloiços feitos de pneus, ver Figura 7. Nestes modelos já há destruição da estrutura do pneu.

Os estudos realizados até à data sobre a possível intoxicação por efeito dos lixiviados dos pneus não têm sido muito conclusivos. Aparentemente os danos sobre o ambiente não são significativos mas subsiste um grande receio. Alguns trabalhos, por exemplo Aleksandrov [33] e Stephensen [32], têm alertado para a necessidade de se manter uma vigilância apertada aquando a utilização dos pneus inteiros possa interferir em aquíferos. Liu [34] conclui que a utilização dos reciclados derivados dos pneus em utilizações de Engenharia Civil, é seguro, embora existam libertações de ferro e manganésio em quantidades suficientes para que o paladar da água seja afectado. Adicionalmente conclui que a libertação de metais aumenta com a acidez do solo e que a libertação de compostos orgânicos aumenta com o aumento do pH do meio. Apesar de considerar segura a utilização destes materiais Liu [34] insiste na necessidade de vigilância. Conclusões semelhantes mais recentes são apresentadas por ALIAPUR [35].

Um pouco por todo o mundo surgem propostas para recuperação de paisagens com os pneus: são descritos entre outros, vários casos pela EPA, nos EUA, pela ALIAPUR em França e no Brasil, por exemplo por Cappi [43] para recuperação de áreas sujeitas a erosão.

Conforme referido pela OCDE [21], uma das grandes dificuldades no desenvolvimento dos mercados de reciclagem é o estabelecimento de padrões. Estes são importantes para agilizar a comunicação e os custos da negociação. Neste capítulo a ETRA (European Tyre Recycling Association) desenvolveu uma classificação para os vários níveis de reciclados:

- Aglomerados (bales): Empacotamento de pneus inteiros prensados e atados juntos;

- Cortes (cuts): Pneus fragmentados mecanicamente de forma irregular em grandes bocados > 300mm;
- Pedaços (shreds): Cortes de menores dimensões, entre 50mm e 300mm;
- Chips: Pedacos de menores dimensões, entre 10mm e 50mm;
- Grosagem (buffings), ou raspagem: Borracha vulcanizada resultante da raspagem do pneu para remover restos de piso antes da recauchutagem;
- Granulados: Borracha triturada em grãos entre 1 e 10mm. Podem ser obtidos por moagem criogénica ou à temperatura ambiente;
- Pó: Fracções médias da moagem, inferior a 1mm, facilmente obtidos por moagem criogénica;
- Pó refinado: Fracções mais finas da moagem, inferior a 0,5mm, essencialmente proveniente da moagem criogénica; pode incluir também pós com superfícies modificadas para fins específicos;
- Regenerado (reclaimed): Borracha submetida a tratamento para reverter a vulcanização e

Figura 9: Produtos da reciclagem de pneus, adaptado de Aliapur



retomar algumas propriedades originais, em especial a capacidade de vulcanizar novamente, a processabilidade e a adesividade;

- Materiais melhorados (upgraded): Borrachas processadas para realçar propriedades específicas;
- Aço: As fibras de aço recuperadas dos pneus, ver Figura 9;
- Fluff: O algodão resultante da separação dos têxteis presentes nos pneus;
- Outros: Outros artigos



4.4 Recolha

A recolha de resíduos é um dos factores mais significativos na abordagem de ciclo de vida de qualquer resíduo, mas com mais significado ainda para resíduos urbanos. Não sendo considerado como um dos Rs da reciclagem a Recolha é uma parte fundamental e limitante, de toda a política de reciclagem.

A ALIAPUR, na avaliação dos custos da fileira, atribui 54,62% dos custos da gestão à recolha e transporte dos pneus [95]. Ainda de acordo com esta associação, o orçamento das plataformas logísticas necessárias à recolha do resíduo representa 27,23% dos custos da fileira, ficando as formas de valorização com um total de 10,49%, a investigação com 4,14% e 2,85% para a própria estrutura de gestão. Assim, mais de 80% dos custos da fileira são absorvidos com as necessidades de recolha. Os pneus não são o pior caso dado que a recolha é facilitada pelo volume individual e pelos locais específicos onde o utilizador procede à sua retirada de serviço, por comparação com outras fileiras de resíduos urbanos.

Os pneus usados são descartados em oficinas sem que haja mistura com outros resíduos, enquanto que para muitas outras fileiras de resíduos, o descarte ocorre em pequenas unidades, dentro da habitação do consumidor, como ocorre por exemplo com as pilhas, os óleos alimentares ou as embalagens. O acto e momento de retirada de serviço de um pneu ocorrem, quase sempre, numa oficina especializada. Enquanto, por exemplo, uma embalagem de um produto alimentar é inutilizada numa cozinha doméstica, em simultâneo com resíduos orgânicos e outros materiais.

Não é difícil para os operadores envolvidos na cadeia de comercialização dos pneus evitarem a mistura com outros resíduos. Normalmente os pontos onde se determina a passagem a resíduos são os mesmos onde se vendem os novos pneus e o acto de desclassificar um pneu usado é concomitante com a colocação em marcha de um pneu novo.

No entanto, é necessário transportar o pneu usado para pontos onde se possa fazer a sua recuperação, seja esta por recauchutagem, reciclagem, ou qualquer outra forma de valorização.

Esta recolha compreende os seguintes passos:

1. Entrega do pneu, pelo utilizador final, na oficina do distribuidor. Dada a obrigatoriedade do distribuidor em receber o pneu velho aquando da venda do novo este passo é concomitante com a venda do novo de substituição e, por isso, não pode ser considerado que haja uma deslocação específica para a recolha do utilizador final até ao distribuidor.



2. Entrega do pneu, pelo detentor, num Centro de Recolha. Este passo já exige uma deslocação específica que é da responsabilidade do detentor do pneu: utilizador final; distribuidor; serviço camarário; centros de recolha de veículos em fim de vida; etc.
3. Distribuição desde os Centros de Recolha até aos operadores de resíduos. Este passo é suportado pelos fundos do sistema de gestão. A partir dos Centros de Recolha é feita a distribuição para os vários operadores acreditados no sistema: recauchutadores; recicladores e valorizadores.

Em Portugal, está definido que o utilizador deve entregar o pneu usado ao vendedor do pneu novo, no momento em que compra o novo, e que o vendedor é obrigado a aceitar o pneu velho, aquando da venda de um novo, sem imputar ao cliente nenhum custo pelo seu correcto encaminhamento.

Originalmente, no artigo 9º do DL 111/2001, referia-se que a recolha de pneus usados era feita sem qualquer encargo para o utilizador final e que os distribuidores não podiam recusar-se a aceitá-los contra a venda do mesmo tipo de pneus e na mesma quantidade. A revisão, efectuada pelo DL 43/2004, veio alterar este artigo 9 e esclarecer que aquando da venda de pneus novos teria de ser discriminada na factura a verba específica a favor do sistema de gestão. Veio adicionalmente esclarecer que competia ao distribuidor o correcto encaminhamento para os centros de recolha dos pneus usados devolvidos pelo utilizador final. Nesta revisão esclarece-se que a entrega nos centros de recolha não pode ter nenhum encargo para o detentor do pneu usado entregue.

A VALORPNEU esclarece, no seu site [85], que os ecovalores recebidos nos termos do artigo 9º do DL111/2001 revisto pelo DL43/2004, se destinam a financiar, entre outras acções, o encaminhamento dos centros de recolha para os pontos de recauchutagem, reciclagem ou valorização. Passo a citar: *“Como são aplicadas as contribuições dos Produtores? As contribuições destinam-se a financiar o Sistema Integrado de Gestão de Pneus usados desenvolvido pela VALORPNEU, nomeadamente as actividades de recolha de pneus usados, ao nível dos Pontos de Recolha até aos destinos finais (reciclagem e valorização energética), e as actividades de reciclagem e de valorização energética.*

As contribuições financeiras serão utilizadas também em actividades de comunicação ligadas ao SPU bem como a projectos de investigação com relevância no âmbito da VALORPNEU.”

A revisão veio regularizar a prática dos produtores de imputarem directamente ao utilizador final os custos que lhe haviam sido imputados pelo Sistema de Gestão, obrigando a que estes “ecovalores”, como



são referidos no preâmbulo do DL 43/2004, sejam discriminados na factura. Por outro lado, veio limitar a gratuidade da recolha ao percurso entre os Pontos de Recolha e os destinos finais.

Na prática, após a revisão pelo DL 43/2004, o custo de recolha é suportado directamente pelos distribuidores desde o utilizador final até aos Pontos de Recolha e pelo utilizador final em todo o resto do percurso pelo pagamento das taxas denominadas, neste decreto-lei, de “ecovalor”.

Dado que o pneu usado não é um resíduo perigoso, o seu transporte não exige cuidados especiais. O transporte é realizado em veículos sem qualquer especificação dedicada e a dimensão do veículo é determinada só por razões económicas. Não existe nenhum justificativo, do ponto de vista do processamento do resíduo, para a consideração de características específicas para o seu transporte. No entanto, muitos Estados americanos optaram por obrigar à especialização, as empresas dedicadas à recolha e transporte dos pneus usados. Na Europa, enquanto resíduo, o seu transporte tem de estar sujeito à regulamentação geral sobre transporte de resíduos e obriga ao preenchimento das respectivas guias nos termos do DL 178/2006 de 5 de Setembro.



5 A utilização de reciclados de pneu

5.1 Mercados

O dinamismo dos mercados de resíduos, e consequentemente a reciclagem destes, é muito condicionado pela qualidade da informação [21]. É também condicionado pelos custos de transacção nesses mercados, pela aversão ao risco, pelas externalidades associadas aos consumos e às tecnologias e pela importância no mercado dos produtores das matérias-primas virgens que os resíduos podem substituir.

Como exemplo de falta de qualidade da informação é de referir as diferenças significativas encontradas entre a informação da ETRMA e da VALORPNEU, ver Tabela 4. De reparar, em especial, nos dados publicados pela ETRMA, em duas publicações distintas [91,22].

Tabela 4: Informação publicada sobre o Sistema de Gestão de Pneus em Portugal, em 2005.

Sistema de Gestão de Pneus em Portugal, dados relativos a 2005 (milhares de toneladas).								
Fonte	Pneus gerados	Reutilizados	Exportados	Recauchutados	Reciclagem material	Valorização energética	Aterro e desconhecido	Tratados %
ETRMA - 2006 Report	92	1	15	16	26	34	0	100%
ETRMA - Trends & Figures	82	0	4	20	39	16	3	96%
VALORPNEU	79	2		20	39	16	2	98%

Como se pode reparar os valores publicados no *2006 Report*, com os dados dos países da EU relativos a 2005 são substancialmente diferentes dos presentes na sua página da Internet. Os presentes na página da Internet são mais semelhantes aos publicados pela VALORPNEU. De salientar que a ETRMA diz que os valores são estimativas em ambas as publicações, os valores da VALORPNEU são as contagens efectivas do Sistema de Gestão português.

Na publicação da OCDE *Improving Recycling Markets* [21] é dedicado ao mercado dos pneus usados todo um capítulo, o 4º. Neste trabalho salienta-se que, até ao momento da sua publicação em Setembro de 2005, a configuração óptima para o mercado de reciclagem de pneus usados, não havia sido determinada. Neste trabalho afirma-se que a recauchutagem é claramente a opção mais interessante do ponto de vista financeiro. Sendo mais ou menos indistintas as opções reciclagem material ou a valorização energética.

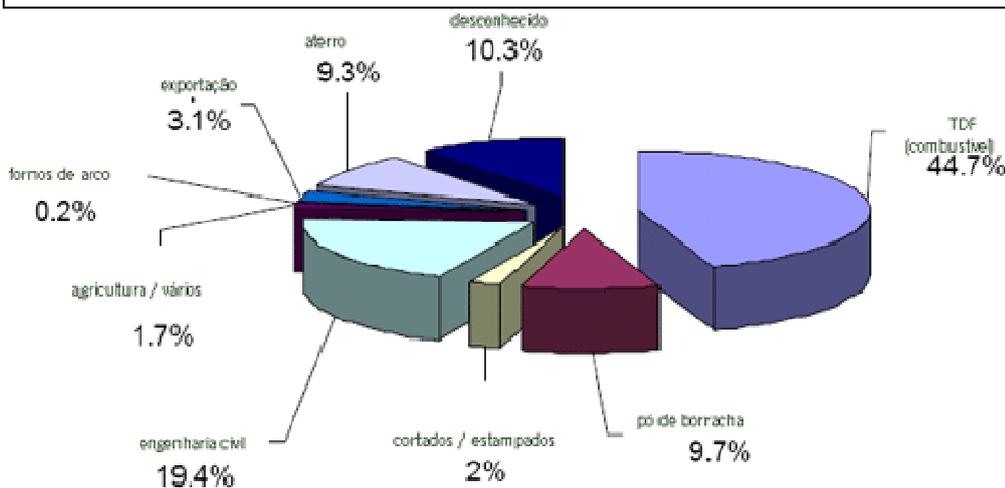
A recauchutagem tem uma grande vantagem mas um inconveniente:

- Dado que durante a primeira vida útil do pneu só se desgastam cerca de 10% da massa do pneu, os restantes 90% vêm a sua passagem a resíduo adiada, por mais “uma vida”. Nos Estados Unidos da América a RMA não considera um pneu recauchutável como resíduo já que este continua a ter utilidade enquanto pneu.
- No entanto, a recauchutagem não é uma forma de eliminar um resíduo. Embora permita uma maior vida útil a 90% da massa original do pneu, não determina que esses 90% não retornem ao mercado de resíduos e cada carcaça de pneu tem um número limitado de “vidas permitidas”.

Tal leva à conclusão, reforçada pelos trabalhos de Ferrer [23], que a primeira abordagem deve ser a da maximização da recauchutagem, embora o maior contributo desta solução seja o adiar a necessidade das outras soluções, reciclagem material e valorização energética.

A WRAP – The Waste & Resources Action Programme [96], dedica-se a promover a criação de mercados para os materiais reciclados, sendo de realçar o esforço na divulgação de sucessos, na criação de oportunidades de diálogo entre os activos e potenciais participantes do mercado de resíduos, na definição de prioridades e na procura de novas ideias [39].

Figura 10: Consumo de pneus usados nos EUA, em 2003. Não está incluída a recauchutagem. Adaptado de RMA [18].



O aproveitamento de pneus usados nos EUA foi de 80,4% [18] em 2003, tendo subido desde os 24,5% verificados em 1990.

Verificava-se também que o número de pneus

usados em depósitos baixou de mil milhões em 1990 para 275 milhões em 2003. O consumo dos pneus tem sido essencialmente como combustível para produção de cimento, como granulado de borracha e ainda em construção civil, ver Figura 10. A produção de granulado de borracha é inferior a 10% do total. Nesta

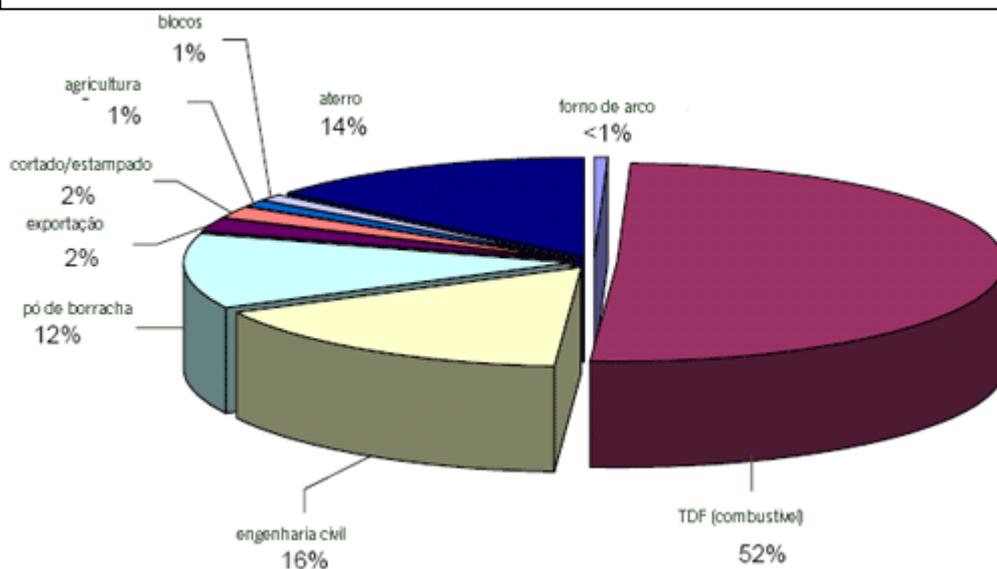
figura é indicada uma utilização iniciada nos EUA em 2003: a utilização dos pneus em fornos de arco eléctrico para produção de aço alto carbono. Esta utilização foi responsável por 0,2% do consumo de pneus usados neste país e esperava-se que subisse rapidamente até aos 2%. No entanto, em 2005 ainda representava menos de 1%, ver Figura 11. Em França espera-se que esta utilização, iniciada em 2004, represente um consumo de 7 mil toneladas de pneus em 2006 [100] só na aciaria de Tright-Saint-Léger. Pode ser classificada como reciclagem material, uma vez que são incorporados no aço produzido quer o ferro do pneu quer o carbono, em substituição do coque ou antracite tradicionalmente empregue para afinação do aço.

Glen [98] da empresa Energies LLC, salientou a importância do valor do pneu como combustível para a produção de cimento, já que o pneu é o combustível industrial mais económico do país (EUA), além de ser menos poluente que o carvão. Este mercado é nos EUA o principal destino para os resíduos de pneus: em 2003 representou 44,7% do total de pneus usados [18] e em 2005 cresceu para os 52% do total.

Glen salienta a “frustração” que são as utilizações que exigem a trituração do pneu para que este possa ser usado, já que os pneus, sendo projectados para resistirem a cortes, não são triturados com facilidade.

Um mercado em rápido crescimento, nos EUA, salientado por Gary Giller da empresa Groundscape

Figura 11: Consumo de pneus usados nos EUA, em 2005. Não estão incluídos os pneus recauchutados.
Adaptado de RMA [19]



[98], é o da utilização de pneus triturados e corados de castanho para imitar casca de árvores, como mulch para cobertura de solo em jardinagem. Mas, por agora, este mercado tem pouca expressão no total consumido, tendo representado em 2003

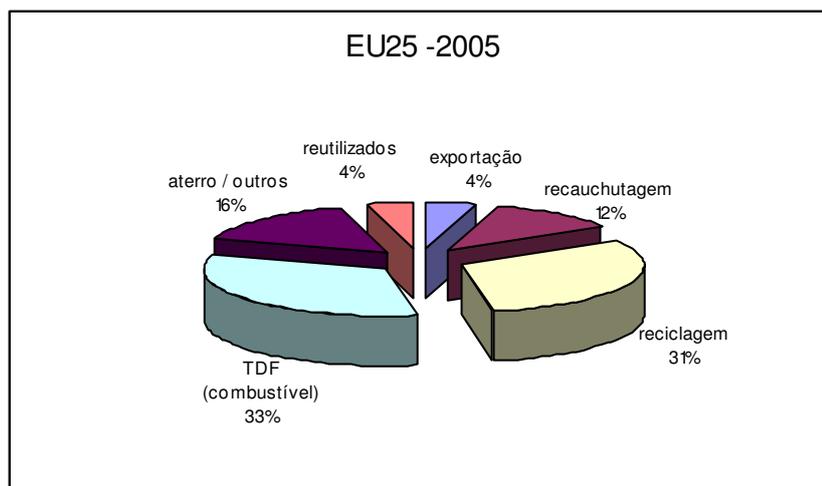
uma parte dos 1,7% utilizados na agricultura [18], neste país. Esta utilização tem o inconveniente de promover uma acumulação na natureza de um material praticamente indestrutível. Os mulchs naturais, de casca de árvores por exemplo, são biodegradáveis e vão enriquecendo os solos que protegeram em matéria

orgânica. Este mulch dos pneus é praticamente indestrutível e não será assimilado pelo solo. Depois de cumprir a sua função de mulch, que pode demorar várias campanhas agrícolas, ficará misturado no solo não sendo absorvido nem assimilado por este. Alternativamente poderá ser removido e voltará a ser um problema, pois só lhe restam como destinos prováveis a queima ou a deposição na natureza. A dispersão dos pneus triturados não facilita acções de recolha controlada e a responsabilidade do produtor ou do Sistema de Gestão, já cessou aquando da sua trituração, não havendo lugar à responsabilização de mais nenhum agente. Enquanto as utilizações agrícolas são da ordem do 1,7% não representam um problema muito perceptível. No entanto, se uma tal utilização tem um crescimento significativo, correspondente ao interesse dos agentes económicos que o promovem, esta tornar-se-á um problema ambiental.

Este mercado do mulch para jardinagem tem o efeito interessante de não só ser um destino possível para os chips de pneus mas também porque, dado o seu crescimento e valorização, algumas papeleiras estão a vender as cascas de árvores como mulch e a consumir chips de pneus [18] para a produção de energia que antes produziam com as cascas.

No gráfico apresentado na Figura 11 não é referida a quantidade de pneus recauchutados já que no estudo da Rubber Manufacturers Association consideram que as carcaças recauchutáveis não são resíduo e como tal não são contabilizadas. No entanto a RMA estima que terão sido recauchutados, em 2003, 16,5

Figura 12: Consumo de pneus usados na Europa (25 países), em 2005. Dados de ETRMA (BLIC), Trends & Figures



milhões de pneus, menos de 5% do total de pneus consumidos, e nestes quase não se incluem pneus de veículos ligeiros que não são recauchutados nos EUA devido a factores económicos.

Já a Michelin apresenta números muito diferentes, de acordo com a sua publicação *Respect for the Environment* [129,130], refere que nos EUA se

recauchutaram 24% dos pneus, contra 12% na Europa e 3% no Japão.

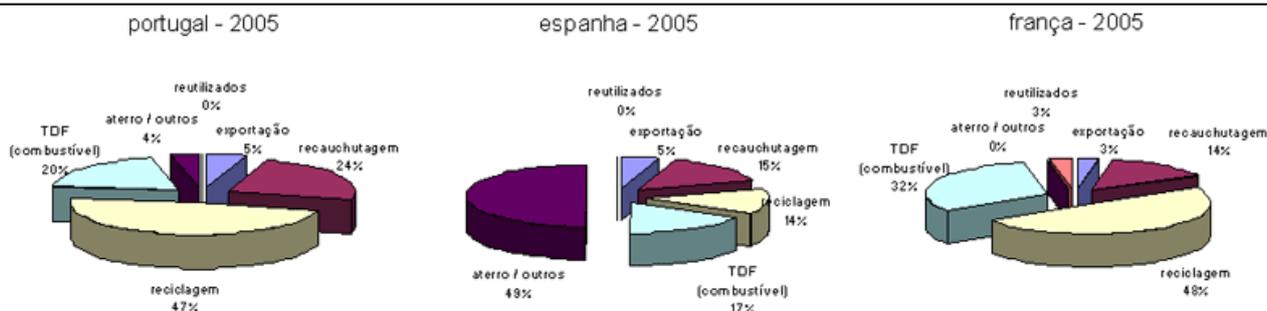
Na Figura 12 são apresentados os rácios do consumo na Comunidade Europeia. Pode verificar-se que a proporção de pneus encaminhados para valorização energética é muito inferior à dos EUA.

Em Portugal recauchutaram-se cerca de 24%, em peso, dos pneus usados, ou seja um total de 15 mil toneladas. A recolha foi de 98%, sendo que os objectivos de não queimar sem recuperação energética, não abandonar a céu aberto e não encaminhar para aterro, definidos pelas directivas Comunitárias estão praticamente atingidos. Acredita-se que serão atingidos a partir de Julho de 2006 conforme estipulado nas mesmas directivas.

No entanto, na Europa há países com algum atraso no cumprimento dos objectivos da Directiva e, como já foi dito, a utilidade dada aos pneus usados não é homogénea por toda a Europa. A título de exemplo apresentamos, na Figura 13, a distribuição de destinos em 2005, em Portugal e nos dois países mais próximos.

Como se pode ver nesta figura as assimetrias são muitas. Portugal e França têm taxas de reciclagem semelhantes, mas em França há um claro predomínio da valorização energética sobre a recauchutagem. Em Espanha cerca de metade dos pneus usados são ainda encaminhados para aterro, fruto do atraso na implementação de legislação adequada que só foi publicada no final de 2005. Não será, no entanto, plausível que até Julho de 2006 exista uma alteração significativa. Será de prever que o destino mais provável para os

Figura 13: Consumos de pneus usados em 2005, em Portugal, Espanha e França. Dados retirados de ETRMA, *ELTs management in EU15 in 2005* [91]



pneus usados venha a ser a valorização energética dada a existência de uma cultura mais favorável a esse destino com mais cimenteiras preparadas para receber pneus e mesmo a defesa da sua utilização como proposto nas MTDs publicadas no país vizinho para a indústria cimenteira [24] pelo Ministério responsável pela tutela do Ambiente.

Blumenthal, vice-presidente da RMA, repara que nos EUA os intervenientes na cadeia de reciclagem/valorização de pneus usados com sucesso comercial, estão essencialmente em Estados que não subsidiam as operações de processamento mas que limitam a deposição em aterro, que têm regulamentação para a recolha e transporte e impedem a presença de operadores não licenciados [25].

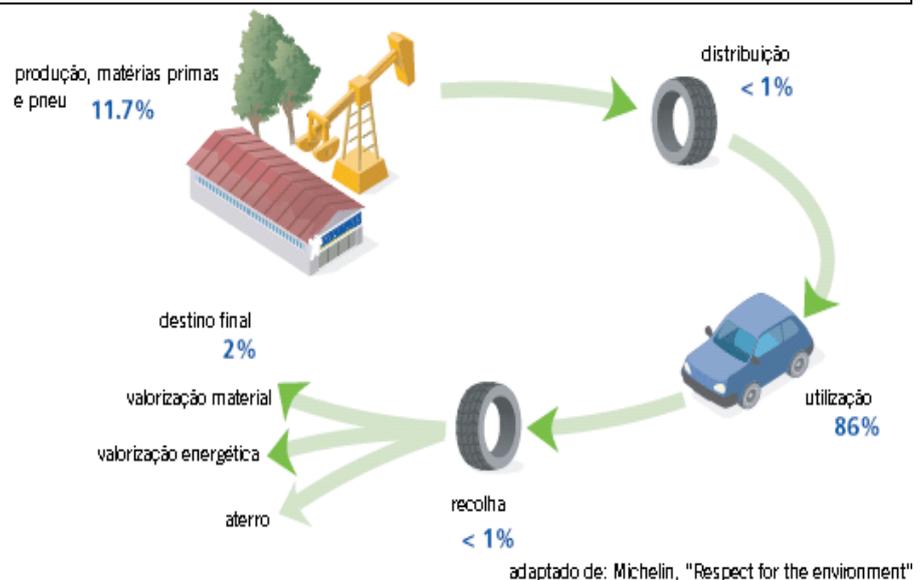
5.2 Ciclo de Vida do Pneu

Para avaliar o impacto do pneu no planeta, a chamada “pegada ecológica” há que avaliar o seu ciclo de vida. Esta avaliação é muito subjectiva, depende de muitos factores e os seus procedimentos estão normalizados pela série de normas ISO 14040.

A BLIC [91] conduziu em 2001 um extenso estudo de análise de ciclo de vida dos pneus e concluiu que a fase do ciclo de vida com maior efeito negativo no ambiente é a fase de utilização, ver Figura 14. Esta responsabilidade é-lhe atribuída considerando a quantidade de energia que movimenta o veículo alocada a vencer a oposição do pneu ao movimento. Desta oposição resulta não só o consumo de combustível, como a degradação do próprio pneu, cujos restos se espalham na natureza. De acordo com estes resultados, não restam dúvidas que o parâmetro em que deve haver maior esforço de melhoria é o da resistência ao rolamento do pneu (rolling resistance).

A Continental AG, em trabalho publicado recentemente [28], veio confirmar que a fase de maior impacto global é a fase de utilização. Mais se esclarece, neste estudo da Continental, que a fase de utilização não representa o maior impacto nas classes “consumo de água”, “impactos negativos nas águas residuais” e

Figura 14: Fases do ciclo de vida do pneu e respectivos impactos no ambiente [27].



“resíduos”. Para estas classes a fase com maior impacto é a fase de “Aquisição de Matérias-primas”. Neste estudo a produção é separada em Aquisição de Matérias-primas e Produção, propriamente dita.

Em qualquer dos estudos o impacto negativo da reciclagem e valorização, incluindo a recolha, é muito reduzido, sendo inferior aos 3%, no global.

O estudo da Continental é feito considerando só o mercado alemão e excluindo da análise os impactos da reciclagem material, dedicando atenção só à recauchutagem e valorização energética na



produção de cimento e na produção de energia. Não se debruça sobre a reciclagem material, já que na Alemanha esta quase não tem expressão e a valorização energética é responsável por cerca de 50% dos destinos dos pneus usados. Neste estudo, na comparação entre a utilização de pneus novos e pneus recauchutados, os autores concluem que: caso a recauchutagem seja de óptima qualidade e a resistência ao rolamento aumente apenas 3%, então o impacto é neutro; caso o aumento da resistência ao rolamento seja de cerca de 10%, comportamento de uma recauchutagem de qualidade média, então o impacto no ambiente é mais negativo para o pneu recauchutado. Estas conclusões são válidas para um pneu de carro utilitário tipo 175/70 R13 e estão condicionadas pelo facto de, actualmente ser impossível recauchutar pneus sem lhes induzir um aumento na resistência ao rolamento e ser este o parâmetro que mais efeito tem nos impactos ambientais do ciclo de vida do pneu.

De acordo com Shulman [1] citando o estudo de análise de ciclo de vida do BLIC, a valorização material dos pneus usados tem um impacto positivo no ambiente, todos os outros destinos de fim-de-vida têm impactos negativos.

Relativamente aos impactos resultantes dos restos deixados pelo desgaste natural dos pneus são de realçar os resultados dos estudos realizados em Estocolmo por Bergback et al. [29,30]. Estes autores concluíram que as emissões difusas de Crómio na cidade de Estocolmo são resultantes essencialmente do desgaste dos pneus dos automóveis. De acordo com este estudo a contribuição dos pneus em 1995, foi de 200kg de Crómio por ano, enquanto que a resultante dos prédios é inferior a 1kg por ano. Há que lembrar que a quantidade de aço inoxidável exposto nos prédios de Estocolmo não é negligenciável e que o Crómio só está presente no piso dos pneus como impureza do Zinco.

Nesse estudo são estimadas contribuições importantes para outros metais tais como o Níquel, o Zinco e o Chumbo. De salientar que destes só o Zinco é adicionado aos compostos de piso dos pneus, na forma de óxido de zinco, e que os demais só estão presentes como impurezas, em quantidades residuais nos compostos.

Spielmann [36], na Análise de Ciclo de Vida dos Serviços Transportes, chega a conclusão semelhante. De acordo com este autor a fonte mais significativa nas emissões de Zinco e Cádmio resultante do transporte rodoviário é a abrasão dos pneus.

De acordo com Michelin [27], o desgaste dos pneus contribui com cerca de 1% do total da matéria particulada em suspensão. Mas admite-se que venha a representar um contributo proporcionalmente maior

devido aos progressos que se estão a verificar nos principais sistemas poluidores, nomeadamente nos motores dos veículos e nos queimadores domésticos e industriais.

5.3 *Produtos da reciclagem de pneus*

O ponto de partida para a reciclagem material é, como em todas as indústrias, uma fonte de fluxo contínuo de matérias-primas. Qualquer indústria instalada a jusante da utilização de pneus tem de ter assegurado o fornecimento em condições homogéneas de matéria-prima para a sua laboração.

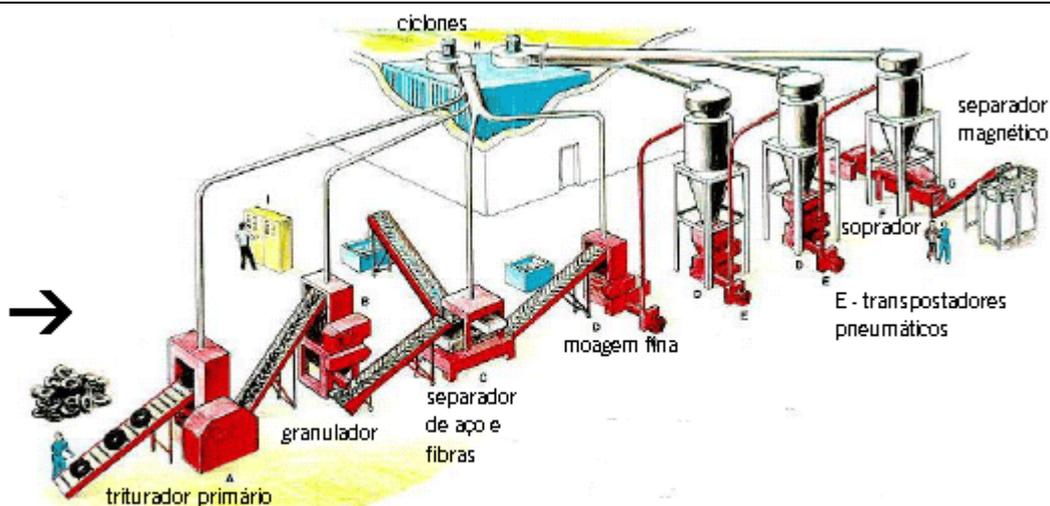
Em Portugal os pneus usados são, na maioria dos casos, deixados nas oficinas dos distribuidores de pneus aquando da substituição de um pneu usado por um pneu novo. O distribuidor tem de entregar estes pneus num ponto de recolha aceite pela VALORPNEU, ver lista no Anexo 11.2.2, onde são triados e separados para os seus destinos: recauchutagem; reciclagem ou valorização energética.

Outras fontes de pneus usados são os Centros de Desmantelamento de VFV.

5.3.1 *Moagem, trituração ou granulagem*

Conforme já explicitado em 4.3, por Reciclagem entende-se valorização material do pneu, isto é a reciclagem dos seus materiais. Na prática, em Portugal designa-se por Reciclagem a moagem dos pneus para

Figura 15: Processo-tipo de reciclagem a temperatura ambiente. Adaptado de Reschener [102]



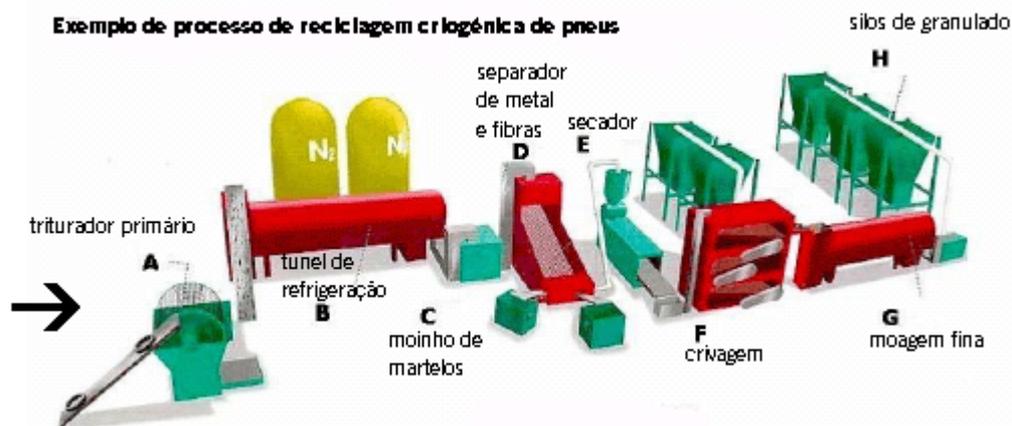
(courtesy of CIMP France)

produção do granulado de borracha, também designado por pó de pneu ou, ainda, pó de borracha. As unidades recicladoras são [85] a BioSafe em Ovar, e a RECIPNEU em Sines, ver Anexo 11.2.4. A BioSafe usa

tecnologia de moagem à temperatura ambiente, ver Figura 15, e a RECIPNEU utiliza tecnologia criogénica, ver Figura 16.

Estas unidades têm de competir, com as unidades de incineração, pelos pneus que, dentro do Sistema de Gestão, não se mostrem aptos, técnica ou economicamente, para serem recauchutados.

Figura 16 Processo-tipo de reciclagem criogénica. Adaptado de Reschener [102]



Os pneus são recebidos inteiros e podem ter de ser submetidos a uma limpeza prévia de materiais que os acompanhem e que possam danificar os equipamentos trituradores, tais como pedras ou peças metálicas.

Podem ser ainda separados de acordo com a sua natureza, em especial: pneus ligeiros ou de turismo e pneus pesados. A composição é ligeiramente diferente, os pneus ligeiros tem menos borracha natural, menos metal e mais têxtil do que os pneus pesados. Mas, sobretudo, é significativa a diferença de dimensões e de massa por unidade.

Após a limpeza os pneus são triturados, rasgados, em bocados de grandes dimensões, chamados chips. Aos pneus pesados pode ser extraído o talão antes desta primeira operação de trituração.

Estes chips são depois encaminhados para moinhos e, posteriormente, crivados para separar os grânulos pelas diferentes dimensões. No processo criogénico os chips são arrefecidos por azoto líquido, o que facilita a trituração e permite a obtenção de grânulos mais pequenos e regulares.

Antes, ou durante a crivagem são separados os metais por processos magnéticos e os têxteis por processos gravimétricos recorrendo ao ar ventilado.



As fracções de maior dimensão podem ser sujeitas a nova trituração e crivagem, dependendo das necessidades de mercado.

A principal diferença entre os processos CG, criogénico, e TA, à temperatura ambiente, é a utilização de azoto líquido para vitrificar a borracha tornando-a frágil. Com a borracha mais frágil a trituração é feita por moinho de martelos, isto é no processo CG as partículas são quebradas, enquanto que no processo TA as partículas são “rasgadas”. Esta diferença faz com que as partículas obtidas criogenicamente tenham formas mais regulares. Consegue-se uma distribuição de tamanhos com maior proporção de partículas pequenas no processo criogénico. As partículas obtidas por criogenia têm um aroma menos intenso, “sujam” menos e são mais apropriadas para incorporação em tintas ou utilizações nas quais seja necessária a passagem por orifícios estreitos tal como em pulverizações [122]. Já as partículas do processo TA são mais aconselhadas para reincorporação em borrachas [122].

A RECIPNEU (processo criogénico) comercializa granulados nas seguintes dimensões nominais:

- <0,18mm;
- de 0,18 a 0,60mm;
- de 0,60 a 1,40mm;
- de 1,00 a 2,00 mm;
- de 1,00 a 2,40mm;
- de 2,00 a 4,75mm;
- de 2,40 a 6,30mm;
- $\geq 6,30$ mm

A BioSafe (processo à temperatura ambiente) comercializa os seus produtos nas seguintes granulometrias:

- de 0,5 a 1,5mm;
- de 1 a 2,5mm;
- de 2,5 a 4,0mm;
- de 4,0 a 7,0mm;
- de 7,0 a 9,5mm;

Ambas as recicladoras prevêem a possibilidade de produzirem diferentes granulometrias a pedido e por especificação do cliente.



5.3.2 *A regeneração e a desvulcanização.*

A Regeneração, “reclaim”, de borracha é provavelmente a forma mais antiga de reciclado de borracha. Esta forma de reciclagem faz-se sujeitando a borracha vulcanizada a calor e mastigando-a, forçando a reversão das ligações de enxofre, até obter uma pasta plástica e processável que pode ser sujeita a vulcanização novamente; normalmente também se adicionam produtos químicos para acelerar, ou tentar controlar, o processo. Não há, no SGPU nacional, nenhuma empresa que proceda à regeneração de borracha de pneus.

Mas depois de vulcanizada a borracha não pode ser reprocessada para obter um produto com propriedades semelhantes ao seu estado anterior, embora, para a borracha natural, alguns fabricantes aleguem que o “seu” regenerado é um produto muito semelhante à borracha natural original.

As principais diferenças entre o regenerado e o seu polímero de origem são:

1. A distribuição das dimensões moleculares é deslocada para cadeias moleculares mais curtas, pois durante as várias fases de processamento, quer na fabricação quer na regeneração, há quebra de moléculas.
2. A reversão das ligações de enxofre não é totalmente conseguida ficando sempre alguma por reverter.
3. As ligações duplas utilizadas pelos átomos de enxofre para se ancorarem e estabelecerem as ligações entre moléculas não são refeitas.
4. Novas vulcanizações são conseguidas por rotura de outras ligações duplas, π , noutros pontos.
5. Os aditivos adicionados nos processamentos anteriores não são removidos na regeneração, muito deles sofreram alterações durante a vulcanização e a regeneração e constituem parte importante da massa de regenerado.

Os regenerados são essencialmente utilizados como plastificantes, para melhoria das condições de processamento.

Muitos investigadores têm estudado processos que permitam reverter as borrachas vulcanizadas ao seu estado antes da vulcanização. Este desígnio é actualmente impossível de atingir e, provavelmente, não será nunca atingível dada a enorme complexidade de materiais necessários à composição da borracha e de processos químicos por que passa [50].



Recentemente o Guangzhou Research Institute for Utilization of Reclaimed Resources colocou à venda uma patente para a produção de regenerado por um processo inovador. Ao produto resultante do processo atribuíram a designação de AMR – Activated-Modified Rubber [115], neste processo o pó de borracha é desvulcanizado superficialmente [114], o processo químico é simples é inodoro e não poluente, segundo os seus promotores. O produto pode ser incorporado em compostos com outros elastómeros ou como elastómero único [45].

Actualmente há cuidado na distinção entre desvulcanização e regeneração. Por desvulcanização entende-se o romper selectivamente as ligações de enxofre entre as macromoléculas, C-S-C, C-S-S-C ou, genericamente, C-S-C. Como para romper esta ligação é necessária muita energia (entre 285kJ/mol e 251kJ/mol respectivamente) se esta energia não for aplicada de forma selectiva, as cadeias do polímero também se rompem, nos processos tradicionais em que a selectividade é muito baixa ocorrem muitas cisões de cadeias e ao produto chama-se regenerado, em inglês “reclaim”. Actualmente não existem produtos no mercado onde esta distinção faça muito sentido, mas as investigações em curso em breve poderão colocar no mercado reciclados nos quais só tenha existido desvulcanização e não rotura das cadeias do polímero. Acredita-se nessa possibilidade através de processos biológicos muito selectivos em que só as ligações em que participem átomos de enxofre sejam alteradas [46].

Mas para reverter a borracha ao elastómero original, seria necessário que ocorresse a desvulcanização selectiva e as ligações duplas que foram quebradas aquando da ancoragem aos átomos de enxofre, se refizessem.

Vários microorganismos têm sido testados, indo a preferência para organismos cuja apetência pelo enxofre é já conhecida, tal como o Thiobacillus ferrooxidans [46,47], Thiobacillus peramatobolis [49] ou Pyrococcus furiosus [48], em qualquer dos casos microorganismos redutores de enxofre. Até ao momento os processos, embora promissores, têm custos elevados e são difíceis de implementar, sobretudo devido a intoxicação dos microorganismos por parte dos aditivos dos compostos de borracha. Convém lembrar que a borracha dos pneus é projectada para resistir na natureza e essa resistência inclui a protecção contra os processos naturais de degradação por microorganismos.

Os processos de desvulcanização podem ser agrupados pelos seguintes critérios [50]:

- Químicos – Normalmente processos por partidas. São misturados os granulados de borracha com os agentes químicos num reactor a temperatura e pressão controladas. O processo mais conhecido é o De-Link, entretanto caído em desuso;



- Ultrasónicos – São utilizadas extrusoras de alimentação sem pré-aquecimento, “cold-feed”, acopladas com equipamento ultrasónico. A desvulcanização é conseguida através da acção conjugada dos esforços mecânicos, temperatura e pressão atingidas;
- Microondas – Aplicável a borrachas polares como o EPDM, pouco interessante para os pneus que utilizam essencialmente borrachas apolares;
- Biológicos – Processos fermentativos que recorrem a microorganismos em biorreactores, embora promissores dada a selectividade, ainda estão muito longe de serem interessantes do ponto de vista comercial. A sua investigação já foi iniciada à mais de 30 anos. Nestes processos a desvulcanização ocorre à superfície dos grânulos;
- Mecânicos – A desvulcanização é conseguida através da repetição da aplicação de esforços sobre o material com recurso, por exemplo, a uma extrusora – processo Toyoda Gosei. A selectividade é muito baixa já que todas as ligações químicas presentes no material são igualmente esforçadas e as roturas ocorrem de forma completamente aleatória;
- Digestores a vapor – Pode, ou não, haver adição de produtos químicos. A borracha, na forma de granulado, é agitada num digestor sob o efeito de vapor. Existem dois processos ditos: seco e húmido. No processo húmido é utilizado um banho de soda caustica, enquanto no processo seco só é utilizado vapor;

Com as tecnologias actualmente no mercado os custos, por kg de produção de regenerados, são de cerca de €0,6 a €1,2. Esta gama de custos é superior à de produção de borrachas virgens [50].

A Universidade de Akron, em Akron, no Ohio, EUA, oferece para venda a patente com os registos: 5258413 e 5284625, dos inventores Isayev (A.) e Chen (J.), de um processo de desvulcanização por microondas, tecnologia a que chamaram: *Continuous Ultrasonic Devulcanization of Vulcanized Elastomers*, e alegam que a borracha tratada por este processo pode ser reprocessada e modelada de uma maneira semelhante ao elastómeros virgens [125].

5.3.3 Valorização na indústria do aço

O aproveitamento de pneus nos fornos de arco eléctrico para produção de aço ao carbono é uma aplicação relativamente recente e que tem vindo a merecer especial atenção e esperança. Nesta utilização há a reciclagem material quer do carbono, quer do aço. Uma pequena parte da matéria combustível do pneu é



consumida no processo para produção de energia, sendo por isso concomitante a valorização material e a valorização energética [18,95,100].

5.3.4 *Valorização na indústria do cimento*

O mesmo raciocínio pode ser aplicado à utilização dos pneus na indústria cimenteira, processo no qual o aço presente nos pneus é interessante para a formulação do cimento, havendo reciclagem material do aço e das cinzas do pneu mas, no entanto, a valorização mais significativa é a energética.

Todo o pneu pode ser aproveitado substituindo o carvão em igual massa e substituindo a adição de sucatas para a correção do teor de ferro no cimento.

Em 2005 a utilização de pneus na indústria de cimento na Europa foi de 554 mil toneladas, representando uma substituição de 2% do combustível necessário a esta indústria [63]. Em Portugal foram consumidos, em 2005, um total de 21 mil toneladas na Cimenteira de Maceira e Pataias, ver Anexo 0, representando 25,2% do total de pneus usados geridos pelo SGPU.

5.3.5 *Pirólise*

A pirólise também é uma forma de valorização material na qual se recuperam os elementos que compõem o resíduo. Dado que os pneus são constituídos essencialmente por carbono (negro de fumo) e hidrocarbonetos (o elastómero; os óleos e as parafinas), o seu tratamento por pirólise resulta essencialmente em [41]:

- Coque – 33% em peso, utilizável como negro de fumo em pneus ou pigmento de tintas;
- Óleos – 35% em peso, utilizável em combustíveis ou lubrificantes;
- Gases – 20% em peso, hidrogénio e hidrocarbonetos leves, e
- Resíduo metálico – 12%, essencialmente o ferro.

Embora promissora esta tecnologia não tem sido considerada economicamente interessante e como tal é pouco difundida. Nos relatórios da RMA e da ETRMA relativos às aplicações em 2005, a pirólise não aparece referida como destino de pneus usados.

Alguns autores têm procurado otimizar o processo de pirólise, quer alterando condições operacionais, Aguada [41], quer otimizando o processo para a obtenção de um produto específico com elevado valor no mercado, como, por exemplo, o negro de fumo, Tang [42].



Ucar [6], procura comparar os produtos da pirólise de pneus pesados e de turismo a várias temperaturas. No entanto neste trabalho só foi avaliada borracha da parede, e como foi dito em 2.2, a parede representa aproximadamente 22% do peso do pneu original, ou seja cerca de 30% da borracha do pneu usado sem têxteis nem metais. Conclui o autor que na gama de temperaturas por ele estudadas não há grande variação no resultado. Estas conclusões relativamente à composição dos produtos em função da origem não são relevantes dada a limitação do estudo aos compostos de parede de pneus, que como foi dito não é representativo de todo o pneu e, na prática, não é economicamente interessante separar paredes de pneus do restante pneu. As principais diferenças entre os compostos de pneus ligeiros e pesado está nos compostos de piso e nas telas, as paredes são semelhantes em ambos os tipos de pneus.

No Brasil é utilizada uma tecnologia semelhante à pirólise, para extracção de óleos de xistos betuminosos, processo designado por “retortagem”. Recentemente a Petrobrás iniciou o enriquecimento da mistura de xistos com pneus para melhorar o rendimento do processo. De acordo com Novicki em notícia publicada em 2004-12-09 pela Associação Brasileira de Resíduos Sólidos e Limpeza Pública [112], a Petrobrás e a ABIP – Associação Brasileira de Importadores de Pneus, a incorporação seria de 2% de pneu no xisto a destilar e esperava-se consumir, na primeira fase de funcionamento da destilaria da Petrosix localizada em São Mateus do Sul, cerca de 3 milhões de pneus por ano, subindo para 15 milhões de pneus anuais quando atingir a velocidade de cruzeiro.

A Universidade de Akron, em Akron, no Ohio, EUA, oferece para venda a patente com os registos: 5386055 e 5516952, dos inventores Lee (S.), Azzam (F.) Genger (M.), Fullerton (K.) e Kocher (B.) [124], de um processo de pirólise em água nas condições supercríticas, tecnologia a que chamaram: *Oxidative Decoupling of Scrap Rubber*, e alegam ser um processo mais amigo do ambiente para a reciclagem de pneus, com aproveitamento de combustíveis.



5.4 O aproveitamento do granulado de borracha sem nenhuma alteração posterior

5.4.1 Chips e pedaços

Estas fracções caracterizam-se por serem materiais leves, moderadamente compressíveis e compactáveis, têm baixa condutividade térmica, têm uma excelente capacidade de drenagem e não exercem esforços laterais quando comprimidos. Sendo vantajosos quando comparados com outros materiais utilizados em construção civil.

São quase não-biodegráveis e os lixiviados resultantes são pouco significativos de acordo com os estudos desenvolvidos [37,38]. Com base nestas características têm estado a ser extensamente utilizados nos EUA, aparecendo frequentemente designados por TDA – Tire Derived Aggregate [19], tendo mesmo sido definidas especificações DOT (Department of Transportation) em vários Estados, como material de construção de vias de comunicação. Também têm sido utilizados noutros países como a Coreia do Sul, Canadá, Austrália e África do Sul. Na Europa, incluindo Portugal, estas utilizações têm ainda pouca expressão, mas existe uma promoção crescente destas aplicações.

A ALIAPUR, em colaboração com a ADEME, publicou recentemente um resumo das características dos pneus e seus produtos no âmbito das suas utilizações em engenharia civil [35].

As objecções que têm sido levantadas à sua utilização prendem-se com a eventual presença de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos [32], referidos na literatura como PAH – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, nos lixiviados. Tal objecção tende a ser eliminada pela aplicação da 27ª emenda à Directiva 76/769/EEC do Conselho [74] que proíbe a utilização de PAH no fabrico de pneus e obriga a utilização de óleos com menor risco carcinogénico. Esta emenda resultou na Directiva 2005/69/EC de 16 de Novembro.

Os chips colocados nas primeiras camadas de construção de rodovias ou caminhos-de-ferro, permitem um mais fácil fluir da água através do solo, e reduzem o ruído ao impedir a propagação de vibrações. São utilizados para construção de filtros e enchimento de drenos, para impedir o aumento da pressão hidrostática.

Na construção de aterros sanitários tem várias utilizações possíveis [1];

- No revestimento e protecção ao construir uma nova célula de aterro, protegendo as geomembranas de contacto com as rochas, para não perfurarem;



- Nos canais de drenagem dos aterros;
- Nos canais de recolha de gases dos aterros;
- Nos canais de recolha dos lixiviados;
- E no encerramento da célula do aterro.

No entanto existem alguns receios por parte dos governos na sua utilização para estes fins, até porque pode ser induzida alguma confusão com a Directiva que impõe a não deposição de pneus em aterros.

Estas fracções são, ainda, usadas como piso para parques infantis para amortecer quedas. São vendidos, pintados de castanho, para cobertura de solo, mulch, para utilização em jardinagem. E podem ser utilizados em biorreactores, servindo de enchimento, para tratamento de efluentes [40].

5.4.2 *Granulados*

Uma vez obtido o granulado este pode ser utilizado sem nenhuma alteração posterior. Sendo a principal utilização actual a instalação de relvados sintéticos para prática desportiva, em especial futebol. Mas também é utilizada na melhoria da performance de relvados desportivos naturais. As características que tornam o granulado apelativo para estas aplicações são: dimensão de grãos, capacidade de drenagem, amortecimento de quedas e inocuidade ambiental.

O granulado também é utilizado em barreiras absorvedoras de balas para treinos de tiro, em picadeiros, como correctivo do solo em aplicações agrícolas e de jardinagem.

Aisien [31] estudou a possível utilização do granulado para absorver óleo, tendo em vista a utilização na limpeza de derrames e concluiu que quanto mais fina a granulometria mais eficiente era. Para 0,6mm a absorção de óleo era de cerca de 5gramas por grama de granulado e que esta era praticamente independente da presença de água. O granulado utilizado foi obtido por processo TA, não foi estabelecida nenhuma comparação com granulado obtido por processo criogénico, no entanto poderia ser relevante dada a existência de comportamentos superficiais distintos nos dois tipos de granulados.

A utilização para fins agrícolas, como correctivo de solos também tem sido estudada, sobretudo em substratos para cultivo de plantas ornamentais [58]. Um dos principais inconvenientes relatados nesta aplicação é o elevado teor de Zinco que pode ser inibidor de crescimento para algumas culturas.



5.5 Incorporação do granulado de borracha em novos compostos de borracha.

Entre as utilizações mais conhecidas do granulado estão os pisos de parques infantis. Estes são preparados misturando granulado com uma base de poliuretano reticulável por humidade, SBR ou EPDM [108]. A sua aplicação pode ser feita com placas modulares pré-fabricadas ou por produção in-situ.

Em parques infantis e equipamentos desportivos são utilizados tapetes ou sub-camadas para amortecimento de quedas. Nos EUA o mercado para estas aplicações está a reduzir porque, para os instalarem, as escolas apoiaram-se em subsídios governamentais, que estão a terminar. Verifica-se que o mercado não foi estimulado de forma sustentável. Já que as escolas limitam-se e receber o subsídio, gastá-lo e esperar pelo seguinte [19].

As pistas de atletismo ao ar livre, são normalmente construídas com três camadas, utilizando as inferiores maiores granulometrias e as camadas superiores grãos mais finos, todas aglutinadas por betumes modificados.

Placas para coberturas e para pisos encontram-se entre as primeiras aplicações dos granulados. Aglutinados com poliuretano e moldados apresentam baixas resistência à tracção e ao rasgamento mas alta resistência à abrasão e ao envelhecimento. São apropriadas para uso exterior com utilização intensa. Na Europa estão a ser usadas para percursos pedestres em jardins [1].

Existe uma grande e variada quantidade de produtos moldados ou extrudidos produzidos com grânulos aglutinados com um ligante, sendo os ligantes mais comuns as resinas de poliuretano ou epoxídicas. Ou ainda por revulcanização com enxofre [15].

A RMA acredita que este mercado tem um enorme potencial de crescimento e afirma que os factores que estão a limitar o crescimento destes mercados são a falta de experiência de misturação, e falta de promoção pública dos casos de sucesso [19].

5.6 Reincorporação de borracha em novos pneus

A RMA afirma que apesar de ser possível incorporar granulado na confecção de pneus novos, a proporção fica limitada aos 5% do pneu [93]. Para proporções mais elevadas a segurança e outros parâmetros, são seriamente afectados.



Alguns compostos presentes nos pneus podem incluir na sua formulação a borracha regenerada, no entanto é pouco comum a utilização de granulado.

Até ao presente todos os ensaios realizados com a incorporação de granulado em pneus novos resultam em performances a níveis reduzidos [27]. No entanto, de acordo com a Rubber Technology International [111], a Ford e a Michelin publicaram resultados de um programa de investigação no qual se testavam pneus com uma reincorporação total de 10% de reciclados de pneus usados, sem que fossem sacrificadas a durabilidade ou a performance de condução. Não é especificada qual a natureza do reciclado incorporado mas provavelmente terá várias naturezas, sendo a mais provável a utilização de regenerados.

A Rubber Resources, anteriormente Vredstein, comercializa os produtos Ecorr RNM e aconselha a sua utilização em compostos de piso com sílica [123].

A utilização de granulados está um pouco dependente da capacidade destes se ligarem intimamente à borracha restante durante a vulcanização e, para isso, é preciso que vulcanize. Para que vulcanize compatibilizando-se com o restante composto, têm vindo a ser testados vários processos de desvulcanização, ou regeneração da superfície dos grânulos.

5.7 A produção de asfaltos modificados

Uma das utilizações que maior volume de consumo de granulados pode representar é a incorporação destes nos BMB – betumes modificados com borracha. Nos Estados Unidos é uma utilização que representou 16% do total de granulados consumidos em 2005 [19].

A utilização e regulamentação da utilização dos BMB nos EUA teve início nos princípios da década 1990 e nos relatórios de avaliação produzidos em 1996, referiam-se [61] como vantagens da utilização do BMB a redução da poluição, em especial sonora, a redução dos custos de manutenção e aumento da vida útil do pavimento. Como desvantagens referiam-se a necessidade de executar ligeiras correcções ao equipamento usual de aplicação de asfaltos, maior custo de instalação inicial, falta de padrões e desconhecimento sobre a reciclabilidade destes betumes modificados.

Em Portugal existe uma empresa dedicada à produção e comercialização de BMB, a RECIPAV [109], sediada em Sines. A RECIPAV produziu, em Portugal, de 1999 a 2005, 221,5km de estradas, nos quais foram aplicados 16 836 toneladas de BMB que representaram uma utilização de 657 mil pneus usados [132]. Esta empresa pertence ao grupo AdP – Águas de Portugal, tal como a RECIPNEU.



Recentemente, em Novembro de 2006, foi emitido pelo LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil, um Documento de Aplicação para o MBA-BMB, Misturas Betuminosas Abertas com alta percentagem de borracha. Neste documento são definidas as características e estabelecidas as condições de execução e de utilização de Misturas Betuminosas Abertas com betume Modificado com alta percentagem de Borracha, fabricadas com BMB produzido pela RECIPAV. São também registadas as características de desempenho desta mistura, com base nos ensaios realizados nos laboratórios do LNEC e na avaliação a vias em serviço onde esta mistura foi aplicada, algumas das quais já têm mais de 6 anos de desempenho.

Apesar das vantagens da utilização dos granulados de borracha nos pisos betuminosos: mais silenciosos, melhor aderência, menor espessura e menor manutenção, a construção mais extensiva de rodovias com este tipo de piso é impedida por lógicas de mercado, pelo que tem havido algum esforço de grupos ecologistas e das empresas produtoras, para que haja da parte das entidades governamentais um reconhecimento do interesse da expansão e vulgarização dos BMBs [90,132].

Foi com entusiasmo que a RECIPAV noticiou no dia 16 de Junho de 2006, a Comunicação dos Secretários de Estado do Ambiente e das Obras Públicas, de que estaria para breve a assinatura do Despacho onde se recomendaria a utilização dos betumes modificados com borracha. Apesar do entusiasmo, até à presente data não foi publicado o referido Despacho.

5.8 A incorporação em betões modificados

Os investigadores têm demonstrado algum interesse pela possibilidade de utilizar produtos da reciclagem dos pneus em betões. Em especial pela possibilidade de reduzir a propagação de vibrações e melhoria de insonorização [59,60].

Por exemplo na Universidade do Minho tem sido dispensada atenção ao potencial aproveitamento de cada fracção (borracha; têxtil ou aço), desde trabalhos de licenciatura a trabalhos mais elaborados que demonstram uma grande dinâmica em redor deste tema. São disso exemplo trabalhos de licenciatura de 2004 de Simões [17] para o aproveitamento das fibras de aço e de Martins [16] para o estudo da incorporação de borracha.

5.9 A produção de ligas ou misturas com termoplásticos

Para o fabrico de pneus são utilizados os melhores aços, têxteis e borrachas e as exigências de segurança não permitem a existência de falhas na sua construção. A segurança imprescindível tem de ser



garantida por muito tempo e tem de resistir à degradação devida a condições atmosféricas e ambientais muito adversas bem como à falta de atenção e “abuso” de uso do seu detentor. Por tudo isso, a borracha dos pneus tem propriedades excepcionais, em especial as relacionadas com a resistência à abrasão, ao envelhecimento e à fadiga. O pneu representa um investimento em matérias-primas preciosas bem como em conhecimento. Tudo isto, justifica a preocupação em tentar aproveitar a borracha dos pneus.

Nos termoplásticos as diferenças entre as propriedades de processamento e as propriedades de serviço são devidas a transformações físicas mas nas borrachas estas diferenças são devidas a transformações químicas. Estas transformações químicas não podem ser revertidas, quando as ligações entre as moléculas são removidas as ligações duplas da cadeia original onde tiveram origem as pontes, não são refeitas. Por este motivo o composto resultante da reversão é diferente do composto que originou a borracha vulcanizada.

Entre os investigadores cresce o sentimento de que é possível misturar compostos de borracha, já vulcanizados e pulverizados, com compostos termoplásticos [7 – 11]. Estas quimeras terão as propriedades de processamento dos materiais termoplásticos e as propriedades de serviço da borracha vulcanizada utilizada. Tem sido realizada uma significativa pesquisa com resultados promissores, existem já alguns autores que reclamam sucesso oferecendo soluções com valor comercial e estão disponíveis patentes para venda. Uma dessas patentes é o Elaplasten®TM [133], promovido por FARU GMBH, de Dresden na Alemanha e desenvolvido pelo Instituto para o Processamento de Plásticos da Universidade Tecnológica de Chemnitz, também na Alemanha.

Com respeito à reciclagem de borracha de pneus usados, as ligas têm de ser conseguidas com materiais de baixo custo, por utilização de um mínimo de aditivos de baixo custo, se imprescindível, e com técnicas de processamento económicas. Se assim não for, o custo do produto resultante será demasiado elevado para competir com produtos feitos de borracha virgem e estes já se encontram no mercado a preços muito competitivos.

5.9.1 *Elastómeros termoplásticos comerciais*

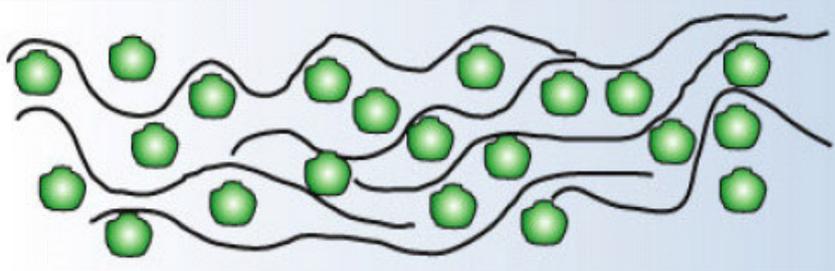
As ligas conseguidas pela junção de um termoplástico e de um elastómero, vulgarmente designadas por TPE (thermoplastic elastomers), têm várias designações dependendo dos componentes da liga ou do processo de produção, tais como: TPV (thermoplastic vulcanized); TPO (thermoplastic olefin), TR (thermoplastic rubber), MPR (melt processable rubber). Em comum têm a processabilidade e reciclabilidade

herdadas do termoplástico sendo o contributo do elastómero a prestação em serviço semelhante à de uma borracha, baixa dureza e grande deformação elástica.

O Santoprene®™, da AES – Advanced Elastomer Systems [128], é o produto líder de mercado nesta categoria, com utilizações possíveis que vão desde cabos para ferramentas a peças para automóveis. Os produtos semelhantes ao Santoprene®™ são feitos misturando elastómeros não vulcanizados, por exemplo EPDM, com poliolefinas, por exemplo PP, e vulcanizando o elastómero durante a mistura, daí a designação de TPV para este produto. Outro produto semelhante com grande aceitação no mercado é o Sarlink®™ da DSM-Elastomers [121].

A estrutura de um TPV é normalmente tida como a apresentada na Figura 17, na qual os grânulos a verde representam os domínios de elastómero vulcanizado e as linhas negras os domínios do termoplástico

Figura 17: Esquema simplificado de TPV, partículas de elastómero vulcanizado envolvidas por termoplástico [4]



cristalino. No entanto alguns autores têm vindo a demonstrar que, a realidade dos TPV, não é bem representada por este esquema simplificado.

Quando se procede à mistura de polímeros imiscíveis, como é o caso da generalidade das misturas de termoplásticos com elastómeros, assistimos a uma distribuição do tipo dispersão/matriz: a fase em maior concentração é contínua e a fase em menor concentração fica dispersa nesta. Quando se aumenta o teor do polímero que estava em menor proporção, existe inversão de fase passando a ser contínuo o polímero que estava disperso e vice-versa. Na zona de inversão as duas fases subsistem como que entrelaçadas: neste estado em que nenhuma das fases é claramente dispersa na outra, as fases são designadas por co-contínuas [53]. A faixa de co-continuidade pode não corresponder a uma mistura próxima de uma proporção 1/1 em peso; o ponto de equilíbrio está deslocado para o componente de maior viscosidade [5], isto é, o componente mais viscoso coalesce com mais facilidade permitindo que o componente menos viscoso seja a fase contínua, ainda que em menor proporção na mistura. A ocorrência de vulcanização durante a mistura, como ocorre nos TPV, força a formação de aglomerados de elastómero e permite que, mesmo para concentrações elevadas do elastómero vulcanizado a fase contínua seja o termoplástico.



Machado et al. [5], em trabalhos realizados com ligas de PE e EPDM, demonstram que, com o evoluir da vulcanização ao longo da extrusora, o EPDM vai evoluindo de fase contínua para uma dispersão. No entanto as partículas dispersas não possuem fronteiras bem definidas, havendo alguma interpenetração dos domínios do elastómero pelas lamelas cristalinas do termoplástico e como as fronteiras são difusas permitem que os extremos exteriores das moléculas do elastómero, estejam fisicamente entrelaçadas nas moléculas da fase amorfa do termoplástico. Devido a esta “promiscuidade”, quando o material é sujeito a deformações, a matriz transfere os esforços para a fase elástica, sem que existam deslizamentos ou descolamentos da interface entre as fases.

5.9.2 Ligas de GTR com termoplásticos

Recentemente alguns autores têm vindo a reclamar a possibilidade de produzir comercialmente elastómeros termoplásticos utilizando como fase elastomérica o GTR [11,133].

Tabela 5: Comparação entre acontecimentos na produção de TPV e na misturação de GTR com PP

Sequência	TPV		GTR + termoplástico	
	Elastómero	Termoplástico	GTR	Termoplástico
Plastificação/fusão	Plastificação	Fusão	-	Fusão
Dispersão	Envolvimento mútuo		É envolvido	Envolve o GTR e forma matriz
Vulcanização	Vulcaniza	-	-	-
Inversão de fase	Forma domínios	Forma matriz	-	-

O interesse comercial na produção de ligas feitas de borracha de pneu e termoplásticos é condicionado à capacidade de manter uma dureza baixa, próxima da dureza original da borracha de pneu, cerca de 60 Shore A, mantendo a facilidade de processamento e a possibilidade de reutilização característica do termoplástico que for utilizado.

Como refere Scaffaro [7] a utilização eficiente de GTR em ligas com termoplásticos é dificultada pela necessidade de promover ligações entre a matriz de termoplástico e a superfície das partículas de GTR. Contrariamente à produção de TPV em que se procede à misturação molecular das duas fases, termoplástico e elastomérica, e posteriormente à dispersão ocorre a vulcanização e inversão de fase [5], na utilização de GTR a vulcanização ocorreu já antes da dispersão, ver Tabela 5 onde estão esquematizados os acontecimentos ao longo da extrusora.

No caso da utilização do GTR os domínios elastoméricos estão formados independentemente da proporção de elastómero na mistura, tem fronteiras bem definidas e ao ocorrer a cristalização do termoplástico, as lamelas não penetram dentro dos grânulos de borracha. Para que se consiga promover a

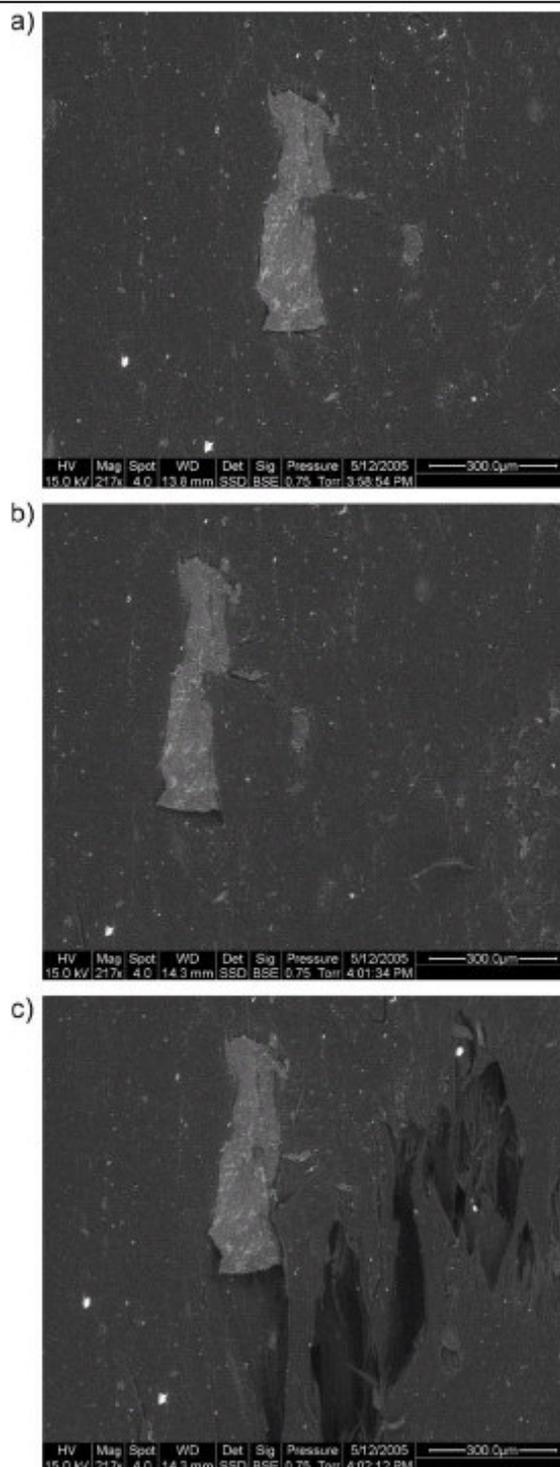
interacção entre a superfície dos grânulos e a matriz de termoplástico, há a necessidade de “activar” a superfície. Os meios encontrados até ao momento representam custos elevados e processos sofisticados que inviabilizam a possibilidade de utilizar o GTR de forma economicamente interessante.

Sonnier et al. [9] propõem a utilização de irradiação γ para permitir a compatibilização entre a superfície das partículas de GTR e o termoplástico, neste caso o rHDPE (polietileno reciclado). Neste trabalho são de realçar as excelentes imagens SEM realizadas a amostra a ser traccionada, Figura 18. De reparar que em a), quando a deformação é 0%, já existe espaço livre entre a partícula de GTR e a matriz. Nesta fotografia podemos também verificar que o GTR funciona como iniciador de rotura. Quando se inicia a cedência do termoplástico, este é impedido de deslizar sobre si mesmo porque existem descontinuidades na matriz. Caso não estivesse presente o GTR o provete iria reduzir a secção, no seu todo, enquanto o material se deformava em cedência, permitindo maiores deformações.

Chmielewski [54] refere o facto de ser possível tratar rapidamente, por radiação γ , superfícies de forma eficiente, quer para vulcanização quer para reciclagem e compatibilização de compostos vulcanizados.

Smith [56] propõe que o GTR e o termoplástico sejam finamente pulverizados em conjunto por trituração criogénica antes de serem alimentados à extrusora ou misturador. Lebovitz [57] avalia a trituração conjunta de polimeros como forma de ultrapassar a limitação de Taylor que relaciona o tamanho mínimo de gota de um fluido newtoniano com a sua viscosidade e as tensões de corte a que está sujeito.

Figura 18: Micrografias SEM de mistura de 50% GTR com 50% rHDPE. Realizadas sob tensão: a) 0%; b) 13%; c) 17%. Retirada de [9]





Scaffaro [7] estudou a possibilidade de misturar GTR com resíduo de polietileno e concluiu que é possível rentabilizar reciclados de dois resíduos abundantes: o reciclado de pneus usados e o reciclado do plástico de cobertura das estufas agrícolas e que os produtos resultantes têm boa processabilidade e performance mecânica. Concluiu ainda que se as condições de processamento induzirem alguma degradação do GTR, podem ter um efeito benéfico na compatibilização das fases e melhoria da performance. As propriedades mecânicas apresentadas para os produtos conseguidos, com 75% de GTR, são de: 77% e 106 % de deformação à rotura para tensões à rotura de 3,2MPa e 2,0MPa.

Freeguard [127] propõe que se disperse sobre as partículas de GTR, de granulometrias inferiores a 0,5mm, um monómero, por exemplo o estireno, e que este monómero seja feito polimerizar já depois de embebido no GTR. Por este método, de acordo com a patente registada nos EUA com o número 4257925, é possível incorporar em plásticos até 90% de GTR. O autor só se refere às propriedades de resistência ao impacto. Não foi encontrada informação sobre as restantes propriedades mecânicas. Aparentemente o autor só se preocupou em aumentar a resistência ao impacto de poliestirenos.

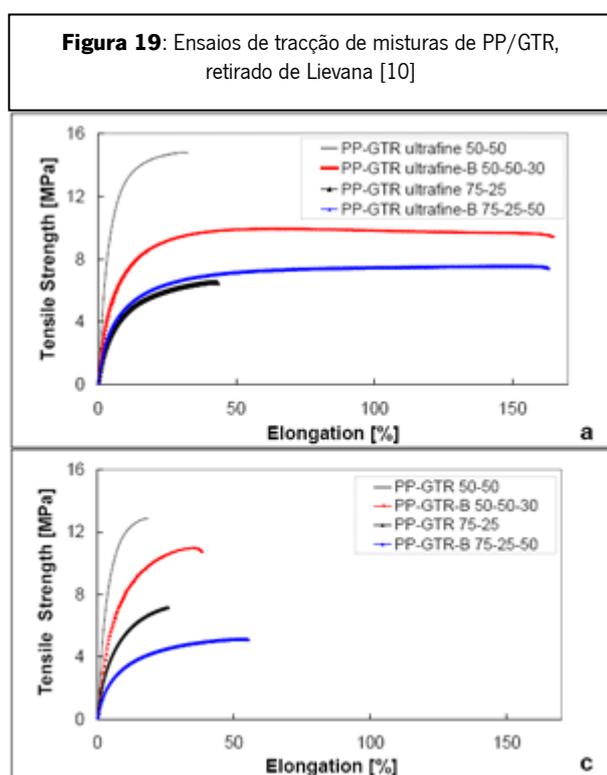
Colom et al. [62] estudam o efeito do pré-tratamento superficial de GTR com ácido sulfúrico e γ -metacriloxipropiltrimetoxisilane, na compatibilização da interface entre GTR e PEAD. Concluíram que o ácido sulfúrico promove a adesão física mas não melhora a compatibilidade, enquanto que o silano aumenta a compatibilidade química mas não promove uma morfologia superficial mais adequada ao entrelaçar físico das moléculas da interface. O objectivo deste trabalho não era o estudo de ligas com elevadas quantidades de GTR mas sim a utilização do GTR como reforçante do PEAD em proporções de 5%, para melhoria da resistência ao impacto.

Recentemente a Universidade de Akron, em Akron, no Ohio, EUA, colocou em oferta para venda um processo que está a ser patenteado (disclosure 298), dos inventores Coran (A.Y.), Howard (F.), para produção de um TPE tendo por base GTR e um ligante de TPV. Designaram o processo por: *Thermoplastic Rubbery Compositions* e informam que desenvolveram um método que permite obter um material utilizando GTR, uma borracha virgem que pode ser: EPDM, NR, SBR ou qualquer uma das mais comuns e um termoplástico poliolefínico cristalino que pode ser PE, PP ou outros semelhantes. Este TPE tem propriedades mecânicas muito interessantes, a saber: para composições de 70/30 GTR/ligante o composto, suporta deformações de 213% e tensões de 23,6MPa [126].

5.9.3 A produção de TPV a partir de GTR

As abordagens mais bem sucedidas para a produção de TPE, tendo por base os GTR, são as que têm estudado a mistura com um termoplástico que permita o processamento fácil e a reciclabilidade e a compatibilização por recurso à adição de betume ou de EPDM virgem [8,10].

Uma outra via que tem sido explorada com sucesso tem sido a da promoção de reacções químicas entre a superfície do GTR e a matriz termoplástica por utilização de peróxidos orgânicos [10 - 14]. Esta via é designada por Estabilização Dinâmica, ED. Os produtos aparecem frequentemente designados por “ligas”.



Lievana [10] num extenso estudo dedicado ao potencial de aproveitamento do GTR para produção de TPEs, avaliou experimentalmente vários métodos possíveis actualmente em desenvolvimento. Comparou a possibilidade de utilização de polietilenos reciclados e polipropilenos virgens e, ainda, diferentes métodos de compatibilização: ligações químicas entre a matriz termoplástica e os grânulos de GTR, com recurso a co-vulcanização húmida, e desvulcanização parcial do GTR e mistura com poliolefinas fundidas (melt mixing). Concluiu que a estratégia da co-vulcanização é pouco promissora por não ser económica e porque leva à produção de produtos pouco recicláveis já que, apesar de moldáveis enquanto fundidas, têm um

comportamento de material termoendurecível. Considerou mais promissoras as misturas com poliolefinas que mantêm uma boa reprocessabilidade.

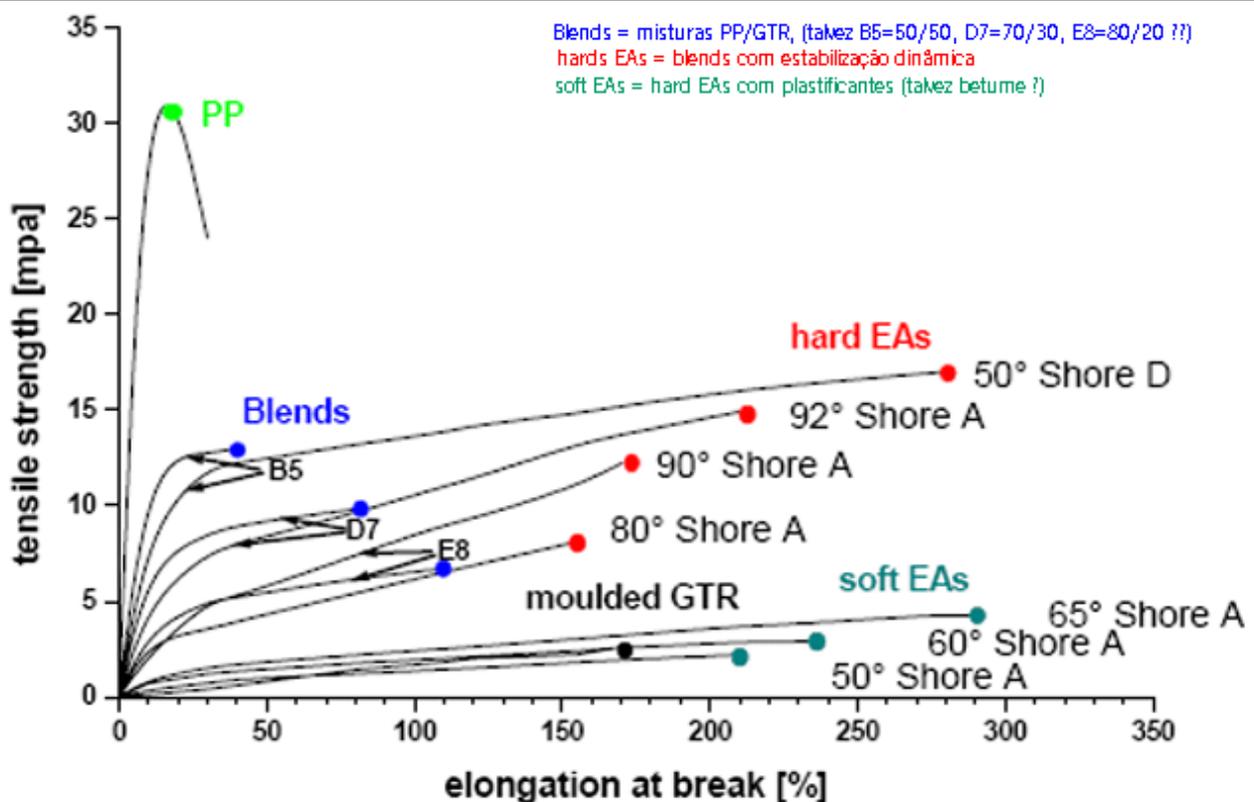
No entanto, refere que tem de haver regeneração parcial das partículas do GTR e que, a utilização de poliolefinas, fica dependente da possibilidade de entrelaçar moléculas da superfície do GTR, com as da matriz do polímero, para criar uma interface que permita a transmissão de esforços. Esta possibilidade é aumentada envolvendo o GTR em borrachas virgens adequadas, sendo o EPDM a mais adequada a essa função. A regeneração que apresenta melhores resultados é a que é levada a cabo com “cozedura” em betume, por longos períodos a temperaturas superiores a 160°C, concomitantemente com esforço mecânico. O processo não é acelerável aumentando as tensões de corte pelo que não há vantagem em utilizar misturadores

internos para a regeneração. Os trabalhos foram desenvolvidos utilizando GTR de origem TA com granulometrias inferiores a 0,7mm, semelhante ao designado no presente trabalho por “BioSafe”, um GTR de origem CG com granulometrias inferiores a 0,2mm, semelhante ao designado no presente trabalho por “fino” e designado no texto referido por “ultrafine”, e um betume (asfalto) de utilização corrente em pavimentos.

Lievana conseguiu bons resultados com misturas de PEBD(40)/EPDM(20)/GTR(20)/betume(20) com possibilidade de competirem com TPV comerciais por custo inferior em cerca de 50%.

Nos ensaios realizados com PP, Lievana concluiu que o EPDM poderia ser dispensado na compatibilização do GTR com o PP e que teores mais altos de GTR podem ser utilizados, conseguindo TPEs com durezas de 83 Shore A nas ligas de 25%PP com 75% GTR. Adicionando betume ao GTR, conseguiu durezas mais baixas, 81 Shore A para ligas de 25%PP 75% (60% GTR + 40% betume). Observando Figura 19 a verifica-se que a capacidade de deformação das misturas é reduzida para misturas com GTR fino, embora

Figura 20: Curvas de tracção, apresentadas por Scholz [11], possivelmente de misturas Elaplasten™ promovidas pela FARU.



melhorem com a adição de betume. Da observação das curvas de tracção das misturas com GTR fino (ultrafine) dir-se-ia que o betume, além de compatibilizante entre a matriz e o GTR, tem uma importante função plastificante da matriz de PP.

Os estudos de Lievana não contemplaram a compatibilização do GTR com a matriz por via da ligação química com recurso a peróxidos. Só utilizou um peróxido para promover a vulcanização de EPDM nos ensaios com PP/GTR/EPDM, ensaios em que obteve ligas com propriedades mecânicas muito boas. Essa abordagem foi mais desenvolvida por Grigoryeva [111] que estudou várias técnicas para melhorar a compatibilização da superfície do GTR com uma matriz de PEAD, concluindo que o betume é a melhor técnica para a regeneração do GTR funcionando durante a misturação (melt mixing) como compatibilizador e agente de vulcanização.

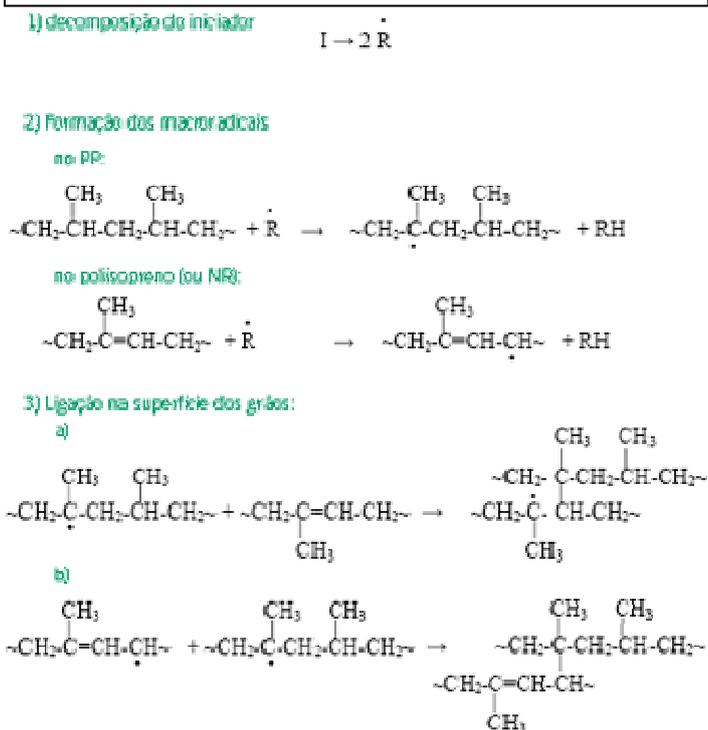
Scholz [11] também refere a possibilidade de, por ED, compatibilizar o GTR com a matriz de PP, utilizando um processo de dador/receptor de radicais, durante a misturação com fusão (melt mixing). Na Figura 20, retirada do artigo indicado, estão representadas as curvas de tracção de várias misturas e ligas. Muito embora esta figura não esteja devidamente legendada, refere o autor que estas curvas evidenciam a variação da performance em função da dureza da liga. Aparentemente temos, para várias proporções de PP/GTR, as curvas da mistura sem qualquer tipo de compatibilização, designadas por Blends, e as curvas destas mesmas misturas após sujeição a ED, curvas designadas por hard EAs. São, também, apresentadas as curvas designadas por soft EAs, para as ligas de baixa dureza, curvas estas que aparentam resultar dos compostos ditos hard EAs, aos quais terá sido adicionado plastificante. O plastificante utilizado poderá ser betume, se atendermos aos trabalhos de Grigoryeva [8] e Lievana [10].

Embora não esteja referido no texto, as

curvas apresentadas devem ser de amostras de Elaplasten®TM, patente propriedade da FARU.

Para a ED Scholz considera imprescindível a misturação em equipamentos capazes de induzir elevadas tensões de corte nos materiais a compatibilizar, tais como os misturadores internos utilizados na misturação de borrachas para dispersão eficiente das cargas. Esta necessidade tem a ver com os limites

Figura 21: Mecanismo de estabilização dinâmico proposto por Wiessner, adaptado de [13]



teóricos de Taylor [57] e com a consequente necessidade de reduzir o tamanho de gota do líquido, o PP, para obter melhor contacto inter-facial e possibilidade de reacção de ligação na interface GTR-PP.

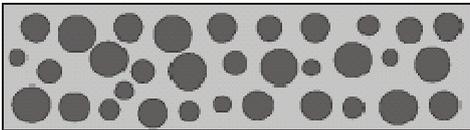
Wiessner [13] procura explicar o mecanismo de actuação dos peróxidos na ED pela sequência reaccional apresentada na Figura 21, na qual o peróxido activa quer o PP quer o poliisopreno ou NR, do GTR, causando o enxerto de moléculas de PP nas moléculas de elastómero da superfície dos grânulos de borracha. Teríamos, assim, uma interface compatibilizadora entre a matriz de PP e os grânulos, sem necessidade:

- De adicionar EPDM, como proposto por Lievana [10] para o mesmo efeito;
- De degradação do GTR, como a causada durante a regeneração
 - Mecânica conforme proposto por Scaffaro [7] ou
 - Mecânica adicionando betume como proposto por Lievana [10].

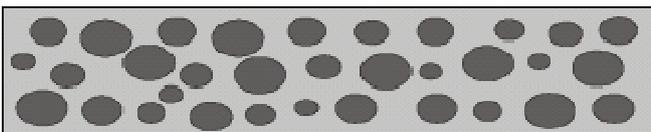
Interessante reparar nas fotografias SEM obtidas por Wiessner para a tracção de misturas sem ED e com ED, isto é, misturas sem utilização de peróxido para compatibilizar a interface e com peróxido. A partir dessas fotografias, que são semelhantes às obtidas por Sonnier [9] e apresentadas em 5.9.2, Wiessner

Figura 22: Mecanismos de comportamento sob deformação, adaptado de Wiessner [13]

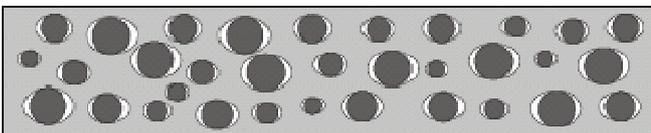
Aspecto inicial da mistura ou liga



liga estabilizada deformada sob tensão



mistura não estabilizada deformada sob tensão



concebeu o esquema da Figura 22 para o comportamento na deformação de misturas estabilizadas, da liga ou TPE, e não estabilizadas da mistura sem utilização de peróxido. Este esquema está de acordo com os apresentados por Sengers [55] para o comportamento de TPVs quando sujeitos a deformação. Os esquemas propostos por Sengers e Wiessner simplificam a forma dos domínios de elastómero e consideramos esféricos. No entanto a realidade é muito diferente e, no caso das partículas de GTR são evidentemente muito irregulares, com arestas e vértices muito pronunciados e, como tal, com uma

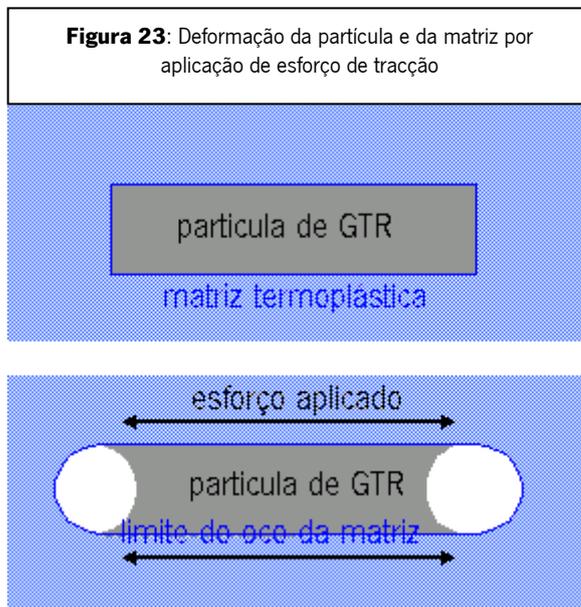
superfície muito superior à de uma esfera com o mesmo volume. A importância da forma das partículas de GTR nas misturas e ligas com PP e PE tem sido estudada por Zimniak [12].

No caso de as partículas de GTR serem esféricas não ocorreria o apresentado na figura; como a elasticidade do GTR é muito superior à do PP, este estaria sempre ajustado ao espaço deixado livre pela

matriz. Quando a matriz se alonga a sua secção reduz-se e comprimiria lateralmente as partículas de GTR que tenderiam a alongar-se e a preencher o espaço deixado livre nos extremos. A capacidade de deformação dos grânulos de GTR é muito superior à da matriz de PP. No entanto este modelo é razoavelmente próximo da realidade precisamente porque as partículas de GTR não são esféricas, mas têm superfícies quase planas, como se pode ver da Figura 18. Nesta situação a deformação das partículas é distinta da deformação do oco da matriz, conforme esquematizado na Figura 23. A situação que possivelmente ocorre para adesividade nula é que os limites laterais da partícula da GTR são arrastados pelo alongamento da matriz, devido à condição de não deslizamento e, como a borracha se comporta como fluido não compressível, o aumento no alongamento dos limites laterais da partícula induz uma diminuição do seu comprimento ao centro formando aproximadamente uma curva de catenária com o centro no exterior da partícula. O oco da matriz termoplástica que em repouso tem as mesmas dimensões da partícula de GTR estará sujeita a deformação distinta da deformação da partícula, isto é, nos limites laterais tem a mesma deformação da partícula mas na direcção do comprimento central da partícula afastam-se formando uma curva aproximadamente catenária com concavidade oposta à da partícula. Esta questão deverá ser melhor estudada em futuros trabalhos. Parece ser de importância primordial e deve ser apreciada em estudo menos empírico do que o presente, para que sirva de base à quantificação teórica das necessidades energéticas das ligações na interface entre a matriz e a partícula.

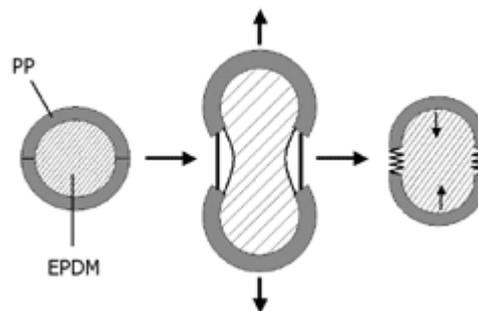
A proposta apresentada na Figura 22 é válida quando a partícula tem menos elasticidade que a matriz, por exemplo esferas de aço numa matriz plástica ou de plástico numa matriz elastomérica, situação inversa da presente.

Khan [14] ao estudar o comportamento da mistura reactiva de PP com GTR utilizando peróxido, demonstra que existem duas reacções simultâneas com efeitos opostos. Uma reacção que promove a ligação entre a matriz de PP e o GTR e uma outra que quebra a cadeia de PP com efeitos prejudiciais nas propriedades da mistura. Em face dos resultados obtidos, Khan conclui que a concentração óptima do peróxido por ele estudado, o 2,5-Dimetil 2,5-di(tert. Butilperoxi) hexano, é próxima de 1%.



O comportamento óptimo da mistura GTR/termoplástico não depende só da compatibilização interfacial. Não é de menor importância o comportamento da matriz quando sujeita a deformações. Dado que a matriz é contínua é ela quem transmite e distribui os esforços pelas partículas de GTR. Numa situação em que a adesão entre matriz e partícula seja excelente, a matriz vai deformar-se para além do seu ponto de cedência e não recupera a forma original, quando a partícula recupera a sua. Na Figura 24 está esquematizada uma simulação do comportamento da matriz de PP, quando deformada para além da sua zona de cedência e posterior retracção, por força da elasticidade da partícula de elastómero vulcanizado. Como se depreende desta figura a optimização do comportamento da liga passa, também, por melhorar as características elásticas da matriz.

Figura 24: Deformação e cedência da matriz de TPE, retirado de [55]





6 Ensaios laboratoriais de produção de ligas de GTR com PP.

Em face dos actuais destinos disponíveis para os reciclados dos pneus há uma necessidade imperiosa de encontrar utilizações fora das utilizações tradicionais das borrachas. Nesse sentido têm surgido aplicações inovadoras em mercados distintos, como sejam, as já referidas, aplicações na construção civil, nos relvados desportivos e nos asfaltos. No entanto são ainda insuficientes. São necessárias aplicações que representem uma capacidade de escoamento de grandes quantidades de reciclados.

Neste trabalho os ensaios laboratoriais foram desenhados com o objectivo de avaliar a possibilidade de obter produtos de baixo custo para utilizações em larga escala e facilmente recicláveis. Foram seleccionadas as condições que mais facilmente pudessem cumprir esse propósito:

- Misturação por extrusora de duplo fuso. Equipamento comum utilizado em muitas unidades de composição de termoplásticos.
- Adição de polipropileno. Termoplástico de baixo custo, fácil processamento e que suporta bem a reciclagem.

6.1 Materiais utilizados

Foram utilizados os seguintes materiais:

6.1.1 GTR – granulado de borracha

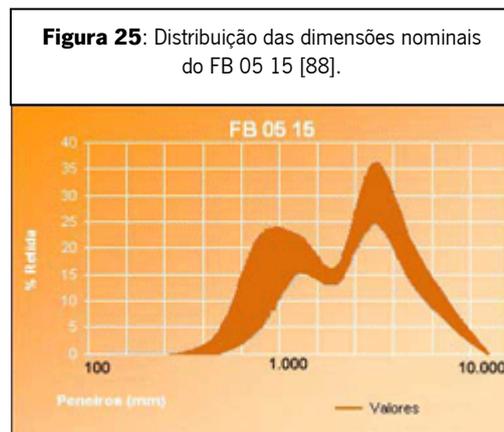
Foram utilizados três tipos de granulado de borracha de pneu usado, duas granulometrias da RECIPNEU e uma da BioSafe, a saber:

- DC-8000 da RECIPNEU [87], granulado com dimensões nominais inferiores a 0,18mm (80 mesh), também referida no texto como “fina” ou “pó fino”;
- DC-3080 da RECIPNEU [87], granulado com dimensões nominais inferiores a 0,60mm e superiores a 0,18mm (30 a 80 mesh), por vezes designada no texto como “grossa”, ou “pó grosso”;

FB 05 15 da BioSafe [88], granulado resultante de moagem a temperatura ambiente, com dimensões nominais entre 0,5 mm e 1,5mm, mas com uma distribuição bimodal, ver Figura 25.

Qualquer destes produtos é de produção corrente nenhum deles foi produzido especificamente para o estudo. Seleccionaram-se as granulometrias mais finas, de catálogo, disponíveis em ambos os recicladores.

Foram realizadas fotografias SEM dos vários granulados utilizados. As amostras de pó foram seleccionadas aleatoriamente. A avaliação de pequenas porções da mistura peca porque dada a grande quantidade de origens dos pneus e, dentro de cada pneu, dada a diversidade de tipos de composto, um ponto não é representativo do conjunto. Para se poderem comparar de forma segura os efeitos do processo de trituração dos pneus teriam de ser realizados ensaios controlados nos quais se introduziriam partes seleccionadas de pneus seleccionados, em condições comparáveis e tendo o cuidado de retirar a aleatoriedade que se verifica no processo comercial.



6.1.2 PP – polipropileno

O polipropileno, PP, é o termoplástico mais apelativo para ensaiar a produção de ligas com GTR (pó de borracha de pneu, ground tire rubber): é uma *commodity* (plástico de uso comum); é de fácil processamento e é mais fácil promover reacções químicas do que com o PE (polietileno).

A escolha do termoplástico a utilizar recaiu sobre um PP de alta fluidez específico para utilização em injecção, especialmente preparado para produção de peças de parede fina. O PP utilizado foi o MOPLEN RP348T da Basell, a ficha técnica do PP utilizado encontra-se no Anexo 11.7.

6.1.3 Aditivos utilizados

Foram utilizados uma resina auxiliar de processamento e um peróxido orgânico para promover a reacção entre o PP e a superfície das partículas de GTR.

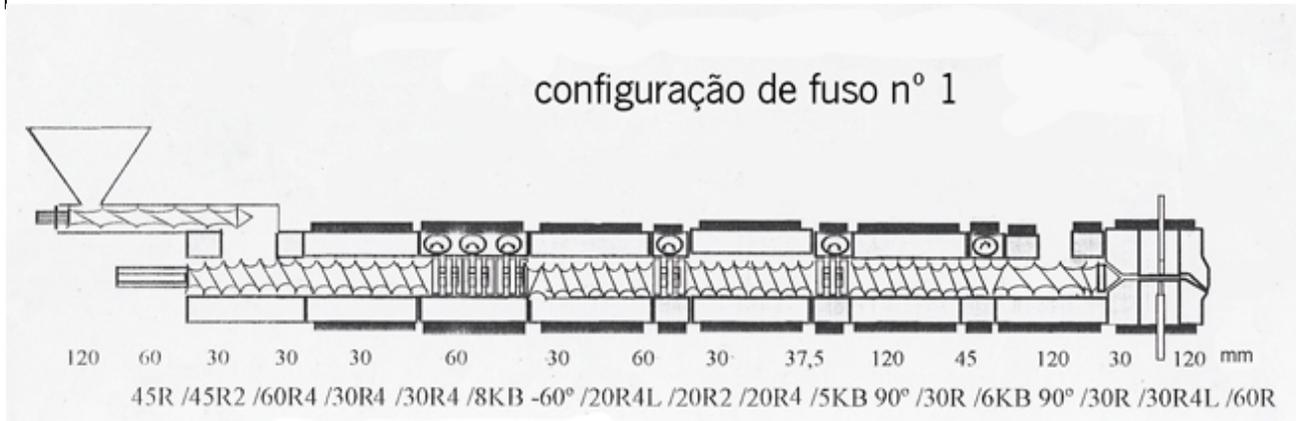
A resina utilizada foi a Struktol TR065. Este aditivo é utilizado para melhorar a compatibilidade entre polímeros distintos. De acordo com as indicações do fabricante é aconselhado especialmente para materiais reciclados e para incorporação de cargas elevadas.

O peróxido utilizado foi o 2,5-Dimetil 2,5-di(tert.Butilperoxi) hexano, Perkadox 101 da Azko [14].

6.2 Preparação das misturas

Para a misturação foi utilizada uma extrusora de duplo fuso co-rotativos, Leistritz LSM 30.34, com

Figura 26: Configuração de fusos inicialmente utilizada e designada por configuração 1.



uma razão L/D (comprimento/diâmetro) de 29.

Foram utilizadas duas configurações de fuso:

A **configuração 1** é constituída por, Figura 26:

- Uma zona de admissão e plastificação, nesta zona estão elementos com sentido de rotação directo e com passo cada vez mais estreito num total de 270mm (45R/45R2/60R4/30R4/30R4);
- Seguida de uma zona de mistura, com 8 kneading blocks, num total de 60mm, colocados a -60° (8KB -60°);
- Imediatamente após a zona de mistura está colocado um elemento com sentido de rotação retrógrado para aumentar a pressão na zona de mistura, com 30mm (20R4L);
- Zona de transporte, de passo fino, num total de 90mm (20R2/20R4);
- Nova zona de mistura com 37,5mm (5KB +90°);
- Nova zona de transporte com 120mm (30R);
- Outra vez zona de mistura com 45mm (6KB +90°);
- Outra vez uma zona de transporte com 120mm (30R);
- Elemento com sentido de rotação retrógrado para permitir aumento de pressão, com 30mm (30R4L);

- Por fim zona de transporte e relaxamento com 120mm (60R).

Este fuso foi adaptado duma configuração anterior. A sua complexidade tinha por fim permitir retirar amostras ao longo da evolução da misturação. No entanto optou-se por não recolher tomas ao longo do fuso e a configuração do fuso foi alterada para algo mais simples, aqui designada por **configuração 2**, Figura 27. Esta configuração tem:

- Uma zona de admissão e plastificação, com elementos em sentido directo em que o passo se vai estreitando, num total de 270mm (45R/30R/30R4);
- Uma extensa zona de mistura com 142,5mm, com 19 elementos colocados a -30° , (19KB - 30°);
- Um elemento em sentido retrógrado para aumentar a pressão na zona de mistura, com 30mm (30R4L)
- Por fim uma grande zona de homogeneização e transporte com um crescente aumento do passo, para permitir o relaxamento da mistura, com 510mm (20R2/30R2/30R4/30R/30R2/45R2/60R/60R4).

Figura 27: Um fuso com configuração 2 após preparação (esquerda) e par de fusos no final dos ensaios, ao desmontar para limpeza (direita).



Para as diferentes misturas os ingredientes foram pesados e pré-misturados em sacos plásticos fechados e agitados, sendo alimentados à extrusora por um alimentador contínuo com um débito aproximado de 2kg/hora. O extrudido foi arrefecido em água e granulado. Este granulado foi deixado arrefecer e secar por mais de 24h, antes da injeção dos provetes para os testes laboratoriais.



As misturas realizadas estão descritas nos ensaios da Tabela 6. Estes ensaios foram seleccionados tendo em vista cobrirem as seguintes alternativas:

- GTR 50% e 75%, GTR obtido por trituração criogénica e ambiente;
- Granulometria do GTR;
- Diferentes velocidade de rotação dos fusos da extrusora para aumentar tensões de corte na zona de misturação;
- Efeito do auxiliar de processamento, Tr065, na melhoria da compatibilidade interfacial dos polímeros;
- Efeito de peróxido orgânico, na compatibilização entre o PP e o polímero do GTR.

Tabela 6: Ensaios realizados

Ensaio	Descrição	Materiais								Observações
		RECI Fino	RECI Grosso	BioSafe	PP	Perox %	Tr065 %	Fuso	rpm	
01	50-50gross		50		50			1	10	Baixa vel.
02	50-50 170rpm		50		50			1	170	
03	50-50	50			50			1	170	
04	50-50 tr065		50		50		0,75	1	170	
05	50-50 perox		50		50	0,8	0,75	1	170	
06	PP 170rpm				100			2	170	
07	PP 280rpm				100			2	280	
08	50-50 fino 2	50			50			2	280	
09	50-50 biosem			50	50			2	280	
10	50-50bioperox			50	50	0,8		2	170	
11	30-50-20sem	20	50		30			2	170	
12	70-30 biosem			70	30			2	170	
13	30-50-20perox	20	50		30	0,8		2	170	
21	PP puro				100					Krausmaffei
22	PP engel				100					Engel

Numa primeira abordagem aproveitou-se uma configuração de fuso, **configuração 1**, que permitia a recolha de amostras ao longo do corpo da extrusora. Com o decorrer dos trabalhos foi a configuração alterada, para a **configuração 2**, tendo por objectivo situar todo o esforço de mistura numa secção única da extrusora e permitir a adição controlada de reagentes como o peróxido em pontos óptimos da evolução da misturação. No entanto não foi possível evoluir mais no estudo dessas variáveis, dadas as limitações de tempo.



A temperatura na admissão e na zona de mistura, primeiro e segundo cilindro, foi regulada para 170°C, com recurso a arrefecimento por água. As restantes foram reguladas para 130°C nas misturas com 50% de PP e 140°C nas misturas com 30% de PP. Verificou-se que, durante a misturação, a temperatura na zona de mistura aumentou. Na Tabela 7 estão indicadas as temperaturas atingidas, para cada mistura.

Tabela 7: Temperaturas atingidas na zona de mistura e set-point definidos: na admissão e zona de mistura, 1, e restantes, 2.

Ensaio	Descrição	Materiais						Set-point °C		Temperatura Atingida °C
		RECI Fino	RECI Grosso	Bio-Safe	PP	Perox %	Tr065 %	1	2	
01	50-50gross		50		50			170	130	170
02	50-50 170rpm		50		50			170	130	178
03	50-50	50			50			170	130	180
04	50-50 tr065		50		50		0,75	170	130	182
05	50-50 perox		50		50	0,8	0,75	170	130	a)
06	PP 170rpm				100			170	130	170
07	PP 280rpm				100			170	130	173
08	50-50 fino 2	50			50			170	130	173
09	50-50 biosem			50	50			170	130	186
10	50-50bioperox			50	50	0,8		170	130	212
11	30-50-20sem	20	50		30			170	130	183
12	70-30 biosem			70	30			170	130	175
13	30-50-20perox	20	50		30	0,8		170	130	a)

Anotações na tabela:
a) Não foi anotado o valor da temperatura atingida na zona da misturação.

Como pode ser observado, a variação na temperatura ocorrida durante a misturação, aumenta com o aumento do teor de GTR. Esta variação na temperatura é pouco significativo para o PP quando processado individualmente.

Comparando o 50-50 fino2, e o 50-50 biosem, ambos misturados a 280rpm, verifica-se que o GTR da BioSafe aumenta mais a temperatura.

Comparando 50-50 biosem e 50-50 bioperox, o primeiro misturado a 280rpm e o segundo a 170rpm, verifica-se que a presença do peróxido induz um aumento significativo da produção de calor.

No entanto comparando o 30-50-20 sem e o 70-30 biosem, ambos misturados a 170rpm percebe-se que o aumento de temperatura é maior com o GTR da RECIPNEU, contrariamente ao verificado com as misturas 50-50.

A mistura 70-30 biosem aqueceu menos que a mistura 50-50 biosem provavelmente devido à diferença de rotação aquando da misturação, 170rpm para a primeira e 280rpm para a segunda.

Lamentavelmente não foram apontados os aquecimentos verificados nas outras duas misturas com peróxido.



6.3 Caracterização das misturas obtidas

As misturas obtidas foram caracterizadas utilizando os seguintes ensaios / técnicas:

- Determinação da resistência à tracção, segundo a norma EN ISO 527-1, utilizando provetes injectados. O equipamento utilizado foi uma máquina de ensaios universal Zwick Z05.
- Determinação da remanescência à compressão (compression-set), segundo a norma ASTM-D395. As amostras, com uma espessura original de aproximadamente 6,1mm e comprimidas até uma espessura de 4,5mm. Foram utilizadas duas condições de ensaio: 22 horas a 23°C e 22h a 70°C.
- Microscopia electrónica de varrimento (SEM), utilizando um microscópio Leica Cambridge S360. Esta técnica foi utilizada para observar o pó de borracha e as superfícies de fractura de provetes de impacto. As superfícies de impacto foram obtidas de provetes injectados e arrefecidos mergulhando-os em azoto líquido durante aproximadamente 10 minutos e partidos, por impacto, numa máquina de pêndulo CEAST.
- Microscopia óptica de transmissão. Esta técnica foi utilizada para observar secções de 15µm de espessura, cortadas dos provetes de tracção. As amostras foram cortadas com um micrótopo criogénico Leica CM 1500, a -30°C, e embebidas em bálsamo do Canadá. As amostras foram observadas em campo claro e em luz polarizada, utilizando um microscópio Olympus BH-2
- Determinação da dureza Shore segundo a Norma ASTM D2240-00.

6.3.1 Injecção dos provetes

Para a injecção dos provetes, de acordo com a norma EN ISO 527-1, foram utilizadas duas máquinas, ver Tabela 8, a saber:

- KRAUSSMAFFEI KM60/210A de 60ton, ano de 1979 e;
- ENGEL ES200/45HL-V do ano 2002

Procurou-se igualar as condições de trabalho em ambas as máquinas de injecção. As condições de trabalho seleccionadas para ambas foram:

- Temperaturas:
 - Do molde 30°C



- Da cabeça 200°C
- Cilindro 1 180°C
- Cilindro 2 150°C (dois Cilindros 2 na Kraussmaffeï)
- Cilindro 3 130°C
- Alimentação 30°C

Tabela 8: Injecção de provetes, máquina utilizada e tempo de injecção.

Ensaio	Descrição	Materiais						Máquina utilizada	Tempo de injecção
		RECI Fino	RECI Grosso	Bio-Safe	PP	Perox %	Tr065 %		
01	50-50gross		50		50			Kraussmaffeï	2,5
02	50-50 170rpm		50		50			Kraussmaffeï	2,5
03	50-50	50			50			Kraussmaffeï	2,5
04	50-50 tr065		50		50	0,75		Kraussmaffeï	2,5
05	50-50 perox		50		50	0,8	0,75	Kraussmaffeï	2,5
06	PP 170rpm				100			Engel	1,2
07	PP 280rpm				100			Engel	1,2
08	50-50 fino 2	50			50			Engel	1,2
09	50-50 biosem			50	50			Engel	1,2
10	50-50bioperox			50	50	0,8		Engel	1,2
11	30-50-20sem	20	50		30			Engel	1,2
12	70-30 biosem			70	30			Engel	1,2
13	30-50-20perox	20	50		30	0,8		Engel	1,2
21	PP puro				100			Kraussmaffeï	1,6
22	PP engel				100			Engel	1,2

Foram realizadas testes de comparação com PP, designados na Tabela 8 por “PP puro” e “PP engel”.

É de notar que os tempos de injecção são muito distintos entre as duas máquinas e que na Kraussmaffeï o PP puro tem um tempo muito inferior aos tempos de injecção das misturas, 1,6s para o PP contra 2,5s para as misturas. Já na Engel os tempos são muito semelhantes para todas as amostras, 1,21s para o PP e 1,23s para as misturas, independentemente da proporção de GTR.

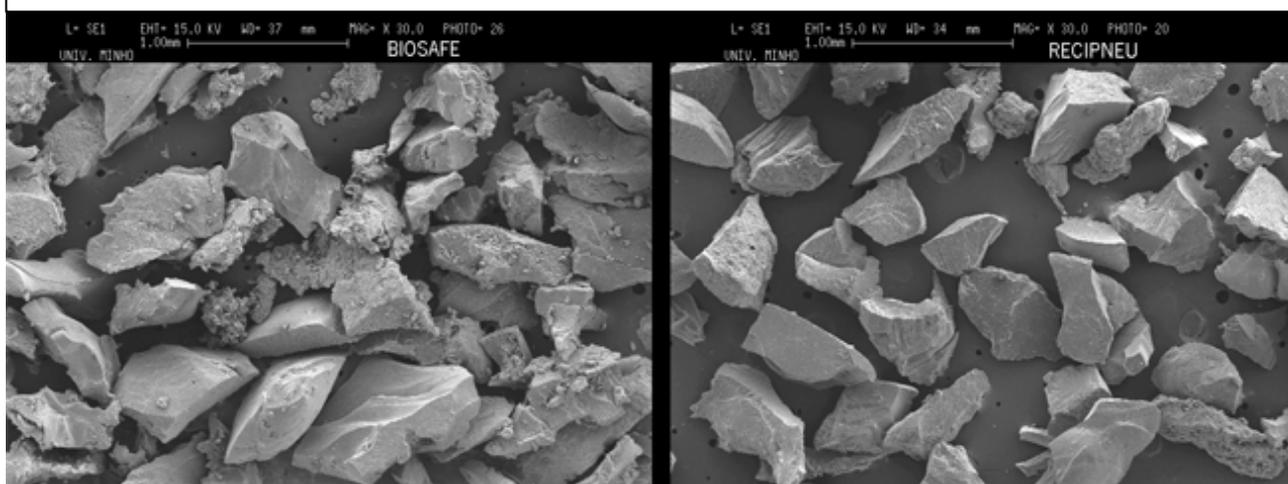
7 *Resultados experimentais e sua análise*

7.1 *Análise do granulado de borracha de pneu*

Para sistematização da comparação estão agrupadas nas figuras imagens de grânulos de borracha resultantes dos dois processos. Em todas as figuras a imagem da direita respeita ao processo a temperatura ambiente – TA, da BioSafe, e a imagem da esquerda respeita ao processo criogénico – CG, da RECIPNEU. De cada processo foram seleccionados os lotes de tamanho de partícula semelhantes.

Na Figura 28 ressalta a “limpeza” da amostra do processo criogénico à direita. Aparentemente o processo a temperatura ambiente, foto da esquerda, tem mais finos, e estes finos parecem aderidos às partículas maiores, como se tivessem maior adesividade superficial. Os grânulos do processo criogénico, foto da direita, são mais limpos, mais homogéneos e com os bordos das partículas melhor definidos.

Figura 28: Fotos do granulado, escala 1mm

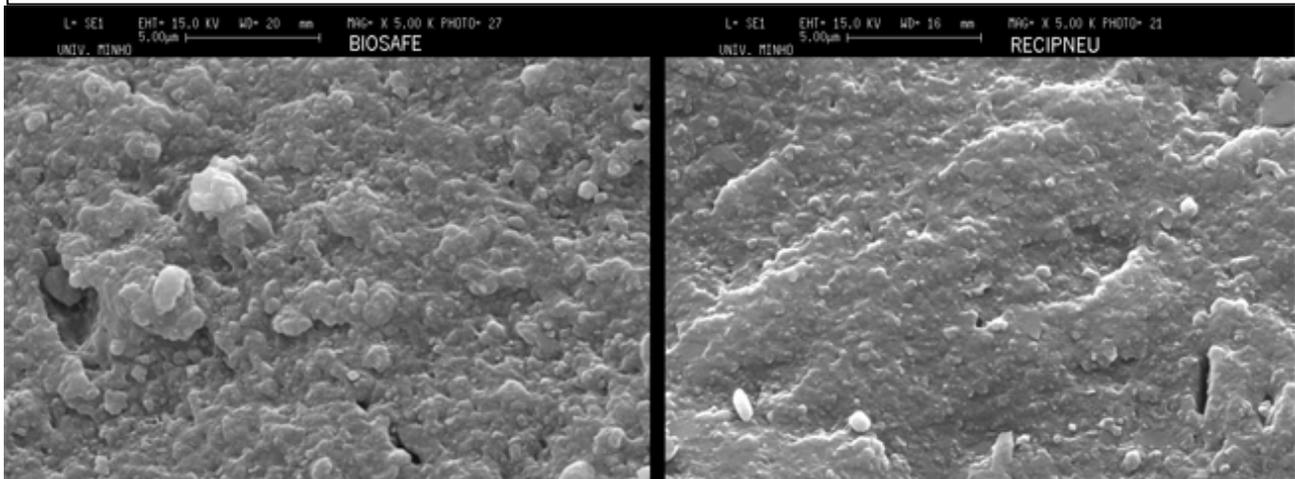


Nesta Figura 28 podemos, ainda, ver que para ambos os processos existem partículas com aparência lisa e outras com aparência esponjosa. Sendo as esponjosas mais abundantes no material proveniente da BioSafe.

A preparação das amostras para a fotografia pode ter disfarçado alguns pormenores que poderiam ser relevantes, nomeadamente uma ainda maior irregularidade superficial que seria esperada nas partículas do processo TA. Como se pode verificar nas fotografias algumas partículas parecem soldadas ao suporte, este efeito deve-se, provavelmente, à acumulação do revestimento de ouro que é necessário à realização do

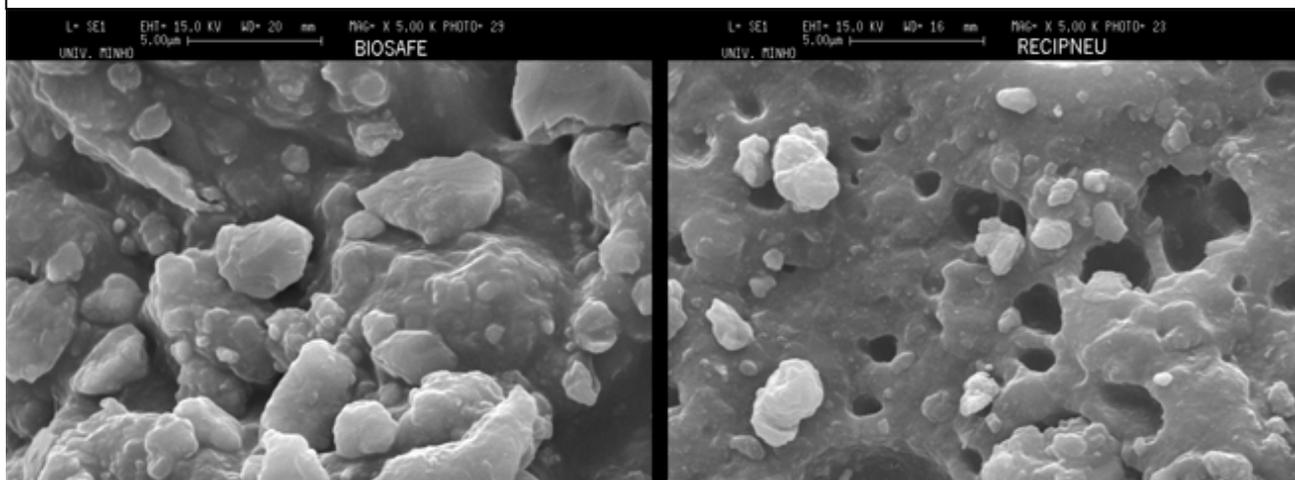
varrimento electrónico e pode ter mascarado alguns pormenores. Esta ideia é reforçada pela observação por microscopia óptica de transmissão realizada aos provetes apresentada na Figura 47, nesta figura é evidente a maior irregularidade nos contornos das partículas de GTR da BioSafe.

Figura 29: Pormenores da parte lisa, escala $5\mu\text{m}$



Na Figura 29 são comparadas as imagens de superfícies lisas de partículas de ambos os processos.

Figura 30: Pormenor das superfícies rugosas, escala de $5\mu\text{m}$



Como se pode reparar a rugosidade do processo TA é muito superior, embora as superfícies pareçam ter o mesmo tipo de ondulação. É como se a foto da esquerda resultasse da foto da direita ampliada umas 10 vezes.

Dado que o processo físico de separação das partículas é muito diferente, o processo TA rasga as partículas e o processo CG vitrifica-as e quebra-as, seria de esperar que a imagem da direita apresentasse superfícies de clivagem ou de fractura mais nítidas.

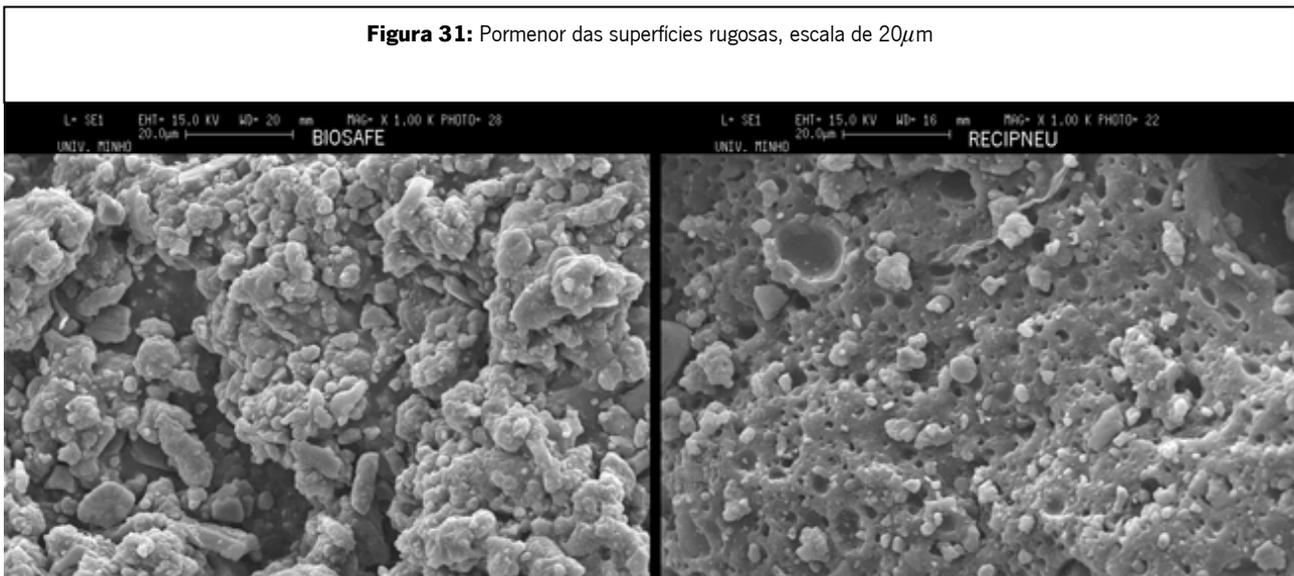
Nas Figura 30 e Figura 31 estão comparadas as fotos de pormenor das superfícies rugosas.

É evidente que não se trata do mesmo composto e, como tal, não nos serve para comparar os processos de trituração.

Nas fotos da esquerda, processo TA a superfície é, possivelmente, o que seria de esperar, apresenta formas longitudinais, mais ou menos cilíndricas, que sobressaem do corpo da partícula, como se resultassem de esgaçamento.

Nas fotos da direita podemos observar os espaços de bolhas de gás, provavelmente formados durante a vulcanização a uma pressão ou tempo, insuficiente para impedir a sua formação no seio do

Figura 31: Pormenor das superfícies rugosas, escala de 20 μ m



composto.

Este fenómeno é frequente sobretudo em compostos ricos em borracha natural.

Na literatura [1] é referida a existência duma maior oxidação superficial nos grânulos resultantes de trituração a temperatura ambiente do que no processo criogénico.

7.2 A produção das misturas

As principais dificuldades na produção das misturas foram:

- A extrusão de fio contínuo para posterior granulação;
- A impossibilidade de utilização de velocidades de rotação dos fusos elevadas para promoção da reacção nas misturas com peróxido.

A fieira utilizada na extrusora misturadora possuía dois orifícios de 4mm. Dada a dimensão das partículas de GTR e a velocidade de alimentação seleccionada, o fio extrudido não se mantinha estável e frequentemente rompia, ver Figura 32.



Figura 32: Fio extrudido

Figura 33: Fio extrudido à entrada do granulador



Figura 34: Fio de PP, close-up aquando da extrusão.



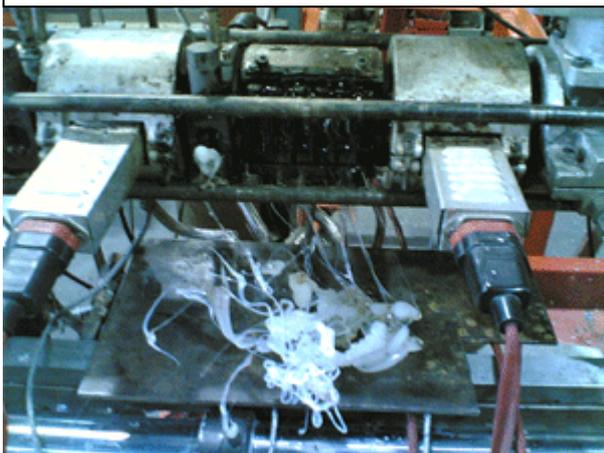
A rotura do fio ocorria por dois motivos:

- as partículas do GTR, uma vez libertada a pressão a que estavam sujeitas dentro da extrusora, moviam-se e como o PP estava liquefeito, não tinha consistência para impedir esses movimentos;
- Verificando a extrusão do PP simples foi possível concluir que a velocidade de alimentação foi superior à que deveria ter sido usada para a fieira escolhida. O fio de PP apresentava a forma de "parafuso" característica de extrudidos a velocidades de alimentação elevadas, ver Figura 34.

Foi com alguma dificuldade que foi possível granular os materiais. As misturas mais ricas em GTR e com peróxido, foram as que apresentaram maiores dificuldades de processamento, no que respeita à possibilidade de formar fio para ser traccionado até ao granulador, ver Figura 33.

Quando se iniciava a mistura com peróxido o esforço da extrusora aumentava para níveis superiores aos que a máquina podia suportar e esta parava. Por esse motivo não foi possível proceder-se à mistura com peróxido acima dos 170rpm, valor adoptado para quase todas as misturas. Nas misturas com peróxido o fio foi muito difícil de formar, muitas vezes rompia ainda antes de atingir a água de

Figura 36: Babado de material na zona de mistura da extrusora



Este “babar” não se verificava com a **configuração 1**.

No entanto foi possível proceder às misturas propostas conseguindo granulados, ver Figura 35, com uma distribuição razoável que tornou possível a injeção de provetes para tracção e impacto.

arrefecimento.

A alteração da **configuração 1** do fuso para a **configuração 2**, resultou num aumento substancial na pressão na câmara de mistura, como pode ser verificado pelo “babar” na zona de mistura, Figura 36.

Figura 35: Granulado obtido





7.3 Propriedades dos compostos obtidos

7.3.1 Dureza

Na Tabela 9 é possível verificar que a dureza baixa com o aumento da quantidade de GTR incorporado. O PP apresentou uma dureza de 56 Shore D, com 50% de GTR a dureza situa-se no intervalo de 43 a 51 Shore D e para 70% de GTR a dureza baixou para menos de 40 Shore D.

Tabela 9: Durezas medidas nos provetes de impacto

Ensaio	Descrição	Dureza		Materiais			
		Escala Shore	Valor	RECI. Fino	RECI. Grosso	BioSafe	PP
01	50-50gross	D	51		50		50
02	50-50 170rpm	D	48		50		50
03	50-50	D	50	50			50
04	50-50 tr065	D	47		50		50
05	50-50 perox	D	47		50		50
06	PP 170rpm	D	56				100
07	PP 280rpm	D	56				100
08	50-50 fino 2	D	43	50			50
09	50-50 biosem	D	43			50	50
10	50-50bioperox	D	43			50	50
11	30-50-20sem	D / A	35 / 83	20	50		30
12	70-30 biosem	D / A	36 / 83			70	30
13	30-50-20perox	D / A	39 / 83	20	50		30
21	PP puro						100
22	PP engel						100

Parece não haver influência significativa da velocidade de rotação dos fusos aquando da misturação.

Também não é evidente a influência da presença de peróxido:

- 50-50 170rpm versus 50-50 perox, a adição de peróxido baixou a dureza de 48 para 47;
- 50-50 biosem versus 50-50 bioperox, a adição de peróxido não alterou a dureza;
- 30-50-20sem versus 30-50-20perox, a adição de peróxido aumentou a dureza quando medida pela escala Shore D, no entanto medida pela escala Shore A não se verificou qualquer alteração.

A dureza nos compostos originais constituintes dos pneus está situada entre os 60 e os 70 Shore A.



7.3.2 Resistência à tracção (tensão de cedência e deformação na rotura)

Com o aumento do teor de GTR verifica-se uma diminuição na tensão máxima suportada pelo material e um aumento do alongamento. No entanto o alongamento conseguido é muito inferior ao atingido pelos compostos constituintes do pneu, como se pode verificar na Tabela 10. Nesta tabela os valores apresentados para os compostos de pneu são valores médios obtidos a partir de provetes produzidos com compostos de borracha de piso e parede de pneus de veículos ligeiros, gentilmente cedidos pela empresa CNB-Camac.

Teores de GTR de 50% permitem deformações na rotura entre os 20% e os 40%. Teores de 70% de GTR permitem deformações na tensão máxima de mais de 40% a 60%. No entanto os compostos de pneu originais permitem deformações superiores a 500%, ou seja, dez vezes mais. O PP apresenta deformações na tensão máxima (cedência) de 22% a 25%, no entanto tem uma fase de cedência, após a tensão máxima, conforme se pode verificar no gráfico da Figura 38 e na Tabela 10. Nem as misturas ensaiadas nem os compostos dos pneus apresentam esta zona de cedência característica do PP.

Tabela 10: Valores de cedência, tensão máxima suportada, e deformação à cedência

Ensaio	Descrição	Na tensão máxima		Materiais			
		Deformação %	Tensão MPa	RECI. Fino	RECI. Grosso	BioSafe	PP
01	50-50gross	23,19	12,11		50		50
02	50-50 170rpm	23,67	10,88		50		50
03	50-50	35,63	11,22	50			50
04	50-50 tr065	23,20	11,19		50		50
05	50-50 perox	29,97	11,43		50		50
06	PP 170rpm	23,07	31,39				100
07	PP 280rpm	22,87	31,38				100
08	50-50 fino 2	38,59	10,51	50			50
09	50-50 biosem	24,97	12,12			50	50
10	50-50bioperox	38,30	10,57			50	50
11	30-50-20sem	48,97	6,66	20	50		30
12	70-30 biosem	55,93	6,64			70	30
13	30-50-20perox	55,72	7,03	20	50		30
21	PP puro	23,77	32,25				100
22	PP engel	24,33	30,16				100
	Parede+piso	557,24	13,26				

A presença de peróxido apresenta uma melhoria destas propriedades, em especial a deformação, a saber:

- 50-50 170rpm versus 50-50 perox, maior alongamento em 27% e maior tensão máxima em 5%;
- 50-50 biosem versus 50-50 bioperox, maior alongamento em 53% mas menor tensão máxima em -13%;
- 30-50-20sem versus 30-50-20perox, maior alongamento em 31% e maior tensão máxima em 6%.

7.3.3 Remanescência à compressão (*compression set*)

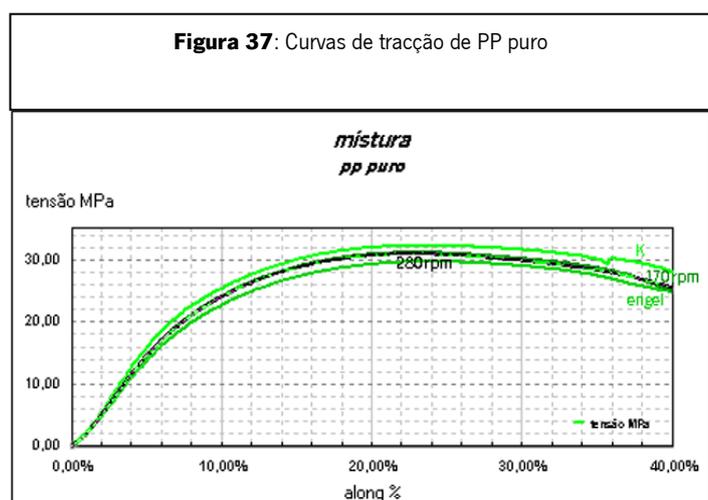
A Tabela 11 permite concluir que o aumento de GTR melhora a recuperação da compressão (menor *compression set*). A utilização de peróxido também melhora a propriedade. Mesmo assim, todos os materiais observados são facilmente deformáveis por compressão.

Tabela 11: Valores de remanescência à compressão (*compression set*)

Ensaio	Descrição	compression set		Materiais %			
		A 23°C %	A 70°C %	RECI. Fino	RECI. Grosso	BioSafe	PP
08	50-50 fino 2	51	69	50			50
12	70-30 biosem	35	63			70	30
13	30-50-20perox	32	56	20	50		30

7.3.4 Análise das curvas dos ensaios de resistência à tracção

Na Figura 37, estão representadas as curvas de tracção obtidas para o PP puro, para várias condições de processamento. As curvas K e engel foram obtidas, de provetes injectados, com as máquinas Kraussmaffei e Engel, respectivamente. As curvas de 170rpm e 280 rpm correspondem a PP que foi sujeito a plastificação na extrusora de duplo fuso em condições semelhantes às de processamento das misturas. Para estas duas últimas amostras os provetes foram injectados na Engel.



De reparar que não é perceptível diferença entre as amostras plastificadas a 170rpm e a 280rpm e as curvas aparecem sobrepostas. Daqui concluímos que o efeito da plastificação da matriz de PP, durante a misturação é negligenciável.

Comparando a curva engel, amostras não sujeitas a plastificação na extrusora misturadora, com as curvas de 170rpm e 280rpm, verifica-se que existe um ligeiro desvio das curvas para cima, havendo plastificação prévia, isto é, o PP ter-se-á tornado mais tenaz, muito embora este efeito seja pequeno, é de menos de 5%, como também se pode verificar da Tabela 10.

Na Figura 38 encontram-se registadas as curvas de tracção do PP, dos compostos de borracha de pneu e da mistura 30-50-20perox. A curva aqui apresentada para os compostos de pneu foi obtida a partir de provetes produzidos com compostos de borracha de piso

e parede de pneus, gentilmente cedidos pela empresa CNB-Camac conforme referido em 7.3.2.

A curva do PP apresenta uma primeira zona em que necessita um grande aumento da tensão para uma pequena deformação, ao contrário dos compostos de borracha vulcanizada do pneu que, no início, para uma pequena variação da tensão aplicada registam uma grande deformação. A partir de um dado nível de esforço o PP deforma-se de forma plástica e a deformação mantém-se, baixando a tensão necessária para levar o material à rotura. Distinguem-se nesta curva do PP 3 zonas [2]:

- Uma primeira com resposta aproximadamente linear, designada por elástica;
- Uma segunda zona na qual o material cede e se deforma, designada por zona plástica;
- E, por último, uma zona de rotura em que o material cede baixando o esforço necessário

Figura 38: Curvas de tracção de PP, borracha de piso e parede de pneu e da mistura 30-50-20perox

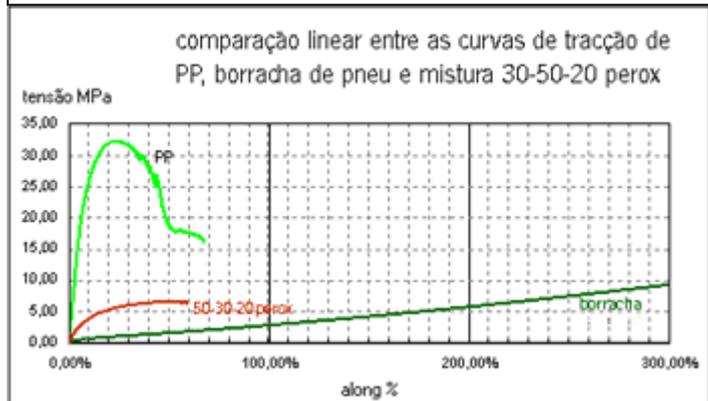
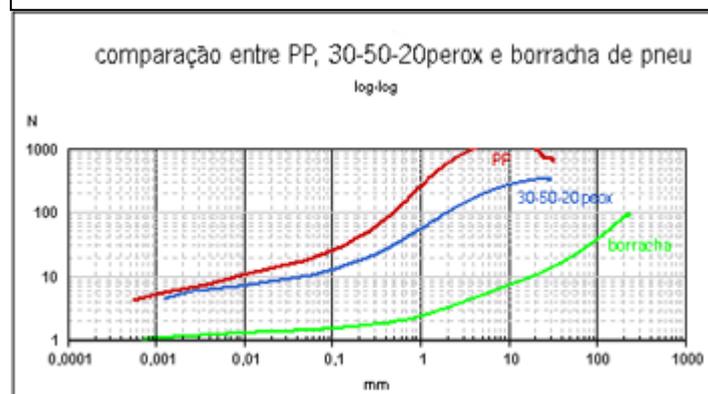


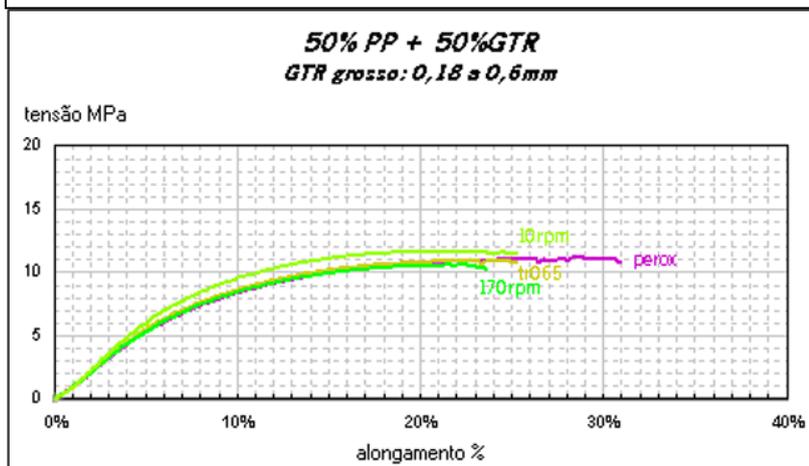
Figura 39: Os mesmos valores da **Figura 38**, mas traçados em gráfico logarítmico-logarítmico



para manter a continuação da cedência.

Na curva relativa aos compostos de borracha, é possível verificar que, com o aumento da tensão exercida, estes mantêm uma resposta aproximadamente linear até à rotura. Podemos ver claramente na Figura 39, figura esta que amplifica a parte inicial da curva em detrimento da parte final, que de facto a resposta não é linear, isto é, com o aumento da tensão exercida a resistência à deformação aumenta mais do

Figura 40: Tracção de misturas com 50% de PP e 50% de GTR RECIPNEU Grosso



que o que seria directamente proporcional, desviando-se positivamente da Lei de Hook. Esse comportamento de “aumento de resistência” é contínuo até à rotura que ocorre abruptamente.

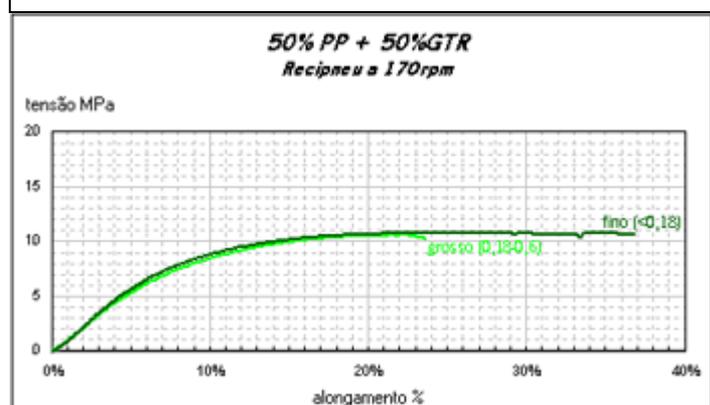
Nesta mesma Figura 39 podemos observar que para baixos esforços a resposta do PP também não é linear mas que também se

afasta ligeiramente, aumentando a resistência mais que o que seria proporcional.

A resposta inicial nos polímeros a temperatura acima da temperatura de transição vítrea, representa só um alterar de entropia conforme demonstrado por van der Vegt [3]. Isto aplica-se à borracha e não ao PP, nas condições de serviço.

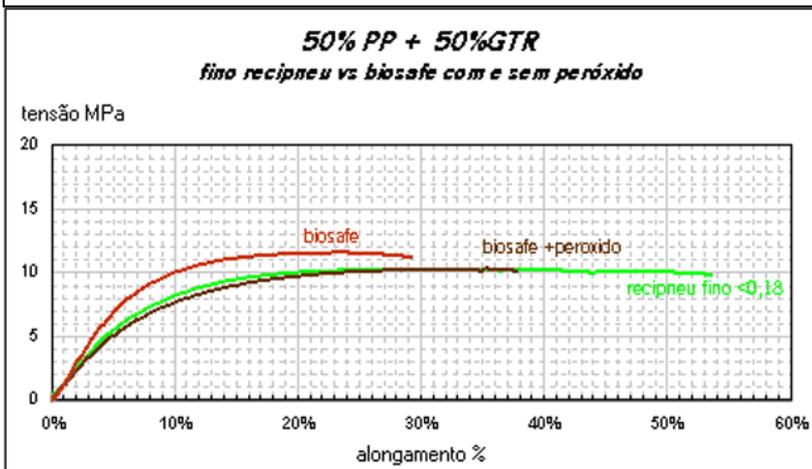
Os gráficos dos materiais testados apresentam curvas que se situam entre estas duas, nas figuras são incluídas curvas relativas ao 30-50-20 perox. Seria de esperar que a curva da mistura resultante dos dois materiais manifestasse comportamentos herdados dos dois materiais de origem. Verifica-se que o material resultante perde quase toda a capacidade elástica da borracha e grande parte da tenacidade do PP.

Figura 41: Comparação entre granulado grosso e fino da RECIPNEU.



Na Figura 40 estão registadas as curvas relativas a ensaios realizados com misturas de 50% de PP e 50% GTR RECIPNEU grosso. As variações estudadas foram a velocidade de misturação, a presença do compatibilizante TR065 e a presença de peróxido. O material misturado a mais baixa velocidade aparenta uma maior tenacidade, o que contraria o exposto na Figura 37, o PP plastificado apresenta maior tenacidade que o PP não plastificado e a variação da velocidade não induziram nenhuma diferença na curva de tracção. Já a presença de peróxido aumentou o alongamento do material. A presença do compatibilizante não parece ter influenciado o comportamento do material.

Figura 42: Comparação entre misturas 50-50. RECIPNEU fino, BioSafe sem e com peróxido



Na Figura 41 são traçadas as curvas de misturas de 50% GTR da RECIPNEU e 50% PP, sem aditivos, granulados grosso, de 0,18mm a 0,60 mm, e fino, menos de 0,18mm. Neste gráfico é possível reparar que estas curvas diferem no alongamento. A mistura de granulado fino tem maior alongamento em 51% e a tensão máxima é superior em 3%, conforme se pode verificar na Tabela

10.

Comparando a mistura 50/50 RECIPNEU fino e 50/50 BioSafe, Figura 42, observamos que a mistura com granulado BioSafe parece mais resistente e menos elástica, no entanto este resultado deve ser visto com cuidado pois estas curvas não foram traçadas concomitantemente com as restantes, houve um desfasamento de 5 meses, podendo ter havido alguma cristalização da matriz de PP já que quase todas os ensaios foram realizados entre Maio e Julho de 2006, cerca de quinze dias após a misturação, e os ensaios de tracção com o BioSafe 50/50, foram realizados em tempo de Inverno após cerca de 5 meses da injeção dos provetes. Parece ser de admitir que a mistura BioSafe peróxido tenha maior alongamento que a mistura BioSafe sem peróxido. Neste gráfico a mistura BioSafe peróxido apresenta-se muito semelhante à curva de RECIPNEU fino mas com menor alongamento.

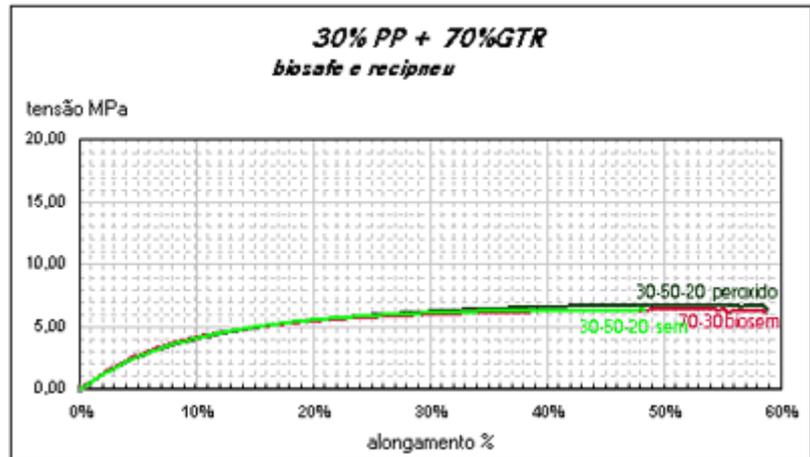
Embora a mistura de 50/50 de BioSafe com peróxido se apresente com pior alongamento do que a mistura de 50/50 RECIPNEU fino sem peróxido, a mistura de 70-30 biosem apresenta um alongamento

igual, e uma curva em tudo semelhante, à do RECIPNEU 30-50-20 perox, Figura 43. Por sua vez estas duas misturas apresentam um maior alongamento do que a mistura 30-50-20 sem peróxido.

Em face dos gráficos de tracção obtidos somos levados a concluir que:

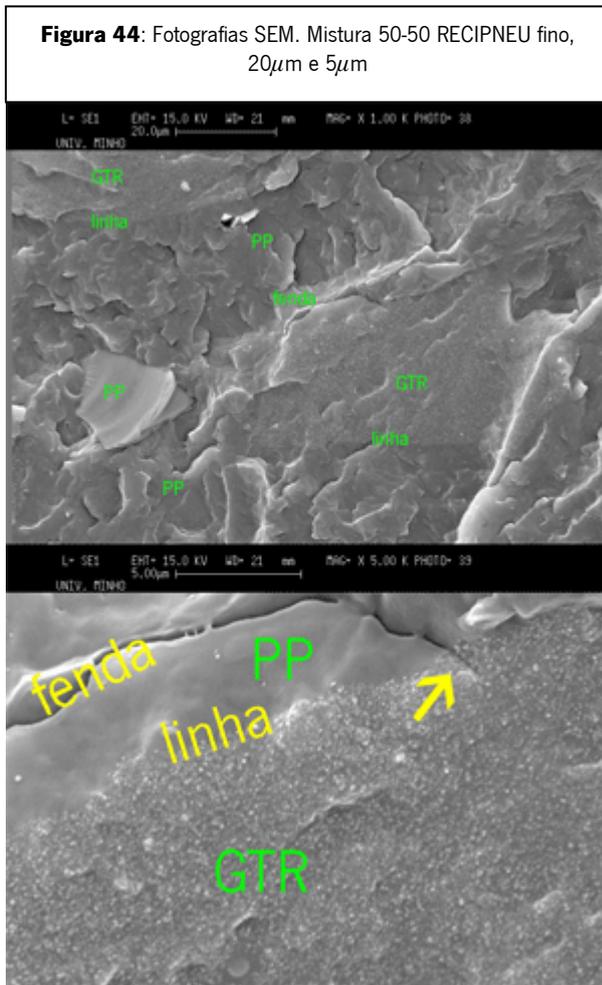
- A presença de peróxido aumenta o alongamento sem alterar significativamente a tensão máxima;
- Quanto mais fina a dimensão dos grânulos maior o alongamento;
- Quanto maior a proporção de GTR menor a tensão máxima suportada e maior o alongamento;
- As misturas afastam-

Figura 43: Ensaio de misturas com 30% de PP. RECIPNEU 50% grosso e 20% fino, com e sem peróxido, e 70% BioSafe



se muito do comportamento apresentado pela borracha. As curvas evidenciam um comportamento semelhante ao dos termoplásticos, isto é, apresentam declive decrescente com o aumento do alongamento.

7.3.5 Análise das superfícies de fractura



Foram realizadas fotografias SEM das superfícies de fractura obtidas sujeitando provetes, arrefecidos com azoto líquido, a impacto com pêndulo CEAST. Em geral todas as fotos revelaram que a solidariedade entre a superfície da partícula de GTR e a matriz é boa, não havendo descolamento na interface.

Na Figura 44, numa fenda formada dentro da matriz de PP, aquando do arrefecimento após a injeção dos provetes, assinalada nesta figura por “fenda”, não houve cedência da interface mas sim o progredir da fenda pelo interior da partícula de GTR, conforme indicado pela seta. Esta fenda não foi formada durante o impacto porque:

- As “pontes” que podem ser observadas, entre as paredes da fenda, são compatíveis com o fluir de material líquido durante o arrefecimento. A fractura do provete, foi feita com o

material vitrificado arrefecido com azoto líquido, pelo que não poderia fluir PP ao quebrar;

- Por outro lado, a fenda penetra no material com uma inclinação distinta de todas as outras superfícies de clivagem que podem ser observadas na imagem superior da figura.

Nesta Figura 44 são designadas por “linha” as interfaces entre a matriz de PP e o GTR.

Como se pode observar, nesta amostra de 50-50 RECIPNEU fino sem aditivos, existe continuidade entre a superfície de fractura da matriz de PP e a superfície de fractura do GTR.

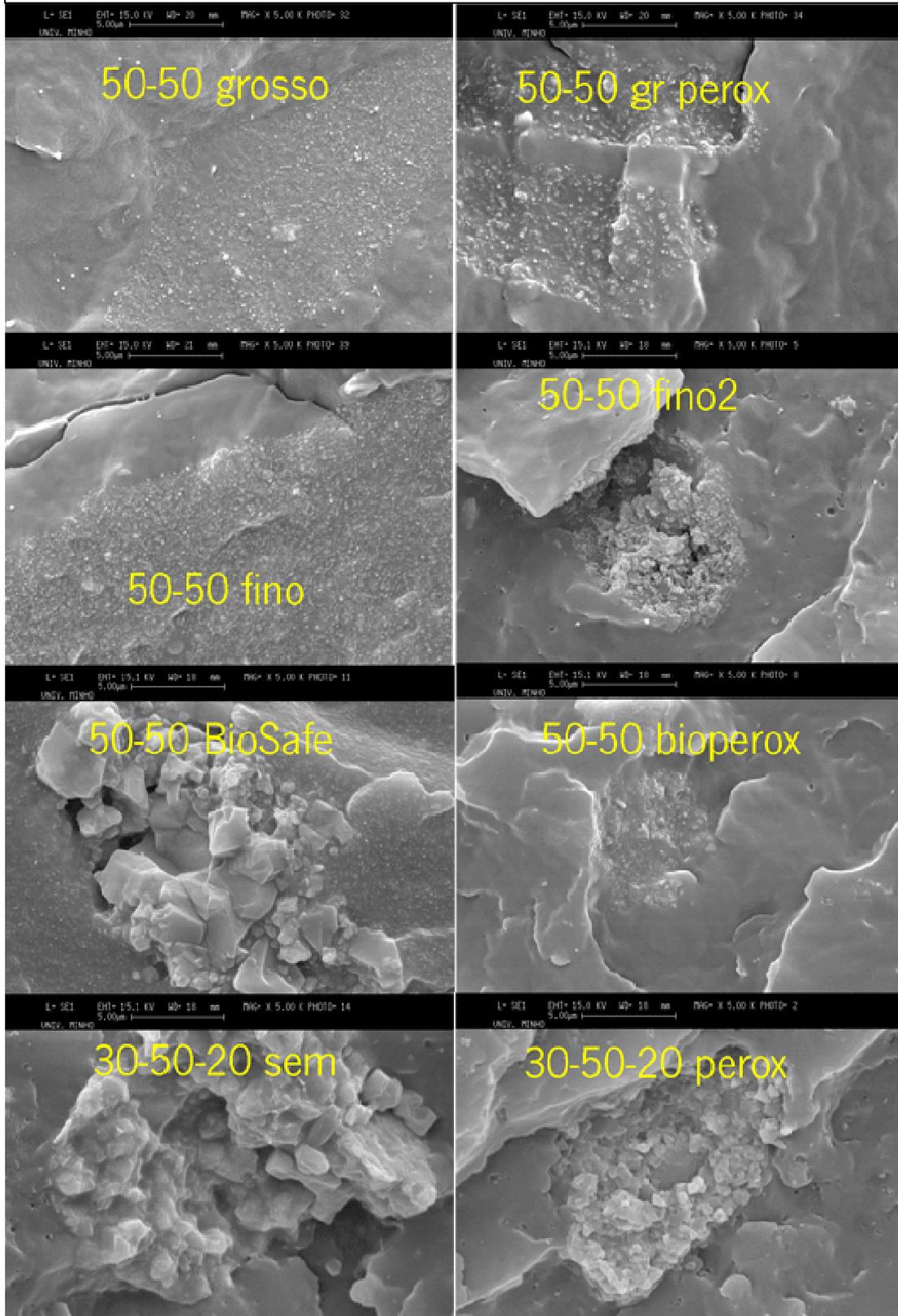
Noutras imagens é possível verificar que a superfície da fractura do GTR é distinta da superfície de fractura do PP, mas em quase todas não existe descolamento de interface. Conforme se pode observar na Figura 45, existe continuidade entre a superfície de fractura da matriz e da partícula, a diferença existe dentro



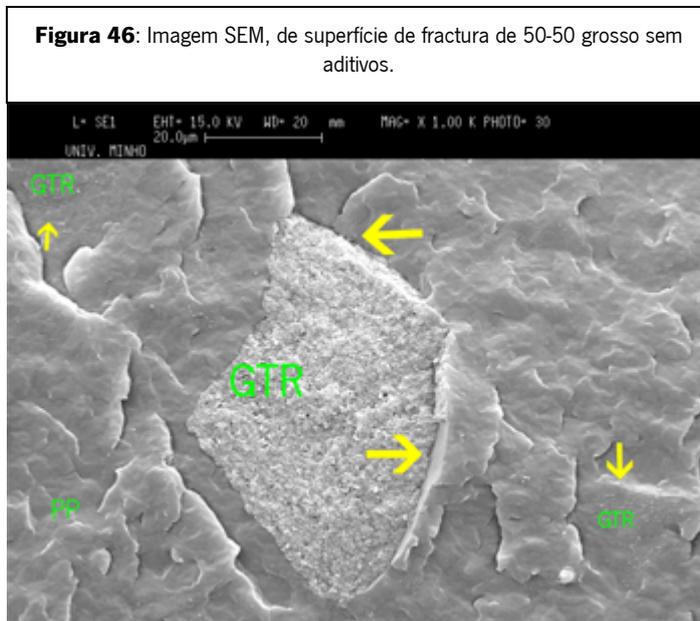
da partícula. Estas diferenças nada têm a ver com a produção da mistura mas sim com o tipo de composto de borracha de pneu ou com a preparação da amostra para o varrimento electrónico.

Nas três primeiras imagens da Figura 45 quase não existe rugosidade dentro da partícula de GTR. Estas três fotografias foram realizadas numa primeira sessão e as cinco seguintes numa segunda sessão. Comparando a terceira e quarta, ambas de 50-50 RECIPNEU fino, verifica-se uma grande diferença na partícula de GTR observada. A diferença deve ser a mesma que foi verificada nas fotografias das partículas individuais, ou seja, compostos de borracha diferentes, ver 7.1.

Figura 45: Imagens SEM das superfícies de fractura, de vários ensaios



Na Figura 46 podemos ver o único caso encontrado em que realmente se verifica descolamento da partícula de GTR da matriz, esta partícula é uma partícula porosa, ver parágrafo 7.1. A superfície descolada



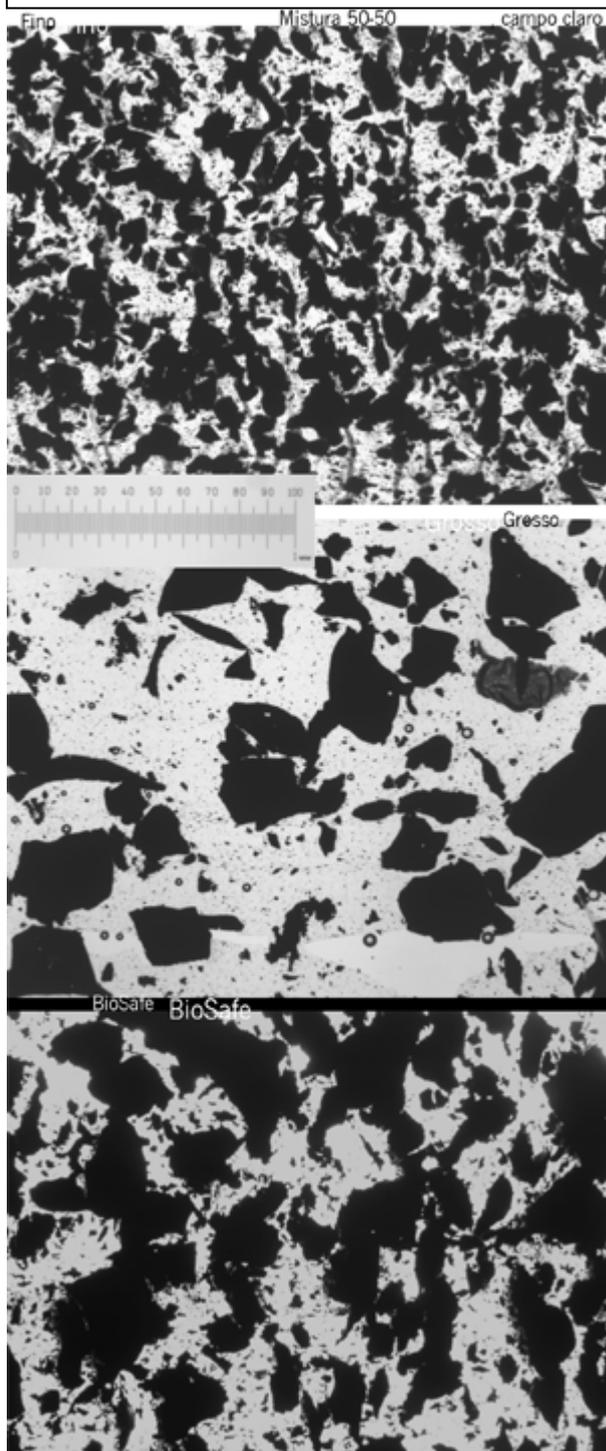
está indicada pelas setas horizontais grandes. As setas verticais pequenas apontam para interfaces entre GTR e matriz de PP que não sofreram descolamento; nestes casos as partículas de GTR presente não têm uma superfície porosa como a da partícula que sofreu descolamento.

Para este trabalho não foram realizadas fotografias de amostras cortadas à temperatura ambiente. Wiessner [13] chama a atenção para o diferente comportamento entre a partícula de

GTR e a matriz, verificada nas amostras cortadas a temperatura ambiente que, no caso das observações relatadas no seu trabalho, levaram ao descolar de parte da partícula de GTR, nos casos em que não havia estabilização dinâmica.

7.3.6 *Análise da microestrutura dos compostos*

Figura 47: Fotos em campo claro de lâminas de compostos 50% GTR e 50% PP, BioSafe e RECIPNEU fino e grosso.



Foram realizadas fotografias de microscopia óptica de transmissão a lâminas de $15\mu\text{m}$ de espessura de em campo claro em luz polarizada. A escala incluída nas fotos é de 1mm com divisões mínimas de 1/100 mm, ou seja $10\mu\text{m}$.

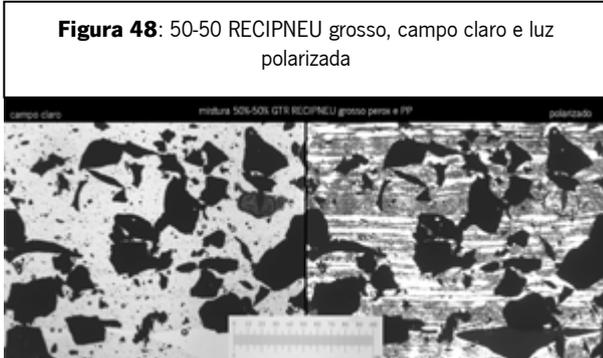
Na Figura 47 são apresentadas as fotografias obtidas com campo claro para as misturas 50/50 GTR/PP de BioSafe e RECIPNEU fino e grosso. Nesta figura é possível verificar que as dimensões nominais das partículas correspondem à especificação do fabricante. Podemos, ainda, verificar que a distribuição de tamanhos nas amostras da RECIPNEU é mais homogénea do que na da BioSafe.

É de realçar que, nestas imagens, os contornos das partículas da BioSafe são muito mais irregulares do que os da RECIPNEU, conforme referido na literatura [1], esta diferença é agora mais visível do que nas fotografias SEM aos grânulos, Figura 28.

É possível, nestas fotografias, verificar que a distribuição das partículas de GTR na matriz de PP é muito homogénea o que nos indica que a misturação foi eficiente. Em todas as fotografias obtidas foi constante a uniformidade da distribuição.

Na Figura 48 são apresentadas para a amostra 50/50 GTR/PP RECIPNEU grosso, as fotografias em campo claro e em luz polarizada. Na fotografia em luz polarizada é visualizada a cristalização do PP, bem

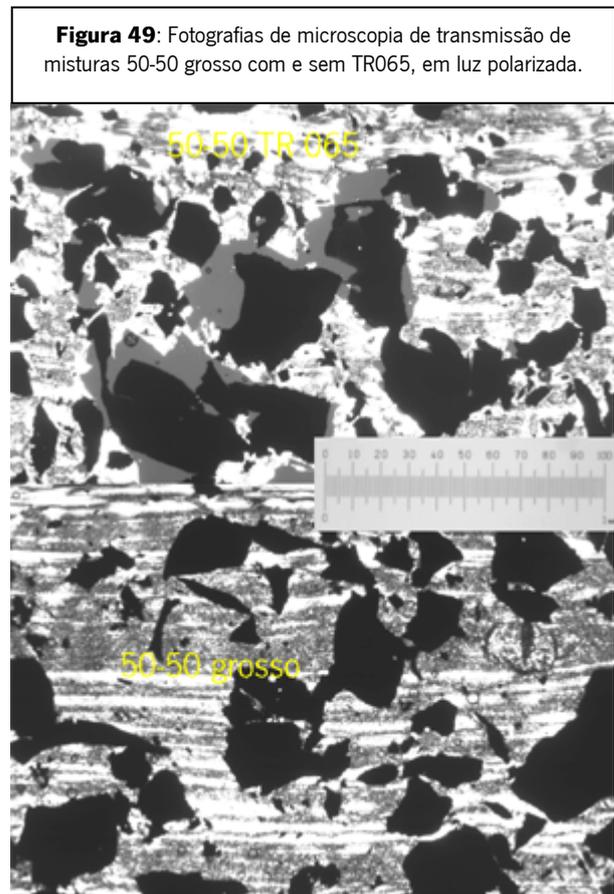
como é possível distinguir alguns espaços vazios que aparecem em negro, enquanto estes mesmos espaços se apresentam claros na fotografia de campo claro. A matriz cristalina do PP aparece cinzenta. Em qualquer das imagens as partículas de GTR são negras e completamente opacas.



A informação recolhida nestas fotografias é pobre e não permitiu estabelecer relações com os valores observados nos ensaios mecânicos.

Curiosa resulta a observação da Figura 49; nesta é comparada a fotografia obtida da mistura 50-50 RECIPNEU grosso com e sem o aditivo TR065. Pretendia-se com este aditivo melhorar a incorporação e

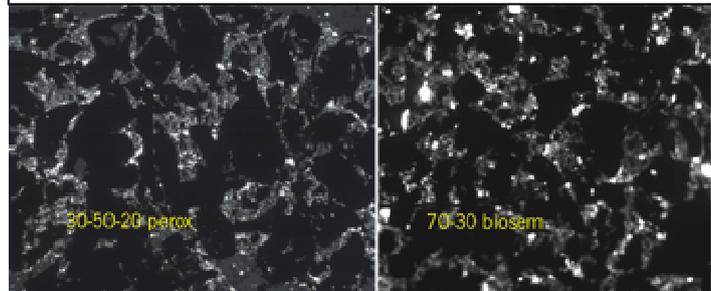
compatibilidade do GTR no PP, no entanto verifica-se que muitas das partículas de GTR estão separadas da matriz por um espaço, manchas cinzentas junto às partículas negras de GTR. No entanto esta separação não encontra reflexo quer nas curvas de tracção, e consequentemente nos valores de cedência e deformação, quer na dureza. Esta constatação reforça a ideia de que só a matriz de PP foi solicitada durante os ensaios de tracção e que, apesar da boa dispersão e solidariedade na interface GTR/PP verificada pelas fotografias SEM, as partículas de GTR não são chamadas a contribuir para o esforço de resistência quando o material é solicitado. Os esforços que, nas temperaturas de serviço são suportados pela interface são muito inferiores aos esforços suportados pelo PP. Ainda que à temperatura a que a partícula foi fracturada a interface possa ter uma resistência semelhante à dos materiais componentes, GTR e PP.



As fotografias obtidas para as misturas 30-50-20 RECIPNEU e 70-30 BioSafe são de muito difícil observação já que o espaço disponível para a transmissão de luz não permite a produção de imagens de qualidade, ver Figura 50. As únicas diferenças observáveis são as relativas à distribuição das dimensões das partículas que no caso do 30-50-20 da RECIPNEU parecem estar distribuídas em dois grupos enquanto que

na mistura 70-30, da BioSafe parecem ter uma distribuição contínua de tamanhos, desde o muito pequeno até aos tamanhos maiores, como seria de esperar dada a especificação dos materiais utilizados.

Figura 50: Fotografias em luz polarizada de secções das misturas 30-50-20 RECIPNEU perox e 70-30 BioSafe.





8 Análise crítica

8.1 O Sistema de Gestão

8.1.1 Diminuição dos impactos ambientais

Dado que os principais impactos ambientais durante o Ciclo de Vida dos pneus estão na fase de uso, a possibilidade de Portugal ter uma acção pró-activa significativa na redução desses impactos é muito reduzida. As únicas unidades de produção de pneus existentes à data, em Portugal, são a CNB – Camac, e a Continental Mabor, ambas no Vale do Ave. A CNB – Camac luta com dificuldades tecnológicas e financeiras pelo que a sua capacidade de inovação é actualmente muito reduzida, tem tecnologia significativamente desactualizada. A Continental Mabor pertence ao grupo Continental, um grupo com uma notável capacidade inovativa e de investimento, mas sendo já política do grupo a melhoria do comportamento ambiental dos seus produtos, essencialmente devido à pressão dos grandes mercados onde opera, de pouco influirá qualquer acção, do Estado português, com vista a um melhor desempenho do produto na fase de uso.

Para qualquer das unidades, a pressão e os eventuais apoios a conceder pelo estado Português, serão mais profícuos se orientados para a diminuição dos impactos na fase de produção e nas fases da recolha e valorização do resíduo, do que se forem encaminhados para estudo da melhoria da performance do produto. Estes incentivos e pressões poderão ter efeitos notáveis na qualidade do ambiente nacional e local e na saúde e qualidade de vida dos trabalhadores directamente envolvidos, embora na perspectiva do Ciclo de Vida do pneu sejam pouco significativos uma vez que só poderão melhorar uma contribuição que de si é relativamente baixa.

Relativamente à fase de uso é sabido que os impactos têm duas origens essenciais: o próprio produto e o comportamento do utilizador. Aqui o Estado e as associações podem promover campanhas de sensibilização dos consumidores para a boa utilização do pneu, afim de influenciarem positivamente o utilizador. Os comportamentos do condutor necessários ao diminuir dos impactos do pneu são os mesmos que são necessários à condução com segurança: pneus com a pressão correcta; evitar as travagens bruscas e a condução temerária. Dada a sinergia de interesses, faz todo o sentido que as acções tendentes a aumentar a segurança nas estradas possam ser concomitantemente utilizadas para promover a melhor utilização de pneus e vice-versa.



Nesta actuação conjunta devem estar sintonizadas entidades como as forças policiais, a Prevenção Rodoviária Portuguesa, a VALORPNEU, as escolas de condução e outras que de alguma forma intervenham na segurança rodoviária e no Ciclo de Vida do pneu.

8.1.2 Pneus Verdes

A procura de soluções de melhor comportamento ambiental tem levado os fabricantes a desenvolver pneus com teores mais elevados de sílica, em detrimento da utilização de negro de fumo. Esta solução tem demonstrado melhorias ao nível da resistência ao rolamento, com conseqüente melhoria da performance ambiental na fase de uso. Esta solução contribui ainda para uma diminuição no consumo de petróleo, dado diminuir a necessidade de produção do próprio negro de fumo que é produzido a partir da queima de combustíveis fósseis.

No entanto, esta substituição pode ter conseqüências negativas no potencial de valorização energética do resíduo, pois diminui o valor energético da borracha e aumenta o teor de cinzas. A poupança de algum petróleo na produção do negro de fumo pode levar ao inviabilizar da valorização de uma grande quantidade de borrachas (hidrocarbonetos) o que leva à necessidade de consumir mais carvão, ou mesmo petróleo. Outro efeito negativo é o aumento do consumo de água necessário ao Ciclo de Vida dos pneus com maior teor de sílica [28].

8.1.3 Peso ou unidades (recauchutagem)

A legislação portuguesa refere-se a pneus não especificando se os objectivos devem ser calculados em massa ou em unidades. A prática seguida pela VALORPNEU é a de considerar os cálculos em massa, tal como em geral as suas congéneres Europeias e outras entidades do espaço Europeu. Contudo este critério pode levar a distorções nos interesses e objectivos fixados.

Dada a sua forma oca, os efeitos no ambiente, se abandonados, de um pneu pesado ou de um pneu ligeiro são praticamente iguais. Não é de esperar que um pneu pesado contribua mais para a produção de mosquitos que um pneu ligeiro, dado que qualquer um deles contribui com “um sítio” para postura. Também se pode considerar que a quantidade de animais, roedores ou répteis, que pode nidificar num pneu é a mesma independentemente do tamanho do pneu. A perturbação causada quando soterrados também não deverá ser significativamente diferente.



No entanto, a diferença entre contabilização em massa ou em unidades, faz-se notar mais nos rácios de recauchutagem, pois, proporcionalmente, quase só se recauchutam pneus pesados e estes têm um grande contributo, quando considerados em termos mássicos, mas um contributo muito mais reduzido se considerados enquanto unidades.

A fixação de objectivos genéricos em massa pode levar ao abandono dos pneus de menores dimensões dada a sua menor contribuição para os objectivos actualmente fixados e o seu maior custo de recolha por unidade de massa.

Tabela 12: Quantidades de pneus recauchutados exportados em 2005, no âmbito do sistema integrado SGPU: Informação gentilmente cedida por VALORPNEU, 2006-03-30.

Categoria	Quantidade		Massa	
	Unidades	% Do total	kg	% do total
T Pass. / Turismo	53 227	36,9%	352 363	12,3%
4x4 4x4 on /off road	41 152	28,5%	570 367	19,9%
C Comerciais	18 663	12,9%	213 691	7,5%
P Pesados	27 878	19,3%	1 468 334	51,3%
A1 Agrícolas (diversos)	921	0,6%	11 540	0,4%
A2 Agrícolas (rodas motoras)	1 439	1,0%	93 132	3,3%
E1 Industriais (8" a 15")	81	0,1%	1 843	0,1%
E2 Maciços	56	0,0%	1 972	0,1%
G1 Eng. ^a Civil (<12,00- 24")	331	0,2%	17 344	0,6%
G2 Eng. ^a Civil (>=12,00- 24")	526	0,4%	129 054	4,5%
M1 Motos (> 50cc)	1	0,0%	4	0,0%
M2 Motos (até 50cc)	0	0,0%	0	0,0%
F Aeronaves	0	0,0%	0	0,0%
TOTAL	144 275	100%	2 859 644	100%

Como pode ser observado na Tabela 12, a quantidade de pneus pesados, categoria P, expressa em unidades representa menos de 20% do total de pneus recauchutados exportados, mas em massa representa mais de 51%. Já as categorias T, 4x4 e C acumuladas representam cerca de 80% do total de pneus mas menos de 40% da massa total. Esta tabela só representa os pneus recauchutados exportados, mas permite ajuizar da significância da escolha da base de cálculo na qualidade da informação.

Os EUA têm vindo a estudar a utilização de um padrão, o PTE – Passenger Tire Equivalent, ou seja uma unidade de base correspondente a um pneu ligeiro tipo. Esta unidade está actualmente fixada em 22,5 libras [19], ou seja aproximadamente 10,2kg. De acordo com os estudos da RMA, tendo por base alguns recicladores considerados representativos, o peso médio de um pneu, nos EUA, é de 32,8 libras,



aproximadamente 15kg. No entanto, até ao presente, os dados, nos EUA, são apresentados preponderantemente em unidades de pneus. Verifica-se a partir de 2005, a intenção de alterarem a métrica para massa havendo a dificuldade de não ser comparável com relatórios dos exercícios anteriores. A RMA, no seu relatório de 2006, com dados de 2005, apresenta já tabelas com as duas bases: unitária e massa [19,18].

8.1.4 *Objectivos do DL 111/2001 para a Recauchutagem*

O objectivo de qualquer sistema de gestão é primordialmente a redução da criação de resíduos sendo a reutilização uma das principais vias para impedir a acumulação de resíduos a eliminar.

Para o SGPU português veio o DL que obriga à sua criação impor para a recauchutagem um objectivo de 25% do total de pneus usados recolhidos, subindo para 30% a partir de 2007. Este objectivo merece três críticas, a seguir indicadas.

A primeira, é que não há nenhum país que se tenha aproximado desta proporção. Na Europa Portugal é o país com maior percentagem de recauchutados, o país com mais percentagem de encaminhamento para recauchutagem depois de Portugal é a Finlândia, como se pode ver do Anexo 11.4. Países com Sistemas de Gestão bem sucedidos, tais como a Áustria, a Suécia ou mesmo a Alemanha, não se aproximam sequer dos 10% de pneus recauchutados, tendo privilegiado a sua utilização como combustível.

A segunda, é que para que um pneu se possa recauchutar é necessário que seja descartado em condições técnicas óptimas à sua recauchutagem, que seja possível recolhê-lo e encaminhá-lo, que seja economicamente viável a sua recauchutagem e, por último que exista receptividade do mercado para a sua reutilização. Admitindo que são descartados mais de 30% de pneus com características que viabilizem tecnicamente a sua recauchutagem, garantindo a segurança, é necessário assegurar a recolha dos mesmos e a colocação no mercado a um preço que permita aos recauchutadores a sua legítima perspectiva de lucro. Actualmente, em Portugal, a recolha de pneus usados e a sua triagem já é razoavelmente eficiente, o que permite garantir um valor próximo dos 100% de recolha e triagem. Mais difícil se torna garantir a colocação em condições economicamente rentáveis de pneus recauchutados, se a quantidade disponível para venda se tornar muito superior à procura do mercado. Os custos de intervenção no mercado por parte da Entidade Gestora, para garantirem altas taxas de aceitação de pneus recauchutados, tendem a subir e poderão tornar-se desincentivadores. Tais custos levam a que os recursos, aplicados pela Entidade Gestora, façam falta, para acções no âmbito da valorização material e energética.



Acresce que, não sendo possível, actualmente, fazer com que os pneus recauchutados tenham índices de resistência ao rolamento semelhantes aos índices dos pneus novos, os impactos ambientais do conjunto dos pneus em fase de uso são agravados, já que a fase de uso, como referido em 5.2 e 8.1.1, aquando da discussão do ciclo de vida, é a fase de maior impacto.

A terceira crítica é que, para definir um objectivo numérico, é necessário definir inequivocamente a base de cálculo, o que não acontece, nos decretos-lei. A base, para o cálculo dos pneus a recauchutar, não está claramente definida, se deve ser uma base mássica ou base unitária. Outra indefinição é a que resulta da não separação entre os pneus recauchutados usados e os pneus usados (pela primeira vez). Um pneu recauchutado volta ao mercado e, após uso, será devolvido pelo seu detentor aquando da compra de um pneu novo, tendo o vendedor a obrigatoriedade de o aceitar e encaminhar para os Pontos de Recolha. Ou seja, o conjunto de pneus sobre os quais é estabelecido o ponto de cálculo para a recauchutagem inclui os pneus que já foram resíduo, foram recauchutados e voltaram ao circuito. Se em média um pneu for recauchutado duas vezes, o que é possível e até frequente em pneus pesados, teremos em cada momento que 9% dos pneus não podem ser recauchutados de novo porque já foram sujeitos a 2 recauchutagens, 21% já foram sujeitos a 1 recauchutagem e 70% são pneus que nunca foram recauchutados. Ou seja, na melhor das hipóteses o objectivo é de 33% dos pneus recicláveis, pois 9% não são passíveis de ser novamente recauchutados embora participem do fluxo de pneus usados gerados.

Acresce que com o aumento do poder de compra das populações, desejável e previsível, a opção do cliente por um pneu recauchutado será menor, dados os factores psicológicos inerentes à compra do pneu de substituição e que se prendem mais com factores de segurança ou de status e menos com o factor preço.

Uma forma de aumentar significativamente o mercado de pneus recauchutados seria forçar as linhas de montagem de veículos novos a utilizar pneus recauchutados, o que é de difícil implementação dada a falta de regularidade imprescindível. Uma tal imposição só poderá ser assumida por países de origem dos grupos fabricantes, ou países que representem mercados significativos para os construtores de automóveis.

8.1.5 *Ecovalor*

A palavra *ecovalor* designa uma contribuição obrigatória, ou taxa, que deve ser paga pela utilização de um serviço ou bem e que se destina a contribuir para custear a recuperação dos impactos sobre o ambiente causados pelo bem ou serviço ou pela sua utilização. Como, por exemplo, as contribuições financeiras para suportar o Sistema de Gestão de um fluxo de resíduos.



Em Portugal, e após pesquisa na base de dados SIDDAMB, conclui-se que, do ponto de vista legal a palavra Ecovalor foi criada no preâmbulo do Decreto-Lei 43/2004, não se encontrando outras referências legais a este termo.

O Decreto-Lei 111/2001 veio obrigar os produtores à criação do Sistema de Gestão Ambiental de Pneus. Nos termos deste diploma:

- A recolha tem de ser “feita sem qualquer encargo para o utilizador final”, art. 9º;
- O produtor... “é responsável pela recolha, transporte e destino final adequado dos pneus usados”, nº 1 do art. 6º
- A responsabilidade do produtor é obrigatoriamente “transferida para uma entidade gestora”, nº 1 do art. 6º
- A transferência de responsabilidade para a entidade gestora é feita através de contrato escrito, o qual contém obrigatoriamente “as contrapartidas financeiras devidas à entidade”, alínea 6ª d) do art. 7º.

No DL 43/2004, embora se mantenha a afirmação que não pode haver custos de recolha para o utilizador final, do art. 9º, infere-se que as contrapartidas financeiras devidas à entidade terão de ser suportadas pelo utilizador na compra do pneu novo e é no seu preâmbulo que se designa esta contrapartida de “ecovalor”. Esta contrapartida, a favor da entidade gestora, passa a ser obrigatoriamente discriminada num “item”, na factura de compra (art. 9º corrigido), embora não seja dito se este valor é somado ao custo do pneu ou se só é incluído, na factura, a título informativo, para o utilizador final. O DL 43/2004 refere ainda que os distribuidores não podem recusar a recepção, dos pneus usados devolvidos, e têm de os encaminhar para recauchutagem ou para os Pontos de Recolha. Ou seja os custos de recolha, transporte e destino final não são suportados pelos produtores, mas sim pelos consumidores e pelos distribuidores.

Na prática o utilizador que pretenda descartar um pneu usado tem de adquirir um novo e pagar à entidade gestora as operações necessárias à correcta disposição final do pneu usado.

Grande parte do esforço de gestão do resíduo é suportado pelo distribuidor que tem de:

- Recolher, do utilizador final, a taxa;
- Entregar ao produtor a taxa recolhida;



- Suportar os custos do processamento contabilístico dessa taxa, custos, estes, que não são negligenciáveis e que envolvem frequentemente alteração de sistemas informáticos e de processamento de facturas, além da formação do pessoal;
- Aceitar e armazenar convenientemente o pneu rejeitado;
- Decidir se o encaminha para recauchutagem ou se segue para Ponto de Recolha;
- Assegurar a entrega do pneu ao Ponto de Recolha;
- Preencher as guias para a entrega dos resíduos;

Sendo reconhecidas por muitos autores as vantagens para o ambiente da utilização das ecotaxas ou ecovalores como forma de persuadir os consumidores para as políticas de ambiente e de resíduos, não foi essa a intenção inicial dos legisladores portugueses ao considerarem que os custos do Sistema de Gestão deveriam ser da responsabilidade do produtor e não do consumidor final.

No entanto, a revisão, feita pelo DL 43/2004, veio consagrar uma profunda alteração nessa perspectiva e veio transferir a responsabilidade para o utilizador do bem deixando o produtor livre das obrigações financeiras de suporte do Sistema.

8.1.6 Responsabilidade do produtor

A opção por obrigar o produtor a delegar a responsabilidade do Sistema de Gestão numa Entidade Gestora tem o efeito de induzir no produtor a sensação que após a venda do pneu cessa a sua responsabilidade desde que faça prova da transferência dessa obrigação. A inclusão, no Decreto-Lei 43/2004, da obrigação de ser o distribuidor a fazer o transporte e entrega dos pneus usados que lhe foram devolvidos e que foi obrigado a aceitar e, ainda, a inclusão do ecovalor na factura, vieram reforçar essa sensação.

Ao distribuidor deveria ser facultada a possibilidade de devolver ao produtor os pneus que aceitou do cliente final. Esta obrigação para o fabricante levaria à optimização dos circuitos de recolha reduzindo os impactos desta fase do Ciclo de Vida do Pneu. Os produtores seriam forçados a optimizar os circuitos de distribuição, por simples razoabilidade económica, reduzindo o número de viagens necessárias e tornando mais eficiente a centralização dos resíduos.



8.1.7 *Mais pneus novos do que usados?*

No preâmbulo do DL 43/2004 justifica-se a necessidade de alterar a base de cálculo para os objectivos da gestão com base no diferencial entre o ano de entrada em serviço de um dado pneu e a data do seu abate. Assim, diz-se “Considerando que o mercado nacional de pneus novos tem apresentado, nos últimos anos, um crescimento acentuado e, por outro lado, que o período de vida útil de um pneu é normalmente de quatro anos, verifica-se que o número de pneus usados gerados é bastante inferior, na ordem dos 30%, ao número de pneus novos que são colocados no mercado no mesmo ano.”

As tabelas dos Anexos 11.1, fornecidas pela VALORPNEU, apresentam sistematicamente valores inferiores, em cerca de 10%, para pneus novos, quando comparados com os pneus usados gerados. Também demonstram uma tendência de subida quer do número de pneus novos, há uma ligeira inflexão de cerca de 1% do exercício de 2004 para o de 2005, quer do de pneus usados.

Parece acertada a decisão de considerar o fluxo de pneus usados gerados como base de cálculo para a gestão do sistema, o que se estranha é a afirmação do preâmbulo que é contradita pelos valores apresentados.

Uma dúvida que se levanta é da qualidade e fiabilidade da informação. Notamos as alterações actualmente introduzidas pelos DL 178/2006 de 2006-09-05, já apresentadas em 3.1, tendentes a melhorar os circuitos de recolha, análise e disponibilização da informação respeitante aos resíduos e os comentários da OCDE relativamente à informação sobre resíduos [21]. Dado que a contribuição financeira, devida pelos produtores, é calculada com base nos pneus novos introduzidos no mercado e as contrapartidas, a entregar aos agentes envolvidos nas acções necessárias à disposição final dos pneus usados, são calculadas com base em documentos distintos, é natural que exista alguma discrepância de valores. Não deixa de ser de notar que essa discrepância parece favorecer as contrapartidas em detrimento das contribuições.

Se as entradas de pneus no mercado forem calculadas em peso, então é possível que as entradas no SGPU de pneus usados sejam inferiores em 10%, dado que o pneu usado tem um desgaste de 10% durante a sua utilização. De acordo com este critério então a diferença verificada nos exercícios de 2003 a 2005 é agravada em 10%.

Outra dúvida relativamente ao diferencial apresentado de 30% é a sua razoabilidade. No mercado português entram pneus essencialmente por duas fontes: pneus novos para o mercado de substituição e pneus que equipam veículos novos. No SGPU entram pneus usados essencialmente de duas origens: pneus usados descartados aquando da substituição e pneus usados retirados a VFVs.



Não é de esperar que, num mesmo ano exista um diferencial entre pneus novos para o mercado de substituição e pneus usados descartados aquando da substituição, dada a lógica económica do mercado estes dois números devem ser próximos, com pequenas variações inter anuais que se compensam. Não parece haver necessidade de aumento dos stocks de pneus em valores muito significativos, para um mercado que cada vez mais trabalha sem stocks.

Têm-se verificado nos anos mais recentes, em especial nos últimos anos da década de 90, um aumento significativo no parque automóvel português, bem como um aumento no parque de máquinas e de veículos pesados. Este aumento tem sido efectivamente um aumento no número de veículos com pneus em circulação e não foi compensado por abate de VFV. No entanto a contribuição em pneus novos, com origem em veículos novos em períodos de crescimento acentuado, para o mercado não será de 30% como afirmado no DL, mas terá um acréscimo significativamente inferior.

8.1.8 VFV, incorporação, artº6º do DL196/2003 e contra-ordenações do artº24º

No DL 196/2003, relativo à criação e implementação do Sistema de Gestão de Veículos em Fim de Vida, no artigo 6º, que trata da Prevenção na criação de resíduos e sua valorização, impõe-se aos fabricantes de veículos, entre outras acções, que:

- “Nas fases de concepção e de produção de novos veículos, tomar em consideração a necessidade de desmantelamento, reutilização e valorização, especialmente a reciclagem”, alínea 1b);
- Integrem “...progressivamente, uma quantidade crescente de materiais reciclados nos veículos, seus componentes ou outros produtos, com vista ao desenvolvimento do mercado de materiais reciclados”, alínea 1c).

No seu artigo 24º, alínea 1b), considera contra-ordenação punível com coima o não cumprimento destas obrigações, entre outras.

Estas alíneas são demasiado vagas nos seus objectivos para que se possam sujeitar a coimas os seus incumprimentos. Acresce que a eficácia é reduzida dada a quase inexistência de indústria automóvel em Portugal, sendo que a que existe está inserida em grupos multinacionais de grandes dimensões não sendo susceptível de alterar o desenvolvimento dos seus novos produtos por exigências de um mercado de pequenas dimensões. As necessidades de preservar a confidencialidade dos seus métodos e produtos fazem



com que não sejam facilmente passíveis de controlo, por parte das autoridades portuguesas, as suas actividades de desenvolvimento e concepção.

Da mesma forma, a imposição da obrigatoriedade de incorporar progressivamente mais reciclados e a pretensão de sancionamento pelo incumprimento desta obrigação é exagerada, dado que o desenvolvimento dos produtos não é determinado pelo mercado português.

Tal como já referido para o desenvolvimento dos pneus, o esforço dos organismos e autoridades portuguesas deverá ser mais orientado para o processo produtivo das unidades presentes em Portugal e não tanto para os produtos fabricados.

A própria Directiva Europeia, que serviu de base a este DL, aconselha os governos a tomar medidas que promovam estes desígnios por via da subvenção e do apoio e não pela via repressiva, conforme referido em 3.5.

8.1.9 Recolha de pneus abandonados

Existe um significativo passivo de pneus abandonados na natureza, em ribeiros, minas e bosques. O abandono de pneus é proibido, bem como qualquer forma de poluição.

O DL 111/2001 diz, no seu art. 15º, que “as entidades que à data da entrada em vigor do presente diploma detenham existências de pneus usados terão ... de comunicar ao Instituto de Resíduos a sua existência”, alínea 1. E que “são obrigadas ... a enviar os referidos pneus usados para unidades devidamente autorizadas”, alínea 2.

Mas para pneus abandonados no ambiente, normalmente ocorre o seguinte:

- Não é possível identificar o responsável pelo abandono;
 - Se é possível identificar o responsável, pode não ser possível fazê-lo assumir as suas responsabilidades;
 - Ainda que seja possível fazê-lo assumir as suas responsabilidades os procedimentos judiciais são morosos;
- À data de entrada em vigor do Diploma já existiam muitos pneus abandonados;
- Nestes casos, não é admissível considerar o proprietário do espaço, onde ocorreu o abandono, o “detentor” dos pneus. Frequentemente o espaço-ambiente lesado é propriedade do Estado;



- Em cada conjunto de pneus abandonadas encontram-se, normalmente, marcas de vários fabricantes, pelo que responsabilizar o produtor também é complexo.

Nestas situações deveria ser a VALORPNEU a assumir a recolha e limpeza do espaço afectado. Poderia, após a recolha e contagem do pneus, imputar os custos, directamente, aos produtores na proporção dos pneus recolhidos, quando possível.

O processo de limpeza deveria poder ser accionado a pedido de qualquer indivíduo, detentor do espaço lesado ou não e independentemente de se assacarem as responsabilidades legais ao poluidor.



8.2 O aproveitamento industrial de borracha reciclada de pneus usados

8.2.1 Investigação em curso sobre GTR

O GTR enquanto recurso de baixo custo, tem motivado muita investigação dispersa; as suas utilizações actualmente conhecidas são já muitas mas insuficientes para as quantidades que brevemente estarão disponíveis nos mercados devido à importância que os governos e opinião pública estão a dar à reciclagem dos pneus usados em detrimento de outras utilizações, como por exemplo a valorização energética.

A possibilidade de pneus usados serem, de alguma forma, utilizados no fabrico de pneus novos parece limitada à recauchutagem. A incorporação de GTR em compostos de pneus é limitada e, aparentemente continuará a sê-lo. A desvulcanização, não permite obter os componentes originais e os regenerados actualmente conseguidos, apesar de revulcanizáveis, não têm características que permitam o seu uso em grandes proporções em substituição dos elastómeros virgens como a NR, SBR, IR, ou BR, além de que o custo de desvulcanização é elevado. Aparentemente os regenerados têm melhor aceitação mas, ainda assim, representam uma pequena proporção.

A utilização em produtos como substituto económico, dos actuais TPE parece ser uma boa via para o aumento do consumo dos GTR. Actualmente os mercados dos TPE e suas variantes, estão com um crescimento acentuado mas no entanto as utilizações actuais representam um mercado pequeno comparativamente ao mercado de borrachas ou termoplásticos. Está a ser feito um grande esforço de investigação na obtenção de TPE económicos e com melhor desempenho. Grande parte da investigação que está a ser realizada parece ter por centro os trabalhos da Universidade Tecnológica de Chemnitz e de autores como Sengupta e Wiessner.

No actual estado de conhecimento sobre a compatibilização dos GTR com poliolefinas parece ser mais interessante procurar utilizações inovadoras para as misturas e ligas que são produzidas, e que atingem já boas performances mecânicas, do que tentar melhorar as propriedades das ligas e misturas actuais para serem utilizadas como substitutos em utilizações dominadas por outros produtos com posição bem estabelecida nos mercados. A investigação deverá incidir mais sobre o processamento e utilização com uma forte componente de inovação nas utilizações.



8.2.2 *Dos ensaios realizados no presente trabalho*

Dos trabalhos realizados verifica-se que, com uma extrusora misturadora de duplo fuso, é possível a mistura eficiente de misturas de GTR e PP. Mais se verifica que é possível melhorar ligeiramente a qualidade da mistura por adição de peróxido. Fica a ideia que poderia ser muito melhorada otimizando o peróxido e os momentos de introdução dos vários ingredientes: GTR, PP e peróxido.

Verifica-se que os custos de produção por este processo são reduzidos e que pode ser atingida uma excelente uniformidade do produto. É possível produzir com uniformidade, em contínuo, perfis grossos por extrusão, directamente da misturação, ou alimentar em contínuo uma calandra para a produção de filme espesso, ou para revestimento de outras superfícies ou filmes.

Verificou-se que a utilização de granulometrias mais finas permite melhor processabilidade. Não foi suficientemente estudada a possibilidade de jogar com diferentes granulometrias para melhorar a performance e a processabilidade.

8.2.3 *Investigação sobre trituração criogénica conjunta e molhabilidade do PP.*

Justifica-se o estudo prático da possibilidade de se proceder à trituração criogénica conjunta de pneus e PP. Processo este que parece não ser de difícil implementação e que pode ser uma vantagem económica na produção de TPEs com base em GTR. Aparentemente pode introduzir, também, uma melhoria na qualidade da dispersão.

São pertinentes mais estudos sobre como ultrapassar os limites de Taylor [57], sem necessidade de recurso a equipamentos com capacidade para induzir elevadas tensões de corte tais como misturadores internos. Esta perspectiva salienta a relevância do tamanho de gota do PP, para a possibilidade de haver reacção na interface. A diminuição do esforço a que a mistura é sujeita, permite evitar degradação na partícula de GTR, otimizando o aproveitamento das suas propriedades originais.

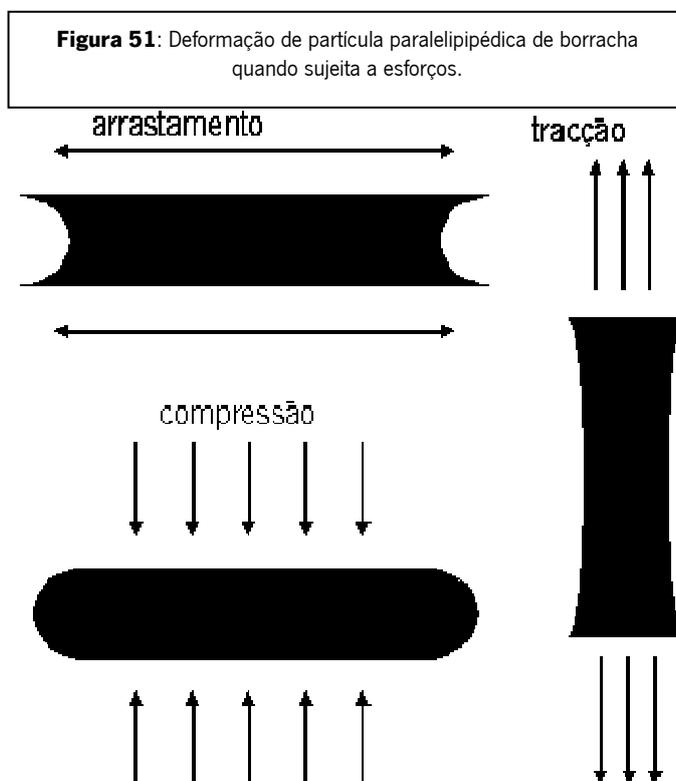
8.2.4 *O que o autor gostaria de ter tido a oportunidade de investigar*

Quando se chega ao final de trabalho de investigação fica a sensação de que se deveria estar a iniciar o trabalho: muita da informação relevante para o trabalho só é encontrada quase no final e fica por explorar convenientemente.

Além dos pontos referidos em 8.2.3, deveria poder ter sido mais aprofundada a investigação teórica sobre os mecanismos de compatibilização propostos por Wiessner cruzados com os estudos desenvolvidos por Sengers para a reologia dos TPV, quer para a performance em serviço quer para a processabilidade destes materiais. É difícil tratar teoricamente partículas com uma distribuição de formas e superfícies tão dispare como são os grânulos de borracha em estudo. Mas é de acreditar que a cedência da matriz ocorre essencialmente junto aos vértices das partículas. A modelação computacional por elementos finitos seria de grande ajuda na investigação da forma como as reacções aos esforços, ver Figura 51, contribuem para a cedência da matriz. Bem como da proporção máxima de GTR na mistura ou liga, para diferentes distribuições de tamanhos de partículas que permitam um enchimento de espaços com um mínimo de PP sem perda de resistência à cedência.

Do ponto de vista prático e com o mesmo equipamento utilizado para o actual trabalho é possível e desejável o estudo da influência de outros peróxidos orgânicos, em especial do DCP, utilizado por vários investigadores. E o estudo da optimização da misturação por adição dos materiais em pontos diferentes da extrusora, como por exemplo, injectar o peróxido directamente na zona de misturação ou alimentar o GTR com o peróxido no início da zona de misturação após a fusão do PP.

É também aconselhável proceder a mais ensaios de caracterização dos materiais obtidos, nomeadamente abrasão, envelhecimento, fadiga.





9 Conclusões

A Gestão de Pneus em Portugal está ao nível do que de melhor se faz na Europa e no Mundo.

A preparação para o cumprimento da Directiva 1999/31/CE que proíbe a deposição de pneus em aterros, foi atempadamente concluída e a garantia do sucesso da implementação é muito dependente da qualidade da informação processada.

O Decreto-Lei 111/2001 obrigava os produtores à criação e implementação do Sistema de Gestão de Pneus Usados – SGPU. O Decreto-Lei 43/2004 veio introduzir alterações que desvirtuam o objectivo inicial de fazer recair sobre os produtores o ónus de manutenção do Sistema.

A qualidade da informação recolhida precisa ser melhorada. Os valores publicados pela Entidade Gestora contradizem os pressupostos que servem de justificativo para a alteração da base de cálculo do SGPU. Os valores publicados evidenciam um número de pneus usados gerados maior do que de pneus novos introduzidos no mercado, embora a alteração da base de cálculo indicada no preâmbulo do DL 43/2004 indicasse que, quando o mercado cresce, o número de pneus usados gerados é muito inferior ao de pneus novos introduzidos.

É aconselhável a clarificação do “estatuto” dos pneus recauchutados no sistema. O esforço para aumentar as actuais taxas de recauchutagem terá necessidade de absorver recursos que são fundamentais para acções que devem ser prioritárias:

- Agilidade e fiabilidade de mercados de resíduos;
- Recolha mais eficiente;
- Novas aplicações dos reciclados;
- Estudo de formas de recolher e reutilizar os reciclados entretanto comercializados e dispersos que, num prazo não muito longo, se tornarão eles próprios um problema ambiental;
- Valorização energética mais segura e eficiente.

É conveniente a melhor definição das bases de cálculo dos objectivos, por exemplo diferenciando os objectivos por classe de pneu.

Em Portugal optou-se por obrigar o produtor a transferir a responsabilidade integral da Gestão do Sistema para uma Entidade Gestora. Tal leva a que após a venda do pneu o produtor se desvincule do



processo. Actualmente o Sistema é financiado por taxas directas ao consumidor aquando da compra do pneu de substituição e pelo esforço dos distribuidores em fazer o correcto encaminhamento do resíduo.

A capacidade de intervenção do Estado Português nas fases de desenvolvimento do produto é muito reduzida no tocante ao desenvolvimento de pneus ou de veículos. Acções que configurem ou que possam ser entendidas como uma limitação à actividade de empresas a operar no território nacional serão contraproducentes e levarão a deslocalização dessas mesmas unidades para outros espaços menos regulamentados ou mais produtivos. No entanto o Estado português poderá apoiar o desenvolvimento de produtos destinados a serem incorporados em veículos que contenham cargas significativas de reciclados, promovendo mercados para os reciclados e motivando o desenvolvimento e solidez das recicladoras portuguesas. Poderá ainda promover a incorporação de reciclados premiando por via fiscal, ou mesmo condicionando a comercialização de veículos e de pneus à incorporação comprovada de reciclados e de componentes produzidos com reciclados ou com energia produzida com valorização energética de resíduos. Tais limitações à actividade comercial e às importações teriam justificativo nas directivas europeias, nomeadamente relativas a VFV.

A utilização directa na natureza de reciclados, embora seja considerada inócua, em construção civil, rodovias ou jardinagem, por exemplo, terá de ser cuidadosamente acompanhada porque leva à dispersão dos resíduos tornando cada vez mais difícil de eliminá-los da natureza. Devem ser preferidas utilizações que não retirem os reciclados dos circuitos de recolha de resíduos sólidos urbanos ou industriais.

A opção pela valorização energética não deverá ser desprezada. Merece atenção dada a dependência energética do país. A utilização de pneus como combustível leva a poupanças na importação de combustíveis fósseis, em especial de carvão.

A utilização de GTR na produção contínua de misturas com termoplásticos, sejam quimicamente compatibilizados ou não, é possível. É necessário encontrar novas utilizações que representem mercados para grandes quantidades que possam ser novos destinos de quantidades importantes de reciclados.

É possível, por exemplo, produzir de forma económica:

- Perfis extrudidos que melhorem a segurança rodoviária revestindo rails ou suportes de rails;
- Telas de revestimento para edifícios que possam ser utilizados para melhorar isolamento térmico e acústico ou melhorar características de aproveitamento passivo de energia solar.

Portugal tem capacidade de produção de GTR de qualidade, um SGPU organizado e funcional e capacidade intelectual de investigação ao nível do melhor que existe nos países mais desenvolvidos. Por isso



é oportuno investir em investigação de produtos e na sua produção para abastecer o mercado europeu que é muito receptivo a mercadorias que representem uma abordagem amiga do ambiente.



10 Referências documentais

10.1 Livros e revistas impressas

1. Shulman (V. L.), *Tyre Recycling*, ETRA, RAPRA Technology Ltd, Shropshire UK (2004), p134, ISSN 0889-3144;
2. Crawford (R.J.), "*Plastics Engineering, 3ªEd*", Butterworth – Heinemann, Elsevier Science, Oxford (2002);
3. van der Vegt (A.K.), *From Polymer to Plastics*, Delft University Press, Delft, Holanda, (2002);
4. Biron (M.), *The decisive role of crosslinking additives in thermoplastic vulcanizates (TPVs)*, *Polymers Additives & Colors*, 2006-11-14 ;
5. Machado (AV), van Duin (M), *Dynamic Vulcanization of EPDM/PE-based Thermoplastic vulcanizates studied along the extruder axis*, *Polymer* 2005; 46:6575;
6. Ucar (S.), et al., *Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis*, *Fuel* 84 (2005): pp1884-1892;
7. Scaffaro (R.) et al, *Formulation, characterization and optimization of the processing condition of blends of recycled polyethylene and ground tyre rubber: Mechanical and rheological analysis*, *Polymer Degradation and Stability* 90 (2005): 281-287;
8. Grigoryeva (O.P.) et al., *Thermoplastic elastomers based on recycled high-density polyethylene, ethylene-propylene-diene monomer rubber, and ground tire rubber*, Wiley Interscience, *Journal of Applied Polymer Science* 95 (2005): 659-671;
9. Sonnier (R.), et al., *Compatibilisation of Polyethylene Tyre Rubber Blends by γ Irradiation*, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006), pp2375-2379, Elsevier Direct;
10. Lievana (E.J.), *Recycling of Ground Tyre Rubber and Polyolefin Wastes by Producing Thermoplastic Elastomers*, Tese de Doutoramento apresentada na Universidade Técnica de Kaiserslautern em 2005-03-22;
11. Scholz (H.), et al., *Reprocessable Recycling TPES From Rubber Powder: Mechanical Properties and Applications of Shore A Types*, *Rapra Conference proceedings, TPE 2005*, Berlim Alemanha, 14-16 de Setembro de 2005;



- 12.** Zimniak (J.), et al., *Morphology of Rubber Powder (RP) and Mechanical Properties of Polypropylene (PP) – Rubber Powder (RP) – Composites*, Polymer Processing Society, PPS21, Proceedings, Polymer Blends & Composites, P9.37, Junho 2005;
- 13.** Wiessner (S.), et al., *Effects of interface-reactions in compatibilized Rubber Powder-Polypropylene – TPEs*, Polymer Processing Society, PPS21, Proceedings, SL4-5, Junho 2005;
- 14.** Khan (M.S.), et al., *Properties of reactive polypropylene – rubber powder elastomers*, Polymer Processing Society, PPS21, Proceedings, P4.5, Junho 2005;
- 15.** Kim (J.K.) et al., *New Technology of Crumb Rubber Compounding for Recycling of Waste Tires*, John Wiley and Sons, Inc, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 78, 1573-1577 (2000);
- 16.** Martins (S.H.R.), *Incorporação de borracha de pneus reciclados em betões. Relatório de projecto individual da licenciatura em Engenharia Civil*, Escola de Engenharia da Universidade do Minho, Guimarães, Portugal (2004);
- 17.** Simões (J.B.D.), *Betão reforçado com fibras de aço provenientes de pneus. Relatório de projecto individual da licenciatura em Engenharia Civil*, Escola de Engenharia da Universidade do Minho, Guimarães (2004);
- 18.** *U.S. Scrap Tire Markets, 2003 Edition*, RMA - Rubber Manufacturers Association, Washington DC, EUA, Julho 2004;
- 19.** *U.S. Scrap Tire Markets, 2005 Edition*, RMA - Rubber Manufacturers Association, Washington DC, EUA, Novembro 2006;
- 20.** Ely (R.), *Sticking to the Road*, Freight Transport Review, Spring 2004, pp31-34, Public Service Review;
- 21.** Johnstone (N.), de Tilly (S.), *Improving Recycling Markets*, Working Group on Waste Prevention and Recycling, Environment Directorate, Environment Policy Committee, Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE), 2005-09-26;
- 22.** *End of life tyres, A Valuable resource with a wealth f potential, 2006 Report*, European Tyre and Rubber Manufacturers Association (ETRMA - BLIC), Bruxelas, 2006;
- 23.** Ferrer (G.), *The economics of Tire Remanufacturing*, Resources, Conservation and Recycling, nº19, pp 221-255, 1997;



- 24.** Canales (C.), *Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España de fabricación de cemento*, Serie Monografías, Ministerio de Medio Ambiente – Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental, 2003, ISBN 84-8320-231-X;
- 25.** Blumenthal (M.), *What Works and what doesn't work in the scrap tire industry*, Resource Recycling, Portland –Oregon, EUA, Outubro 2001;
- 26.** Cimino (M.A.), Zanta (V.M.), *Gerenciamento de Pneumáticos Inservíveis (GPI): Análise Crítica de Ações Institucionais e Tecnologias Para Minimização*, Engenharia Sanitária Ambiental, Rio de Janeiro, Brasil, vol. 10 – n°. 4, Out-Dez 2005, pp. 299-306, ISSN 1413-4152;
- 27.** Michelin, *Respect for the environment*, 2006, França;
- 28.** Kromer (S.) et al., *Life Cycle Assessment, of a Car Tire*, Continental AG, Hannover, Alemanha, 2006-10-03;
- 29.** Bergback (B.) et al., *Urban Metal Flows – A Case Study of Stockholm*, Water, Air, and Soil Pollution: Focus 1: 3-24, Kluwer Academic Publishers, Holanda, 2001;
- 30.** Sorme (L.) et al., *Goods in the Anthroposphere as a Metal Emission Source – A case Study of Stockholm*, Water, Air, and Soil Pollution: Focus 1: 213-227, Kluwer Academic Publishers, Holanda, 2001;
- 31.** Aisien (F. A.) et al., *Potential application of Recycled Rubber in Oil Pollution Control*, Environmental Monitoring and Assessment 85: pp175-190, 2003, Kluwer Academic Publishers. Holanda;
- 32.** Stephensen (E.) et al., *Biomarker responses and Chemical analyses in fish indicate leakage of polycyclic aromatic hydrocarbons and other compounds from car tire rubber*, Environmental Toxicology and Chemistry, Dec 2003, 22 (12), 2926-31;
- 33.** Aleksandrov (B.G.), et al., *Ecological Aspects of Artificial Reef Construction Using Scrap Tires*, Russian Journal of Marine Biology, vol 28, n°2, 2002, pp120-126;
- 34.** Liu (H.S.), Mead (J.L.), Stacer (R.G.), *Environmental Impacts of Recycled Rubber in Light Fill Applications: Summary & Evaluation of Existing Literature*, Technical Report #2, Chelsea Center for Recycling and Economic Development, University of Massachusetts, Chelsea, Massachusetts, EUA Agosto 1998;
- 35.** Moreto (R.) et al., *Caractéristiques et Propriétés techniques des pneumatiques usagés dans le cadre d'utilisations en génia civil*, ALIAPUR, 2006 ;



- 36.** Spielmann (M.), Scholz (R.W.), *Life Cycle Inventories of Transport Services, Background Data for Freight Transport*, International Journal of Life Cycle Assessment, – Int J LCA 10(1) pp85-94, 22 de Outubro, 2004, Ecomed Publishers, Verlagsgruppe;
- 37.** Downs (L.A.), Humphrey (D.N.), Katz (L.E.), Rock (C.A.), *Water Quality Effects of Using Tire Chips below the Groundwater Table*, Department of Civil and Environmental Engineering, University of Maine, Orono, Maine EUA, 26 de Agosto de 1996;
- 38.** Humphrey (D.N.), Katz (L.E.), Blumenthal (M.), *Water Quality Effects of Tire Chips Fills Placed Above the Groundwater Table, Testing Soil Mixed with Waste or Recycled Materials*, ASTM STP 1275, Mark A. Wasemiller, Keith B. Hoddinott, Eds., American Society for Testing and Materials, 1997;
- 39.** *WRAP Tyres Programme – Stakeholder Forum, June 15 2005*, Tyres Report, The Waste & Resources Action Programme, Banbury, Oxon, Reino Unido, Julho 2005;
- 40.** Borja (R.), Sanchez (E.), Martin (A.), Jiménez (A.M.), *Kinetic Behaviour of waste tyre rubber as microorganism support in an anaerobic digester treating cane molasses distillery slops*, Bioprocess and Biosystems Engineering, Springer Berlin / Heidelberg, 16(1), pp 17-23, Dezembro 1996;
- 41.** Aguado (R.), et al., *Kinetics of scrap tyre pyrolysis under fast heating conditions*, Journal of Analytical Applied Pyrolysis, 73, pp 290-298, 2005, Elsevier
- 42.** Tang (L.), Huang (H.), *Thermal Plasma pyrolysis of used tires for carbon black recovery*, Journal of Materials Science, 40, pp 3817-3819 (2005);
- 43.** Cappi (D.M.), *Recuperação Ambiental de Áreas Erodidas como Alternativa de Destino Final de Pneus Inservíveis*, Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Agronomia, Piracaciba, São Paulo, Brasil, Fevereiro de 2004;
- 44.** *Relatório Anual de Actividade, 2005*, Secil – Companhia Geral da Cal e Cimento, S.A., Outão, 2006-02-10;
- 45.** Klingensmith (B.), Standley (P), Ru (L.X.), Ying (Z.), *Fundamental Properties of Activated-Modified Rubber (AMR), a Devulcanized Recycled Rubber Produced from Rubber Scrap and Used Tires*, 2001 Technical Meeting of the American Chemical Society, Rubber Division, Cleveland, Ohio, USA, 16-20 Outubro 2001, 2004;
- 46.** Holst (O.), Stenberg (B.) Christiansson (M.), *Biotechnological possibilities for waste tyre-rubber treatment*, Biodegradation 9: pp301-310, 1998, Kluwer Academic Publishers, Holanda;



- 47.** Christiansson (M.), Stenberg (B.), Wallenberg (L.R.), Holst (O.), *Reduction of surface sulphur upon microbial devulcanization of rubber materials*, Biotechnology Letters, 20 (7), pp637-642, 1998, Chapman & Hall;
- 48.** Bredberg (K.) et al., *Anaerobic desulphurization of ground rubber with the thermophilic archaeon Pyrococcus furiosus – a new method for rubber recycling*, Applied Microbiology Biotechnology, 55: pp43-48, 2001, Springer-Verlag;
- 49.** Kim (J. K.), Park (J.W.), *The Biological and Chemical Desulphurization of Crumb Rubber for the Rubber Compounding*, Journal of Applied Polymer Science, 72, pp 1543-1549 (1999) John Wiley & Sons, Inc.;
- 50.** *Evaluation of Waste Tire Devulcanization Technologies*, CalRecovery, Inc, Integrated Waste Management Board Public Affairs Office, Publications Clearinghouse, Sacramento, Califórnia, EUA, Dezembro 2004;
- 51.** David (M.O.), et al., *Influence of nonrubber constituents on tack of natural rubber. I. At very short times of contact (pendulum test)*, Journal of Applied Polymer Science, vol78, n°9, pp1486-1494, (2000), Wiley, New York, NY, EUA;
- 52.** Kumar (C.S.), Nijasure (A.V.), *Vulcanization of Rubber, How to Alter Molecular Structure and Influence Physical Properties*, Resonance, pp 55-59, April 1997, Bangalore, India;
- 53.** Moreira (A.C.F.), et al., *Morfologia Co-Contínua na Mistura Poliestireno / Copolímero de Etileno – Acetato de Vinil*, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 12, n3, pp 136-146, 2002, ISSN 0104-1428;
- 54.** Chmielewski (A.G.), et al., *Progress in Radiation processing of polymers*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B, 236 (2005), pp 44-54, Elsevier Direct;
- 55.** Sengers (W.G.F.), *Rheological Properties of Olefinic Thermoplastic Elastomer Blends*, Tese de Doutorado apresentada na Universidade Técnica de Delft em 2005-10-10, Projecto 252 do DPI- Dutch Polymer Institute, (2005), ISBN-10: 9090198121, ISBN-13: 9789090198125;
- 56.** Smith (A.P.), et al., *Cryogenic mechanical alloying as an alternative strategy for the Recycling of Tires*, Polymer 42 (2001), pp 4453-4457, Elsevier Sciences;
- 57.** Lebovitz (A.H.), et al., *Sub-micron Dispersed-Phase Particle Size in polymer blends: overcoming the Taylor limit via solid-state shear pulverization*, Polymer 44 (2003), pp 199-206, Elsevier Sciences;
- 58.** Handreck (K.), Black (N.), *Growing Media for Ornamental Plants and Turf*, USSW Press, ISBN 0868407968;



59. Segre (N.C.), *Reutilização de Borracha de Pneus Usados como Adição em Pasta de Cimento*, Campinas, SP (1999), Tese de Doutoramento, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química;
60. Bignozzi (M.C.), Sandrolini (F.), *Tyre Rubber Waste Recycling in Self-compacting Concrete*, Cement and Concrete Research 36 (2006), pp 735-739, Elsevier Direct;
61. Amirkhanian (S.N.), Burati (J.L. Jr.), *Utilization of Waste Tires in Asphaltic Materials*, Report No. FHWA-SC-96-02, Department of Civil Engineering, Clemson University in cooperation with U.S. Department of Transportation, Clemson, EUA, Junho 1996;
62. Colom (X.) et al., *Structural and Mechanical Studies on Modified Reused Tyres Composites*, European Polymer Journal 42 (2006), pp 2369-2378, Elsevier Direct;
63. Formosinho (S.), Cavalheiro (J.), Pio (C.), *Relatório de Actualização dos Processos de Co-incineração de Resíduos em Articulação com os CIRVER*, Dezembro de 2005;

10.2 Documentos legais

64. Decreto-Lei 111/2001 de 6 de Abril, da República Portuguesa, estabelecimento do Sistema de Gestão Integrado de Pneus e Pneus Usados;
65. Decreto-Lei 43/2004 de 2 de Março, da República Portuguesa, introduz alterações ao D.L. 111/2001 de 6 de Abril;
66. Directiva do Conselho 1999/31/CE de 26 de Abril, da Comunidade Europeia, relativamente à deposição de resíduos em aterro;
67. Decreto-Lei 239/97, de 9 de Setembro, Gestão de Resíduos;
68. Decreto-Lei 178/2006, de 5 de Setembro, Gestão de Resíduos;
69. Lei 11/87, de 7 de Abril, Lei de Bases do Ambiente;
70. Portaria 209/2004, Lista Europeia de Resíduos;
71. Directiva 2000/53/CE, de 18 de Setembro, do Parlamento Europeu e do Conselho, Veículos em Fim de Vida;
72. Decreto-Lei 196/2003, de 23 de Agosto, Gestão de Veículos e de Veículos em Fim de Vida;
73. Marina Silva (Ministra de Estado do Ambiente), Humberto Sérgio Costa Lima (Ministro de Estado da Saúde), *Apresentação ao Presidente da República do Brasil do Projecto de Lei que Institui o Sistema de*



Gestão Ambientalmente Sustentável de Pneus – SGASP, EM Interministerial nº37/MMA/MS/2005, Brasília, 10 de Junho de 2005;

- 74.** *Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council, relating to restrictions on the marketing and the use of certain polycyclic aromatic hydrocarbons in extender oils and tyres (twenty-seventh amendment of Council Directive 76/769/EEC*, Comissão das Comunidades Europeias, Bruxelas, 2004-02-13;

10.3 Normas

- 75.** *Standard Test Method for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension, ASTM D412-98a (reapproved 2002)*;
- 76.** *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, ASTM D638-99;
- 77.** *Standard Test Method for Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulation Materials*, ASTM D785-98;
- 78.** *Standard Classification System for Rubber Products in Automotive Applications*, ASTM D2000-03a;
- 79.** *Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness*, ASTM D2240-00;

10.4 Internet

- 80.** Bellis (M.), *History of Tires*, Página do site About, <http://inventors.about.com/library/inventors/bltires.htm>, (2006), consultado em 2006-02-14;
- 81.** Smith (G.), *Robert William Thomson*, <http://www.mearns.org.uk/Stonehaven/thomson.htm>, (2004), consultada em 2006-02-14;
- 82.** Dicionário de Língua Portuguesa Priberam, <http://www.priberam.pt/dlpo/dlpo.aspx>, Lisboa, 2006;
- 83.** *Recycling Tires*, Ohio Department of Natural Resources, Division of Recycling and Litter Prevention, <http://www.dnr.state.oh.us/recycling/awareness/facts/tires/>, (2005), consultada em 2006-02-15;
- 84.** Michelin, The Michelin's Corporate Website, <http://www.michelin.com/corporate>, (2006) consultada em 2006-02-15;
- 85.** Página da VALORPNEU, <http://www.VALORPNEU.pt/apresentacao.htm>, consultada em 2006-02-27;
- 86.** Página da VALORCAR, <http://www.valorcar.pt/>, consultada em 2006-12-20;
- 87.** Página da RECI PNEU, <http://www.recipneu.com>, consultada em 2006-02-27;



- 88.** Página da BioSafe, <http://www.biosafe.pt>, consultada em 2006-02-27;
- 89.** Página da ETRA (European Tyre Recycling Association), <http://www.etra-eu.org>, Paris (2004) consultada em 2006-03-08;
- 90.** Página da Quercus, <http://www.quercus.pt>, consultada em 2006-06-10;
- 91.** Página da ETRMA, <http://www.blic.be>, ou <http://www.etrma.org>, Bruxelas, 2006, consultada em 2006-12-06;
- 92.** Página da EPA (United States Environmental Protection Agency), <http://www.epa.gov/epaoswer/non-hw/muncpl/tires>, Washington DC (2006), consultada em 2006-03-08;
- 93.** Página da RMA (Rubber Manufacturers Association), <http://www.rma.org/>, consultada em 2006-12-20;
- 94.** Página do Instituto de resíduos, <http://www.inresiduos.pt>, Lisboa (2006), consultada em 2006-10-14;
- 95.** Página de ALIAPUR, <http://www.aliapur.fr/modules/movie/scenes/home/>, consultada em 2006-11-06;
- 96.** Página da WRAP – The Waste & Resources Action Programme, <http://www.wrap.org.uk>, consultada em 2006-02-17;
- 97.** Página do Ministério do Ambiente da Coreia do Sul, <http://eng.me.go.kr/docs/index.html>, Seul, 2006, consultada em 2006-11-06;
- 98.** *Tire Recycling Business Summit: Rolling Ahead*, Recycling Today, 2006-09-19, <http://www.recyclingtoday.com/news>, consultada em 2006-09-19;
- 99.** Srinivas (H.), *More than just 3-Rs!*, <http://www.grdc.org/uem/more-3r.html>, 2006, consultada em 2006-11-29;
- 100.** *Des Pneus Usagés Utilisés en Acierie Électrique: un Succès Industriel*, http://www.aliapur.fr/media/files/etudes_documents/acierie_def_fr.pdf, C. Clauzade, Aliapur, 2006, França, consultada em 2006-12-01 ;
- 101.** *Eco-conception: quelques éléments de bon sens pour les pneumatiques*, <http://www.aliapur.fr/modules/movie/scenes/home/index.php?fuseAction=page&rubric=actualites&article=031006>, Aliapur, 2006-10-03, França, consultada em 2006-12-01;
- 102.** Reschener (K.), *Scrap Tire Recycling*, <http://www.entire-engineering.de/en1.htm>, EnTire-Engineering, Berlin, 2006, consultada em 2006-12-01;



- 103.** Notícia, *WTO sets up panel to rule on EU tyre spat with Brazil*, EUBusiness Ltd, 2006-01-20, <http://www.eubusiness.com/archive/Trade/060120152454.u68q6foc>, consultada em 2006-12-12;
- 104.** Hashizume (M.), *Executivo retira próprio projeto do Congresso e pode editar MP*, Agência Carta Maior 2006-01-02, http://agenciartamaior.uol.com.br/templates/materiaMostrar.cfm?materia_id=9590; São Paulo – Brasil;
- 105.** Thuswohl (M.), *Pneus são poluentes e ajudam na proliferação de doenças*, Agência Carta Maior, 2006-07-03, http://agenciartamaior.uol.com.br/siteCartaMaior/tvMostrar.cfm?idioma_id=1; São Paulo – Brasil;
- 106.** *Recauchutagem de Pneus*, http://www.netresiduos.com/cir/rsurb/recauchutagem_de_pneus.htm, Almada – Portugal, consultada em 2006-12-11;
- 107.** *End of Life Vehicles, (ELV) waste arisings and recycling rates*, Department of trade and Industry, <http://www.dti.gov.uk>, página consultada em 2006-12-12;
- 108.** Página da Carmo, http://www.carmo.com/produto_detalhe1.aspx?ID=998ef0f5-e63e-4eb7-b7d2-a20bfc3dea02&, Portugal, consultada em 2006-12-19;
- 109.** Página da RECIPAV, <http://www.RECIPAV.pt>, Portugal, consultada em 2006-12-19;
- 110.** Página da Buyrite Tyres, <http://www.buyrite-tyres.co.uk>, consultada em 2006-12-01;
- 111.** Página da Rubber Technology International, Inc., <http://www.rubbertechnology.com>, consultada em 2005-10-03;
- 112.** Página da Associação Brasileira de Resíduos Sólidos e Limpeza Pública, <http://ablp.org.br>, consultada em 2006-02-12;
- 113.** Página de Bridgestone, <http://www.bridgestone.eu>, consultada em 2006-12-15;
- 114.** *Vulcanization*, Wikipedia, <http://en.wikipedia.org:80/wiki/Vulcanization>, consultada em 2006-12-18;
- 115.** *Production Technology for Activated Modified Rubber Powder, New Technology for Rubber Recycling*, <http://www.chinatech.com/amr.htm>, consultada em 2006-12-18;
- 116.** *Scrap Tires – User Guideline – Embankment or Fill*, <http://www.tfhr.gov///hnr20/recycle/waste/st4.htm>, Turner-Fairbanks Highway Research Center, Federal Highway Administration, U.S. Department of Transportation, consultado em 2006-12-23;



- 117.** Página da Fundação Nobel sobre Giulio Natta,
http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1963/natta-bio.html, consultado em 2006-12-01;
- 118.** Site Textos Científicos, <http://www.textoscientificos.com/>, consultado em 2006-12-01;
- 119.** Página sobre ligações cruzadas do Polymer Science Learning Center da Universidade de Southern Mississippi, <http://www.pslc.ws/mactest/xlink.htm>, consultada em 2006-06-09;
- 120.** Página da SpecialChem, *Overview of Vulcanization system & acceleration: Advantages, drawbacks, influence on process and properties...*, <http://www.specialchem4polymers>, Polymer Additives & Colors, 2006-02-04;
- 121.** Página do Sarlink, http://www.dsm.com/en_US/html/sarlink/sarlink_home.htm, DSM – Elastomers, consultada em 2006-02-10;
- 122.** Página da Genan, <http://www.genan.dk/sw1283.asp>, Genan AS, Viborg, Dinamarca, consultada em 2006-12-10;
- 123.** Página da Rubber Resources, <http://www.rubber-resources.com>, consultada em 2006-12-12;
- 124.** Patente, *Oxidative Decoupling of Scrap Rubber*, <http://www2.uakron.edu/cpspe/tech/204.html>, Universidade de Akron, EUA, página consultada em 2005-10-03;
- 125.** Patente, *Continuous Ultrasonic Devulcanization of Vulcanized Elastomers (171)*, <http://www2.uakron.edu/cpspe/tech/171.html>, Universidade de Akron, EUA, página consultada em 2006-10-03;
- 126.** Patente, *Thermoplastic Rubbery Compositions*, Universidade de Akron, EUA, página consultada em 2005-10-03;
- 127.** Freeguard (G.F.), Patente, *Plastics Material Incorporating Reclaimed Tire Rubber*, <http://www.freepatentsonline.com/4257925.html>, Freepatentsonline;

10.5 Folhetos comerciais

- 128.** *Santoprene, Boletim Geral do Produto*, Advanced Elastomer Systems Brasileira, Ltda;
- 129.** Michelin Performance and Responsibility 2003-2004, Respect for the Environment, Michelin;
- 130.** Michelin Performance and Responsibility 2005 update, Respect for the Environment, Michelin;
- 131.** *Guia de Segurança*, Continental Pneus (Portugal) S.A., R Adelino Leitão, 330 – 4764-906 LOUSADO;



132. *A Utilização do Betume Modificado com Borracha de Pneus em Portugal*, RECIPAV – Engenharia e Pavimentos, Lda.;

133. A procedure for the Production of Elastomeric Alloys from Waste Rubber Powder and Plastics, FARU GMBH Dresden, http://www.elaplasten.de/index_engl.html.



11 Anexos

11.1 Valores compilados pela VALORPNEU

11.1.1 Exercício de 2005

A VALORPNEU é a entidade licenciada, em 7 de Outubro de 2002 e por um período de 5 anos, para assegurar a organização e gestão do sistema de recolha e destino final de pneus usados, no quadro do Sistema Integrado previsto no Decreto-Lei 111/2001, corrigido pelo D.L. 43/2004.

Resultados da Valorpneu		2005	2004
		Quantidades (kg)	Quantidades (kg)
A	Pneus colocados no mercado (pagam ecovalor)	72.613.994	73.667.531
B	Pneus usados gerados	79.198.924	78.800.879
C	Pneus usados gerados recauchutados *	19.807.597	20.537.567
D	Pneus usados gerados reciclados	38.641.480	33.470.334
E	Pneus usados gerados valorizados energeticamente	16.165.509	16.554.065
F	Pneus enviados para aterro	1.591.000	4.531.340
G	Pneus enviados para reutilização **	1.622.524	1.588.471
H	Pneus usados gerados recolhidos no âmbito do SGPU	77.828.110	76.681.777
I	Processamento de existências · valorização energética	6.381.519	13.531.963
J	Processamento de existências · aterro (pneus industriais)	388.940	873.680
L	Quantidade total processada no âmbito do SGPU	84.598.569	91.087.420

Comparação com as Metas		Fórmula de Cálculo	Metas	2005	2004
				Resultados Obtidos	Resultados Obtidos
M1	Taxa de Recolha no âmbito do SGPU	$M1=H/B$	85%	98,3%	97,3%
M2	Taxa de Recauchutagem	$M2=C/B$	25%	25,0%	26,1%
M3	Taxa de Reciclagem	$M3=D/(H-C-G)$	60%	68,5%	61,4%

11.1.2 *Exercício de 2004*

Resultados 2004/2003

		(11 meses)	
		2004 (Kg)	2003 (Kg)
A	Pneus colocados no mercado (pagam ecovalor)	73.667.531	61.037.994
B	Pneus usados gerados	78.800.879	68.352.844
C	Pneus usados gerados recauchutados	20.537.567	18.429.234
D	Pneus usados gerados reciclados	33.470.334	30.632.570
E	Pneus usados gerados valorizados energeticamente	16.554.065	9.287.216
F	Pneus enviados para aterro	4.531.340	720.140
G	Pneus enviados para reutilização	1.588.471	-
H	Pneus usados gerados recolhidos no âmbito do SGPU	76.681.777	59.069.160
I	Processamento de existências	14.405.643	1.904.954
J	Quantidade total processada pelo SGPU	91.087.420	60.974.114

	Fórmula de Cálculo	Metas	Resultados Obtidos	Resultados Obtidos
Taxa de Recolha no âmbito do SGPU	$M1 = H/B$	85%	97,3%	86,4%
Taxa de Recauchutagem	$M2 = C/B$	25%	26,1%	27,0%
Taxa de Reciclagem	$M3 = D/(H-C-G)$	60%	61,4%	75,4%



11.2 Entidades relevantes no Sistema de Gestão Integrado em Portugal [85]

11.2.1 Gestora

VALORPNEU – Sociedade de Gestão de Pneus, Lda.

Av. Torre de Belém, 29

1400-342 LISBOA

Tel.: 213032303 Fax.: 213032305

VALORPNEU@VALORPNEU.pt

11.2.2 Pontos de recolha do Sistema de Gestão de Pneus Usados

ALGAR (Faro) – Almancil

ALGAR (Portimão) – Portimão

AMALGA – Beja

Ambitrena – Setúbal

AMCAL – Vila Ruiva, Cuba

Associação de Municípios da Raia Pinhal – Castelo Branco

Bandague-Ansião – Ansião

Bandague-Cascais – Adroana, Cascais

Baptista, Reciclagem de Sucatas, SA – Carregado

BRAVAL – Póvoa do Lanhoso

Centro de Reciclagem de Palmela, SA – PALMELA

Constantino Fernando Oliveira & Filhos, SA, – Pedroso, Vila Nova de Gaia

ECOMAIS – Batalha

Ecometais – Aldeia de Paio Pires, Seixal

GESAMB – Évora

LNB Recicla – Póvoa de Varzim



Lusitano Pneus – Sangalhos, Anadia
Macropeças – Vila Nova de Poiares
Metais Jaime Dias – Trofa
Mirapapel – Mirandela
Natureza Verde – Boavista, Leiria
NOR-GOM Papel – Fânzeres, Gondomar
O2 – Canas de Senhorim, Nelas
Palmiresíduos – Alijó
Recifemetal – Arranho, Arruda dos Vinhos
Renascimento – S. Antão do Tojal, Loures
RESAT – Boticas
RESIDOURO – Lamego
RESULIMA – Vila Nova de Anha, Viana do Castelo
RSA – Abrantes
Scrapluso – Cantanhede
Transucatas – Seixal
Tratolixo – S. Domingos de Rana, Cascais
VALNOR – Figueira e Barros, Avis
VALORMINHO – Valença
Valorizarpneu – Pinhel
Varela & C^a – Ponta Delgada
Varela & C^a – Angra do Heroísmo
Varela & C^a – Horta
Varela & C^a – Vila do Porto
Varela & C^a – Santa Cruz da Graciosa
Varela & C^a – São Roque do Pico
Varela & C^a – Vila das Velas



Valor Ambiente – Camacha, Funchal

11.2.3 Associação de Recauchutadores Portugueses

ANIRP – Associação Nacional dos Industriais de Recauchutagem de Pneus

Avenida Santos Drumond, 68 R/C –E

1050-204 LISBOA

Tel. e Fax.: 217974476

Anirp.arecpneus@mail.telepac.pt

11.2.4 Recicladores

RECIPNEU – Empresa Nacional de Reciclagem de Pneus, Lda.

Parque Industrial de Sines

Lugar do Monte Feio

Apartado 26

7521-901 SINES

Tel.: 269878170 Fax.: 269878172

BioSafe – Indústria de Reciclagens, S. A.

Pardala – Apartado 155

3884-909 OVAR

Telefone: 256580600 Fax: 256580605



Universidade do Minho

11.2.5 Incineradores

Recauchutagem Nortenha

Av. S. Simão – Urrô

4560-839 PENAFIEL

Tel.: 255729000 Fax.: 255729001

CMP – Cimentos de Maceira e Pataias, S.A.

Maceira do Liz

2405-019 MACEIRA LIZ

Tel.: 244779900 Fax.: 244777533



11.3 Resumo de categorias de materiais baseados em pneus usados e suas principais aplicações, adaptado [1]

Pneus inteiros: Podem ser utilizados sem qualquer tratamento ou tratados por processos mecânicos para os tornar mais flexíveis ou manobráveis.

Encontram aplicação essencialmente em: recifes artificiais; blocos de construção; construção de taludes; barreiras de protecção sonora; estabilização de terrenos e fonte de matéria-prima para processamento posterior.

Shred (pedaços): Resultantes de tratamento mecânico para fragmentação, rasgamento, ou corte em pedaços irregulares de aproximadamente 50 a 300mm em qualquer dimensão.

Utilizações mais significativas são enchimentos leves, drenagem, isolamento térmico para estradas e edifícios, barreiras de isolamento sonoro, construção de aterros sanitários, e matéria-prima para processamento posterior.

Chips: Produzidos a partir dos pedaços ou directamente dos pneus inteiros, são pedaços mais pequenos de aproximadamente 10 a 50mm.

Encontram mercado como enchimentos leves para construção, drenagem, manutenção de aterros sanitários, fundações de pontes, estradas ou campos desportivos, tratamento de solos e matéria-prima para processamento posterior.

Granulado: É o resultado da moagem de chips para obtenção de partículas finamente divididas, com dimensões de 1 a 10mm. Actualmente existem dois métodos principais de redução de tamanho em uso. Portugal é talvez o único país da Europa com unidades utilizando as duas tecnologias:

Granulagem a temperatura ambiente: processo mecânico realizado à temperatura ambiente ou ligeiramente acima, que corta a borracha para a reduzir até uma distribuição de tamanhos pretendida, resultando em reciclado com grânulos de formas muito irregulares.

Granulagem criogénica: arrefecimento da borracha até fragilização recorrendo a refrigerantes, normalmente o azoto líquido, procedendo à sua trituração em moinhos de martelos até obter uma distribuição de tamanhos desejada, resultando em partículas de superfícies muito mais regulares que no processo anterior.

Têm sido estudados processos químicos, biológicos, por microondas, por choque magnético e por água a alta pressão mas ainda sem sucesso comercial.



As utilizações principais são: relvados artificiais; peças de automóveis; barreiras de impacto e de ruído; superfícies para pavimentos; pisos para parques infantis e recintos desportivos; calçado; correctivos de solo; rodas maciças de borracha; equipamentos e mobiliário de controlo de tráfego urbano; BMB – betume modificado com borracha; tapetes de descanso ou para utilizações desportivas; tapetes antivibrantes, de descanso e para gado; matéria-prima para processamentos posteriores.

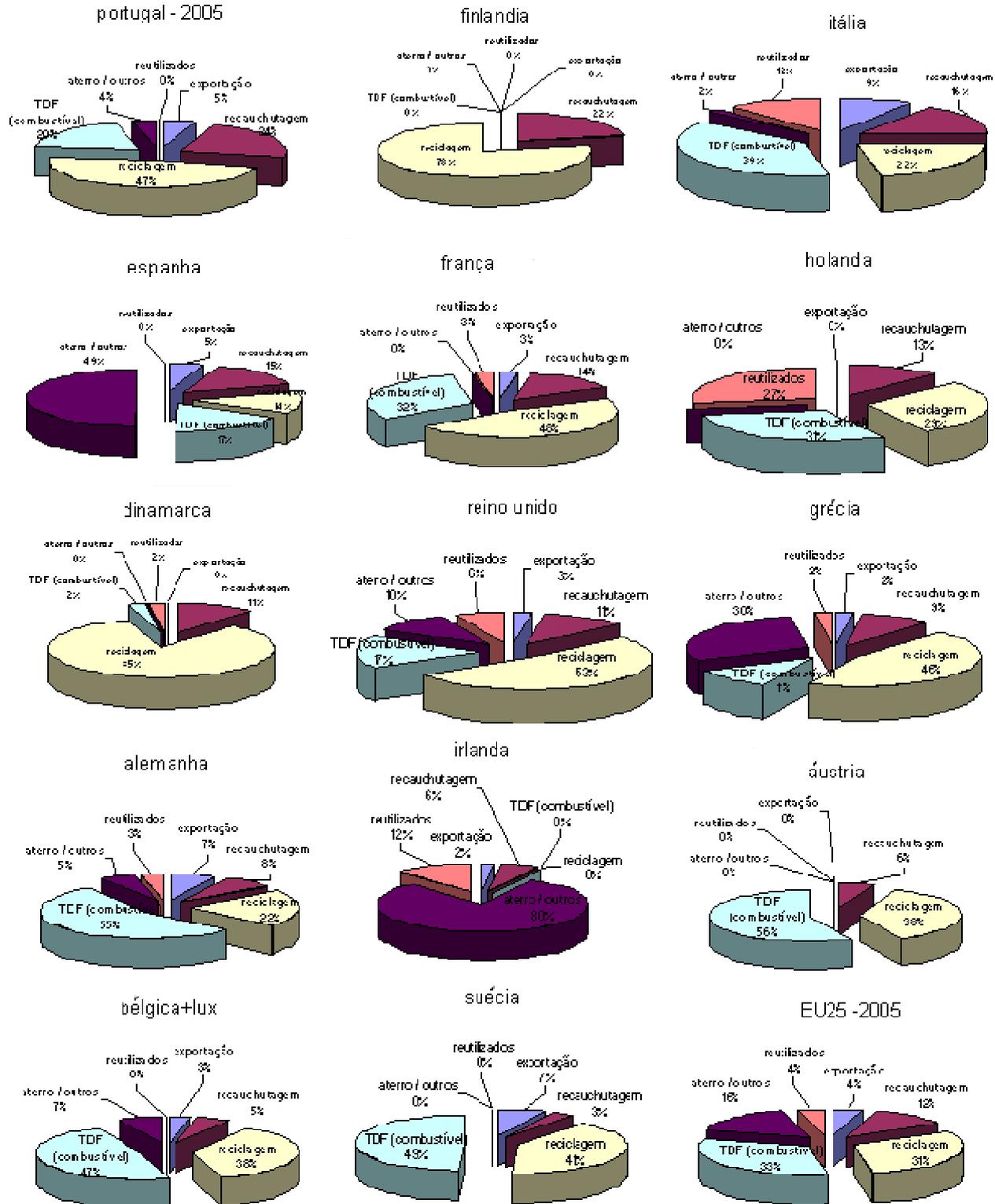
Pós: São resultantes do processamento de borracha, para obter partículas finamente dispersas com dimensão inferior a 1mm, por moagem a temperatura ambiente, criogénica ou por tratamentos especiais, como, por exemplo: pirólise; regeneração e reversão.

Encontram aplicações em: peças de automóveis; revestimentos para cablagem; cargas para pneus; calçado; ligantes para betumes porosos; vedantes; equipamentos desportivos; revestimentos e matéria-prima para processamentos posteriores.

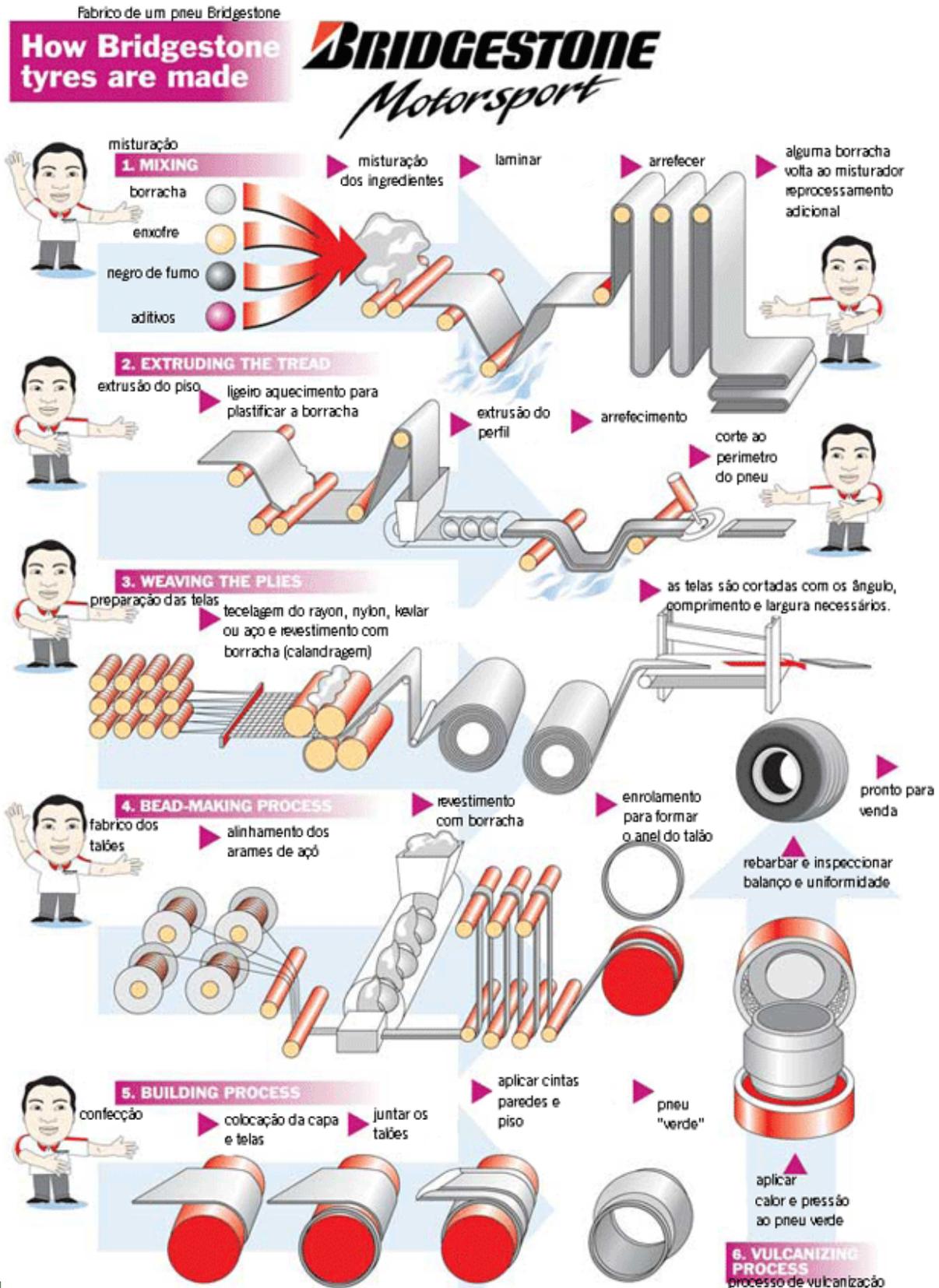
Pós muito finos: São resultantes de uma gama de tratamentos muito especializados que melhoram ou introduzem propriedades particulares ao material.

Utilizações mais comuns são: peças para automóveis; materiais de carbono; revestimentos e vedantes; ingredientes para pneus; materiais revertidos pigmentos e corantes para tintas e TPEs.

11.4 Destinos dos resíduos de pneus na Europa, por ordem decrescente de recauchutados, 2005, adaptado de ETRMA [91]



11.5 Processo de fabrico de pneus, adaptado [113]





11.6 Polímeros e vulcanização

11.6.1 PP – polipropileno

O polipropileno é um termoplástico semi-cristalino, produz-se polimerizando propileno, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, na presença de um catalizador selectivo. É um produto inerte, totalmente reciclável, da sua incineração resulta água e dióxido de carbono, as tecnologias associadas à sua produção são das de menor impacto ambiental comparativamente a outros polímeros de grande consumo. Por tudo isto acredita-se que a sua utilização tenderá a expandir-se no futuro.

A polimerização catalítica do propileno foi descoberta por Giulio Natta [117] (prémio Nobel da Química em 1963, partilhado com Ziegler) na sequência da sua investigação sobre a produção de borrachas sintéticas e de estudos de estruturas cristalinas por difracção de raios X, bem como dos trabalhos de Ziegler sobre catalizadores organometálicos. Esta descoberta foi não só relevante do ponto de vista científico, mas também pelas suas aplicações industriais. Pelo emprego de catalizadores selectivos obtém-se um polímero cristalino, formado pela ligação ordenada de moléculas do monómero, ligação essa entre o carbono 1 de uma molécula de propileno e o carbono 2 de outra molécula de propileno e assim consecutivamente. Esta reacção foi conseguida com altos rendimentos, o que permitiu a sua rápida exploração comercial. A sua produção industrial começou em 1957, pela empresa italiana Montecatini que tinha financiado a pesquisa. A Montecatini comercializou com sucesso o PP como plástico com a marca Moplen, como fibra sintética com a marca Meraklon, como monofilamento com a marca Merakrin e como filme para embalagem com a marca Moplefan. Poucos anos depois a Montecatini foi seguida por outras empresas na produção desta poliolefina, entre elas a ICI e a Shell.

Hoje em dia o PP é um dos termoplásticos mais vendidos no mundo, com uma produção estimada em mais de 40 milhões de toneladas e um crescimento estável do mercado. A sua aceitação é devida à sua versatilidade, às suas boas propriedades físicas e à competitividade económica dos seus processos de produção. Vários pontos fortes confirmam-no como material ideal para várias aplicações: baixa densidade; alta dureza e resistência à abrasão; alta rigidez; boa resistência ao calor; excelente resistência química; excelente versatilidade e processabilidade.

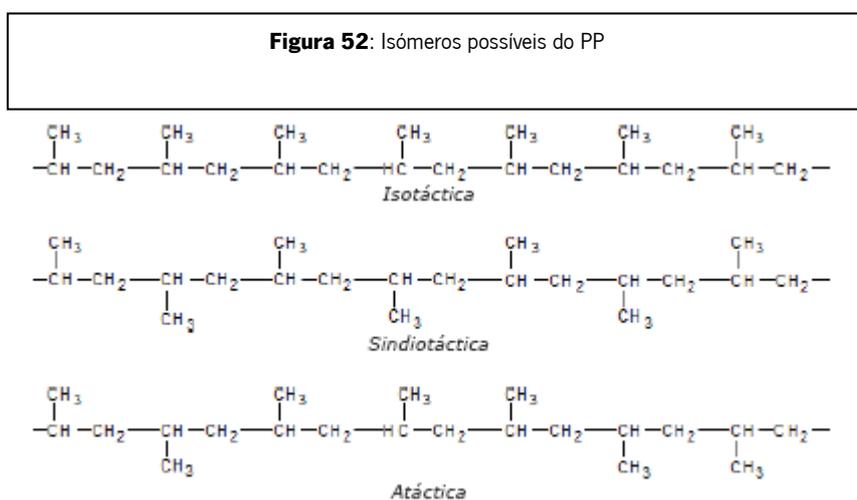
Devido à excelente relação entre a sua prestação e o preço, o polipropileno tem vindo a substituir em muitas aplicações materiais como o vidro, metais, madeira e mesmo outros polímeros como o ABS ou o PVC.

O PP é produzido pelas principais companhias petrolíferas do mundo, ou pelas suas associadas e filiais.

Estruturalmente o PP é um polímero vinílico, semelhante ao polietileno mas em que a cada dois átomos de carbono da estrutura da cadeia, um tem acoplado um grupo metilo, ...-CH(CH₃)-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-... Produzido industrialmente, é um polímero linear, cuja espinha dorsal é uma cadeia de hidrocarboneto saturado, ver Figura 52. Existem três isómeros possíveis para a cadeia do PP: isotático, sindiotático e atático.

Estas diferenciam-se pela posição relativa dos grupos metilo, relativamente à estrutura espacial da cadeia do polímero.

As formas isotática e sindiotática, dada a sua regularidade, permitem ao PP adquirir, no estado sólido, uma disposição espacial ordenada semicristalina, que conferem ao material propriedades físicas excepcionais.



A forma atática, por ser irregular, não tem facilidade em formar estruturas cristalinas.

O PP de maior interesse comercial é o isotático.

Texto e imagem adaptados de <http://www.textoscientificos.com/polimero/polipropileno> [120].

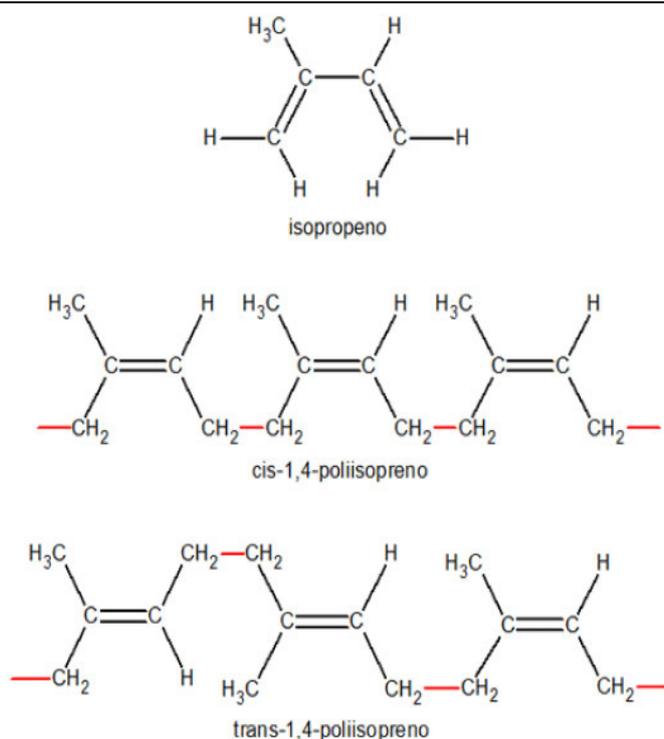
11.6.2 NR, borracha natural, e IR, poliisopreno

Por definição um elastómero possui um grande grau de elasticidade, tal como a borracha natural, que é o elastómero de referência. Pode ser deformado consideravelmente, para, sem dificuldade, voltar à sua forma original quando libertado.

Tal como no caso das fibras, por exemplo de polipropileno, as suas moléculas são compridas e estreitas, e ficam alinhadas quando se estira o material. A diferença é que quando se elimina a força de estiramento, as moléculas de um elastómero não se mantêm estendidas e alinhadas mas regressam às suas

conformações “desordenadas” originais que são favorecidas pela entropia. Não permanecem alinhadas porque as forças inter-moleculares são mais débeis que no caso dos compostos que formam fibras e não são suficientes para manter as moléculas no ordenamento imposto durante o estiramento forçado. Em geral os elastómeros não têm grupos muito polares ou lugares aptos para pontes de hidrogénio. E como as cadeias estendidas não se ajustam muito bem, as forças de Van der Waals não conseguem ser dominantes e impedir a rotação intra-molecular ao longo da cadeia. Nos elastómeros a entropia derrota a entalpia.

Figura 53: O monómero isopreno, e o poliisopreno ou borracha natural.



Existe um outro requisito adicional para estarmos perante um elastómero: que tenha cadeias moleculares compridas e que estejam presas entre si por algumas ligações ocasionais. Estas ligações devem ser em número suficiente para evitar o deslizamento das moléculas, sem impedir que as moléculas possam ter movimentos intra-moleculares necessários à flexibilidade que lhe permite estirarem-se quando sujeitas a esforços e voltarem ao seu estado de entropia máximo, quando deixada relaxar.

A borracha natural serviu para a definição destes requisitos, as suas extraordinárias propriedades têm motivado a

busca de substitutos e a sua imitação por via sintética. A principal fonte para a obtenção de borracha natural é o látex da planta *Hevea brasiliensis*, conhecida no Brasil como “seringueira” e em Portugal como “árvore-da-borracha”.

Quimicamente a borracha natural, designada normalmente pela sigla NR, é o polímero cis-1,4-poliisopreno, resultante da polimerização do monómero isopreno, ver Figura 53. Na natureza também ocorre a configuração trans, conhecida como guta-percha. Na configuração trans as moléculas de poliisopreno podem manter-se estendidas, em ligeiro ziguezague, e as forças de Van der Waals são suficientes para as manter alinhadas, cristalizando com facilidade. As moléculas com a configuração cis têm uma configuração muito mais aleatória. A borracha natural é essencialmente cis com muito poucas ligações trans, a presença

destas ligações ajuda, ainda mais, ao seu comportamento elástico. Por isso a guta-percha, 1,4-trans-poliisopreno, é cristalina e carece de elasticidade, ao contrário da borracha natural.

Com os trabalhos de Ziegler e de Natta passou a ser possível a produção sintética de poliisopreno, designado pela sigla IR. No entanto, e apesar da evolução, este ainda não consegue substituir totalmente a NR. Estas diferenças na performance são devidas, não tanto a pequenas diferenças e irregularidades na cadeia polimérica, mas sim a proteínas e outros compostos da Hevea que acompanham a borracha natural [51].

O principal mercado para a produção de NR e de IR é o do fabrico de pneus.

Texto e imagem adaptados de <http://www.textoscientificos.com/caucho/diolefinas> [120].

11.6.3 BR e SBR, polibutadieno e estireno-butadieno

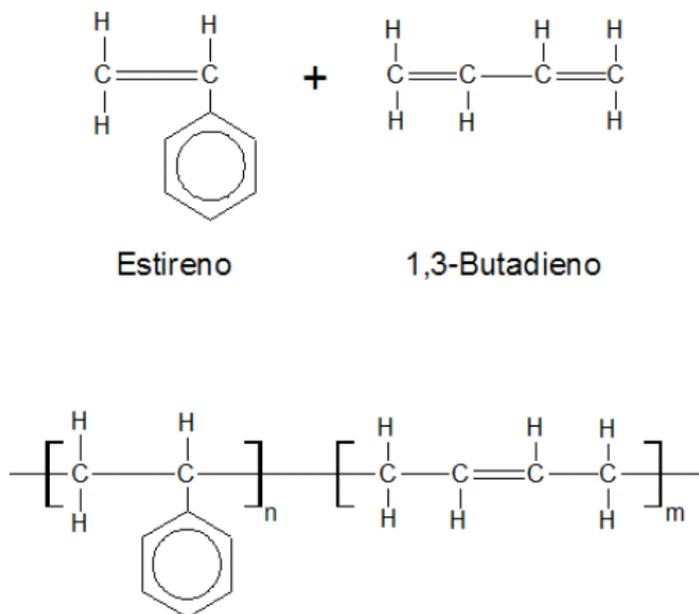
O butadieno, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, dá, por polimerização, origem ao polibutadieno. Este polímero tem uma cadeia linear semelhante à do polietileno mas em que, a cada quatro carbonos, existe uma ligação dupla: $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$.

A produção industrial é conseguida pelo processo Ziegler-Natta, tal como o PP, ou o IR.

O polibutadieno tem uma grande resistência à abrasão, excelente resistência em condições de baixa temperatura (a melhor de entre as borrachas de uso comum) e ao envelhecimento. No entanto, exibe baixa aderência em superfícies húmidas, facilitando a ocorrência de aquaplaning. O seu principal mercado é no fabrico de pneus, mas é utilizado misturado com SBR ou borracha

natural. É especialmente relevante no fabrico de pneus para utilização em neve ou gelo.

Figura 54: Os monómeros estireno e butadieno e o seu copolímero SBR



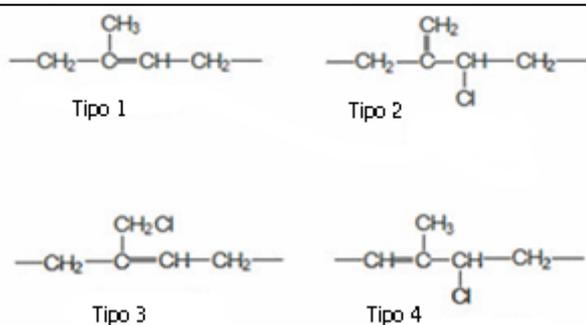
O polímero sintético que, depois do poliisopreno sintético, tem performances mais semelhantes às da borracha natural é a borracha de estireno-butadieno, SBR. Esta é produzida fazendo polimerizar os monómeros estireno e butadieno ver Figura 54.

Todas estas borrachas têm ligações duplas disponíveis, nas quais é possível haver formações de ligações covalentes com átomos de enxofre, ou seja, vulcanização por enxofre.

Texto e imagem adaptados de <http://www.textoscientificos.com/caucho/diolefinas> [120] e <http://www.textoscientificos.com/caucho/sbr> [120].

11.6.4 IIR – Butil e os seus derivados halogenados, CIIR – clorobutil e BIIR – bromobutil

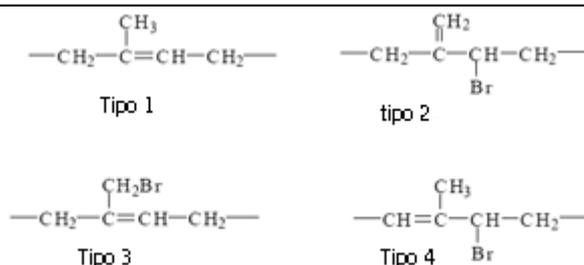
Figura 55: Estruturas do isoprenil no clorobutil



O monómero isobuteno, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, é utilizado para a produção do poliisobuteno (ou poliisobutileno) e comercialmente conhecido como butil. Além do butil (IIR), são também baseadas no monómero isobutileno, entre outros polímeros, as borrachas de halobutis, e as versões em estrela destes polímeros. Dada a sua impermeabilidade e resistência ao calor e à oxidação, estes polímeros encontram aplicações em capas de

pneus, câmaras-de-ar, diafragmas para vulcanização e bolas desportivas, e outras aplicações onde a retenção do ar, a elasticidade, a resistência ao calor e à oxidação sejam pretendidas. As borrachas de butil são produzidas por polimerização catiónica num meio diluente de cloreto de metilo a temperaturas inferiores a -90°C . Estes atributos sem igual e as difíceis condições de manufactura colocam estas borrachas na classe de elastómeros especiais, distinguindo-os das borrachas de

Figura 56: Estruturas do isoprenil no bromobutil



uso geral tais como BR, NR e a SBR. O pneu radial moderno foi em muitos aspectos tornado possível devido à utilização dos halobutis nas capas. O uso destes polímeros, no composto de capa, permitiu melhorias na



capacidade de retenção de ar, melhorias na adesão entre a capa e as telas e melhorias na durabilidade do pneu.

Comercialmente, o clorobutil (CIIR) e o bromobutil (BIIR) são os mais importantes derivados do butil. As suas estruturas mais frequentes são as indicadas nas Figura 56 e Figura 55. A estrutura predominante para ambos os compostos é a do Tipo 2, com um total de 50% a 60%. A estrutura do tipo 4 quase não tem expressão.

A utilização das borrachas de clorobutil ou do bromobutil, na capa do pneu, aumentam a impermeabilidade à humidade e permitem melhorias na capacidade do pneu de retenção do ar. Frequentemente os elastómeros de halobutil são misturados com borracha natural, ou outros polímeros de uso geral. Embora esta prática possa ajudar a corrigir requerimentos específicos, leva à diminuição da impermeabilidade. Verifica-se que compostos com 100% de bromobutil são os que apresentam as mais baixas permeabilidades, e o aumento da proporção de borracha natural leva ao aumento das perdas de pressão.

Comparando o clorobutil com o bromobutil conclui-se que a ligação C-Br é mais reactiva que C-Cl. Isto leva a algumas diferenças de comportamento entre os dois derivados do butil. O BIIR tem uma cura mais rápida, permite uma maior densidade de ligações cruzadas por mole de halogéneo no polímero e co-vulcaniza melhor com as outras borrachas insaturadas presentes no pneu, é mais compatível com os restantes elastómeros.

Texto e figuras adaptados de: *Tire Halobutyl Rubber Innerliner Processing Guidelines*, Exxon Mobil Corporation, 2006

11.6.5 A vulcanização

A vulcanização é o processo de criar ligações cruzadas entre moléculas de elastómeros para tornarem o material mais duro, menos solúvel e mais durável. É o âmago da arte e ciência da mistura de borracha. Diz-se que está “em verde” a borracha antes da vulcanização.

No seu estado natural, ou em bruto, a borracha consiste em cadeias de hidrocarbonetos longas e aleatoriamente engelhadas, que conseguem deslizar umas pelas outras quando o material é sujeito a esforços. No seu estado bruto a borracha é, como tal, plástica, fraca e permanentemente deformável. O



objectivo da vulcanização, também designada como “cura”, é ligar quimicamente as cadeias do elastómero por ligações cruzadas para formar uma estrutura tridimensional.

Sem a vulcanização, a borracha perde as suas propriedades elásticas, a temperaturas acima dos 60°C. As suas propriedades físicas e a resistência ao desgaste também são reduzidas. A vulcanização pode melhorar as propriedades da borracha, tornando-a dura, mais elástica e forte.

Durante o processo de vulcanização, alguns átomos prendem-se a ligações mais lassas na molécula da borracha e também criam ligações entre moléculas próximas. Estas ligações prendem as moléculas a posições relativas fixas e impede-as de deslizar tornando, assim, a borracha vulcanizada mais forte. A borracha vulcanizada não tem adesividade e tem muita elasticidade. As suas propriedades não se degradam facilmente e pode ser usada numa gama de temperaturas mais alargada de -40°C a 100°C.

As características de um vulcanizado são:

- O vulcanizado deforma-se com esforços de tracção e, quando libertado do esforço, pode recuperar quase totalmente às suas dimensões anteriores ao esforço;
- O vulcanizado não se dissolve nos solventes que solubilizam a borracha em verde mas exhibe absorção do solvente;
- As propriedades do vulcanizado apresentam menos variabilidade com a temperatura.

Para haver vulcanização têm de estar reunidas as seguintes condições:

- Energia: essencialmente energia térmica;
- Agentes de vulcanização: enxofre; óxidos metálicos; diaminas; peróxidos orgânicos; outros;
- Sítios activos no polímero: insaturação (-C=C-); átomos de halogéneos (Br, Cl...); grupos funcionais (-COOH ou epóxi).

Tabela 13: Sistemas de Vulcanização

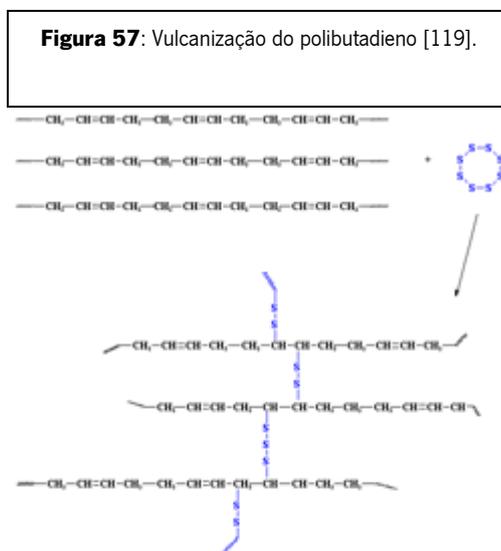
Sistema de vulcanização	Elastómeros	Exemplos
Enxofre + acelerantes	Todos os elastómeros com insaturação na estrutura	NR, IR, SBR, EPDM, IIR, NBR, HNBR
Peróxidos orgânicos	Todos os elastómeros saturados e também nos insaturados para melhorar propriedades térmicas	CPE, CSM, MQ, HNBR, EVM, FKM
Óxidos metálicos	Polímeros halogenados	CSM, CR
Aminas	Vários	ACM, EAM, FKM, ECO
Resinas (essencialmente formo-fenólicas)	Borracha de butil e algum EPDM	IIR, EPDM

Acelerantes são compostos químicos que aceleram as reacções de ligação entre as cadeias de polímeros. Dependendo do elastómero existem as possibilidades apresentadas na Tabela 13.

Na vulcanização de borrachas existem dois factores muito importantes:

- A densidade das ligações cruzadas, isto é a frequência com que se encontram ligações a outras cadeias moleculares numa dada cadeia molecular.
- A natureza da ligação cruzada.

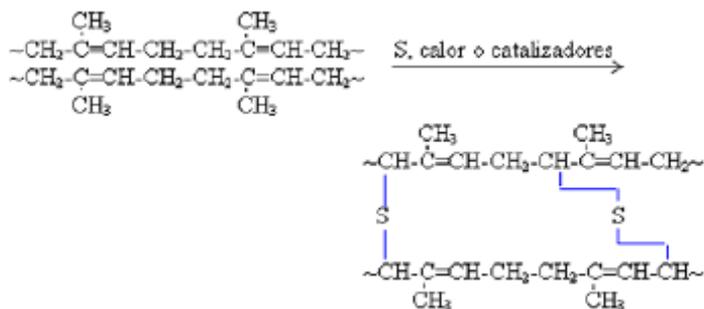
O enxofre elementar é o agente de vulcanização predominante para as borrachas de uso geral e, consequentemente, para os compostos dos pneus. É usado em combinação com um ou mais acelerantes e com um sistema activador que compreende óxido de zinco e ácidos gordos, normalmente o ácido esteárico. Os acelerantes mais populares são: sulfenamidas de acção retardada, tiazoles, sulfetos de tiuram, ditiocarbamatos e guanidinas. Todo ou parte do enxofre molecular necessário à vulcanização pode ser fornecido por um dador de enxofre, tal como o disulfeto de tiuram, em substituição do enxofre elementar que é o agente mais usado. O acelerante determina a velocidade de vulcanização, enquanto que a razão entre a quantidade de acelerante e de enxofre dita a eficiência de vulcanização e, em consequência, a estabilidade térmica do vulcanizado resultante.



Diz-se que se trata de uma vulcanização convencional quando, numa borracha natural, se utiliza uma razão de 1 parte de acelerante para 5 de enxofre. Um sistema assim resulta numa rede na qual cerca de 20 átomos de enxofre se ligam com a borracha por cada ligação cruzada química. Após a imobilização das cadeias do polímero pelas ligações cruzadas químicas, impedindo-as de deslizar umas sobre as outras, as ligações físicas resultantes do entrelaçar das cadeias comportam-se como ligações entre cadeias, participando de igual forma nos esforços a que se sujeite o material. A maior parte das ligações em que participa o enxofre são polisulfídicas, isto é, em cada ponte entre moléculas do polímero estão mais de 3 átomos de enxofre alinhados. Uma grande parte do enxofre é utilizada em modificações cíclicas sulfídicas na cadeia principal do polímero. Esta combinação permite propriedades mecânicas boas e uma resistência a baixas temperaturas excelente, mas as ligações polisulfídicas são termicamente instáveis e a temperaturas de vulcanização ou de serviço mais altas, pode ocorrer reversão.

Uma razão acelerante/enxofre de 5/1 é tipicamente um sistema de vulcanização eficiente (EV), onde não mais de 4 ou 5 átomos são combinados com o polímero por cada ligação química cruzada. A maior parte

Figura 58: Vulcanização, ligações sulfídicas entre moléculas de poliisopreno, retirado da página sobre alcadienos [118].



das ligações no ponto de cura óptimo, são monossulfídicas ou disulfídicas e apenas uma pequena parte do enxofre é desperdiçado a realizar ciclizações na cadeia principal. Esta combinação fornece uma melhor estabilidade térmica, tanto em condições aeróbias como anaeróbias, mas algumas das propriedades mecânicas podem ser prejudicadas.

Uma razão intermédia de 1/1 de acelerante/enxofre é tipicamente um sistema de vulcanização semi-eficiente, semi-EV. Este permite propriedades entre as dos sistemas convencionais e os EV.

Os mesmos princípios são aplicáveis às borrachas sintéticas, embora as razões óptimas de acelerante/enxofre possam ser diferentes das aqui referidas para a borracha natural.

Figura 59: Vulcanização, ligações sulfídicas entre cadeias do elastómero [52].



As ligações em que participa o enxofre são muito variadas: na Figura 57, está a uma proposta para as possíveis ligações formadas aquando da vulcanização do polibutadieno. Nas Figura 58 e Figura 59 estão propostas para as ligações sulfídicas formadas aquando da vulcanização de poliisopreno e NR. O tipo de ligações formadas depende muito do tipo de acelerantes, da presença de metais tais como o zinco, dos ácidos gordos, das proteínas presentes (borracha natural), retardantes e das proporções relativas destes elementos.

Adaptado de SpecialChem [120].



11.7 Moplen RP234T

Características do Polipropileno utilizado, informação retirado do site da Basell Polyolefins, relativa ao produto em questão.

Product Data and Technical Information

Name	Moplen																														
Grade	RP348T																														
Resin type	Polypropylene, Random Copolymer																														
Description	"Moplen" RP348T is a random copolymer for injection moulding with nucleation and antistatic additivation. "Moplen" RP348T offers a very good flowability and an excellent transparency. The main application of "Moplen" RP348T is thin walled packaging with high transparency.																														
Availability	Europe, Africa-Middle East																														
Technical data	<table><tr><td>Density</td><td>0.905 g/cm³</td></tr><tr><td>Melt flow rate (MFR)</td><td>48 g/10 min (230 °C/2.16Kg)</td></tr><tr><td>Melt volume flow rate</td><td>65 cm³/10min (230 °C/2.16Kg)</td></tr><tr><td>Tensile Modulus</td><td>1150 MPa</td></tr><tr><td>Tensile Stress at Yield</td><td>29 MPa</td></tr><tr><td>Tensile Strain at Break</td><td>> 50 %</td></tr><tr><td>Tensile Strain at Yield</td><td>11 %</td></tr><tr><td>Charpy unnotched impact strength</td><td>60 kJ/m² (0 °C)</td></tr><tr><td>Charpy unnotched impact strength</td><td>180 kJ/m² (23 °C)</td></tr><tr><td>Charpy notched impact strength</td><td>2.5 kJ/m² (0 °C)</td></tr><tr><td>Charpy notched impact strength</td><td>4.5 kJ/m² (23 °C)</td></tr><tr><td>Heat deflection temperature B (0.45 MPa) Unannealed</td><td>70 °C</td></tr><tr><td>Vicat softening temperature</td><td>130 °C (A50 (50 °C/h 10N))</td></tr><tr><td>Vicat softening temperature</td><td>72 °C (B50 (50 °C/h 50N))</td></tr><tr><td>Ball indentation hardness</td><td>58 MPa (H 358/30)</td></tr></table>	Density	0.905 g/cm ³	Melt flow rate (MFR)	48 g/10 min (230 °C/2.16Kg)	Melt volume flow rate	65 cm ³ /10min (230 °C/2.16Kg)	Tensile Modulus	1150 MPa	Tensile Stress at Yield	29 MPa	Tensile Strain at Break	> 50 %	Tensile Strain at Yield	11 %	Charpy unnotched impact strength	60 kJ/m ² (0 °C)	Charpy unnotched impact strength	180 kJ/m ² (23 °C)	Charpy notched impact strength	2.5 kJ/m ² (0 °C)	Charpy notched impact strength	4.5 kJ/m ² (23 °C)	Heat deflection temperature B (0.45 MPa) Unannealed	70 °C	Vicat softening temperature	130 °C (A50 (50 °C/h 10N))	Vicat softening temperature	72 °C (B50 (50 °C/h 50N))	Ball indentation hardness	58 MPa (H 358/30)
Density	0.905 g/cm ³																														
Melt flow rate (MFR)	48 g/10 min (230 °C/2.16Kg)																														
Melt volume flow rate	65 cm ³ /10min (230 °C/2.16Kg)																														
Tensile Modulus	1150 MPa																														
Tensile Stress at Yield	29 MPa																														
Tensile Strain at Break	> 50 %																														
Tensile Strain at Yield	11 %																														
Charpy unnotched impact strength	60 kJ/m ² (0 °C)																														
Charpy unnotched impact strength	180 kJ/m ² (23 °C)																														
Charpy notched impact strength	2.5 kJ/m ² (0 °C)																														
Charpy notched impact strength	4.5 kJ/m ² (23 °C)																														
Heat deflection temperature B (0.45 MPa) Unannealed	70 °C																														
Vicat softening temperature	130 °C (A50 (50 °C/h 10N))																														
Vicat softening temperature	72 °C (B50 (50 °C/h 50N))																														
Ball indentation hardness	58 MPa (H 358/30)																														