República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1009029-0 B1

(22) Data do Depósito: 01/06/2010

(45) Data de Concessão: 28/08/2018

(54) Título: PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO DE GRANULADOS DE BORRACHA EM UMA SUBSTÂNCIA CARBONIZADA

(51) Int.Cl.: C10B 53/07; C10B 47/18; C09C 1/48; C10G 1/10; C08L 21/00; C08K 3/04

(30) Prioridade Unionista: 02/06/2009 FR 0953628

(73) Titular(es): ALFYMA INDUSTRIE

(72) Inventor(es): STANISLAW BUDZYN; ANDRZEJ SUMARA; CHRISTIAN D'EMAL; VICTOR IWANICKI; WIESLAW ZMUDA

(85) Data do Início da Fase Nacional: 01/12/2011

"PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO DE GRANULADOS DE BORRACHA EM UMA SUBSTÂNCIA CARBONIZADA"

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção trata de um processo de transformação de granulados de borracha provenientes em particular da trituração de pneus usados que permite a produção de uma substância carbonizada e eventualmente de um plastificante, que podem ser utilizados em misturas que servem para fabricar peças de borracha.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] A indústria da borracha gera quantidades elevadas de resíduos de produção e de utilização. A forma final e os parâmetros de exploração dos produtos são obtidos durante o processo irreversível de vulcanização. Por esse motivo, a reciclagem dos objetos de borracha requer operações dispendiosas, que exigem muito tempo e trabalho.

[003] Geralmente, os materiais reciclados possuem propriedades físicas e mecânicas inferiores e não são competitivos em relação às matérias primas da borracha original. Por esse motivo os resíduos de borracha constituem um problema sério tanto no plano econômico quanto ecológico.

[004] A escala desse problema pode ser avaliada com base na produção da indústria de borracha que é de aproximadamente 35 milhões de toneladas por ano. Há mais de 150 anos, ensaios de reciclagem dos resíduos de borracha vêm sendo realizados. Atualmente, após muitos anos, a elaboração de tecnologias adequadas de sua eliminação continua sendo um problema considerável na indústria da borracha. Do ponto de vista da proteção ambiental a reciclagem dos pneus é um desafio importante, pois eles representam 60-70 % da produção da indústria da borracha.

[005] Os pneus podem ser queimados (por exemplo, em indústrias de cimento, usinas de pastas e de papéis, caldeiras industriais). Eles

podem igualmente ser triturados mecanicamente para obter resíduos de borracha, têxtil e sucata. Os resíduos de borracha, de acordo com seu tamanho granulométrico receberão os nomes de pó ou granulados, sendo que o pó possui um diâmetro médio inferior a 2 mm, e o granulado possui um diâmetro médio de 2 a 10 mm. Os granulados de borracha podem em particular ser utilizados nos revestimentos esportivos, nos isolantes fônicos, etc. O pó pode ser utilizado em revestimentos de estradas, concretos isolantes, etc. O granulado de borracha tem a vantagem de apresentar um teor elevado de borracha (de acordo com as especificações, por exemplo, de 98%). É muito vantajoso usar granulado de borracha, pelo fato de que seu preço de venda é pouco elevado e de que ele é ainda pouco utilizado no mercado.

[006] A pirólise dos pneus é um dos métodos desenvolvidos para processas os pneus usados. Os produtos de pirólise são, de um lado, gases de alta temperatura (superior a 600°C), que são geralmente queimados para recuperar a energia disponível e, de outro lado, um resíduo sólido com teor elevado de carbono, que é descartado ou utilizado como carvão.

[007] Em certos processos recentes, uma parte dos gases de pirólise é condensada para obter óleos pirolíticos que podem servir de combustível ou ser misturados com gasóleo. Todavia, o resíduo sólido é fequentemente contaminado por compostos (têxteis, sucatas, areias, cargas minerais da borracha), o que reduz seu valor e faz questionar a rentabilidade do processo.

[008] A pirólise da borracha é efetuada em temperaturas elevadas, em geral nitidamente superiores a 500°C, como em US 4 588 477 ou BE 820012. A pirólise de pressão reduzida permite a temperatura de pirólise, como explicitado, por exemplo, em US 2003/0079664 ou US 5 229 099. Todavia, esses processos de pirólise de borracha não permitem um resíduo sólido diretamente utilizável. De fato, o resíduo sólido obtido apresenta as

características de um carvão não ativo, que apresenta um poder de reforço inexistente quando ele é utilizado como adjuvante nas misturas de borracha.

[009] Existem processos de pirólise realizados a partir de granulados de borracha como matéria prima. Assim, o pedido internacional WO02/38658 descreve um processo de transformação de granulados de pneus por pirólise em uma faixa de temperatura de 400 a 950°C, de preferência de 500 a 750°C. Todavia, mesmo que o processo descrito descreva granulados de borracha, WO'658 não especifica se a pirólise é efetuada em presença de água. Assim, o resíduo sólido obtido em WO02/38658 não é descrito como sendo diretamente aproveitável na indústria da borracha.

[010] Os inventores revelam de modo surpreendente que quando a pirólise de granulados de borracha é efetuada em condições específicas, em particular em baixa temperatura e em presença de água, todos os produtos provenientes da pirólise são diretamente aproveitáveis, em particular na indústria da borracha.

[011] Até onde é do conhecimento dos inventores, somente o pedido internacional WO 2003/91359 mencionada o aproveitamento do resíduo sólido proveniente da pirólise. Esse resíduo sólido pode ser utilizado como constituinte inativo das misturas para a fabricação das peças de borracha. Todavia, o processo de pirólise utiliza resíduos de pneumáticos e resulta consequentemente em produtos pouco interessantes em termos de aproveitamento, pois o resíduo sólido obtido não possui uma pureza suficiente para ser utilizado sem purificação prévia na indústria da borracha.

[012] Um dos objetivos da presente invenção é fornecer um processo de transformação de granulados de borracha.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[013] De acordo com um primeiro aspecto, a presente invenção trata de um processo de transformação de granulados de borracha em uma

substância carbonizada que compreende as seguintes etapas:

(a) realizar uma pirólise de granulados de borracha em uma temperatura compreendida entre 400 e 500°C introduzindo água líquida durante a pirólise com os quais substância carbonizada e uma fase gasosa são obtidos,

(b) recuperar a substância carbonizada obtida durante a etapa (a).

[014] O processo permite vantajosamente transformar granulados de borracha em produtos diretamente aproveitáveis. Por "aproveitável", entende-se que nenhuma purificação (além das indicadas no presente pedido, ou seja, a separação da fase gasosa) dos produtos obtidos pelo processo de acordo com a presente invenção é necessária para poder utilizá-los.

[015] O termo "pirólise" é utilizado em seu significado mais clássico, ou seja, a decomposição química dos granulados de borracha por ação do calor em uma atmosfera deficiente em oxigênio. Na prática, a introdução de oxigênio, de ar, ou de qualquer gás que contém oxigênio é ministrada durante a pirólise. A pirólise não é, todavia, necessariamente efetuada em atmosfera inerte (sob nitrogênio, argônio, por exemplo). Basta simplesmente limita ou impedir um aporte de ar durante a pirólise, para limitar o aporte de oxigênio.

[016] Por "granulados de borracha", entendem-se geralmente fragmentos de borracha que possuem um tamanho de 2 mm a 10 mm, em particular de 3 mm a 9 mm, de preferência de 4 mm a 8 mm e uma pureza de borracha geralmente superior a 95%, de preferência superior a 98%. Em particular, o granulado de borracha utilizado na presente invenção é isento de partículas de ferro. Em geral, o granulado de borracha provém da trituração de pneus, de faixa transportadora de borracha ou de peças de borracha.

[017] O processo de acordo com a presente invenção é realizado introduzindo água líquida durante a pirólise. O processo distingue-se assim dos

processos do estado da técnica em que o vetor térmico durante a pirólise o valor de água superaquecido. A água é introduzida no recinto de pirólise em forma líquida, a uma temperatura inferior a 100°C. Como a temperatura durante a pirólise está compreendida entre 400 e 500°C, a água se transforma em vapor de água durante a pirólise, e esse vapor de água é então um dos componentes da fase gasosa. A transformação da água líquida em vapor de água consome energia térmica. No âmbito da presente invenção, a água não é introduzida para fornecer o calor necessário à pirólise.

[018] Os inventores descobriram de modo surpreendente que a introdução de água líquida durante a pirólise permite obter produtos de pirólise (substância carbonizada, óleo pesado) de melhor qualidade e diretamente aproveitáveis. Em particular, o processo permite obter uma substância carbonizada que possui as propriedades requeridas, em particular que apresenta um poder de reforço que permite seu uso como adjuvante nas misturas de borracha, em particular para a preparação de misturas-mestre para a indústria da borracha.

[019] Sem querer estabelecer vínculos com uma teoria particular, a introdução de água líquida durante a pirólise permite:

- resfriar a substância carbonizada na parte inferior do recinto de pirólise, o que participa provavelmente da obtenção de uma substância carbonizada de boa qualidade ("têmpera" da reação),

- realizar a pirólise a uma temperatura inferior a 500°C, o que participa igualmente da obtenção de uma substância carbonizada de boa qualidade e permite que o processo consuma menos energia (vantagem econômica),

- melhoramento da evacuação dos gases e dos vapores de pirólise para fora do meio reacional. Mais precisamente, a água injetada, geralmente na parte inferior do recinto de pirólise, vaporiza-se

instantaneamente e se mistura com os gases de pirólise, o que impede a formação de aglomerados de granulados de borracha “colados” na parte superior do recinto de pirólise por criação de turbulências.

[020] De preferência, no processo acima, a porcentagem mássica de água em relação ao peso de granulados de borracha na etapa (a) varia de 5% a 20%, em particular de 7 a 17%, de preferência de 10 % a 15%.

[021] A pirólise da etapa (a) é realizada a uma temperatura de 400 a 500°C, em particular de 425°C a 495°C, de modo ainda mais preferido de 450°C a 480°C.

[022] O processo de transformação de granulados de borracha de acordo com a presente invenção é de preferência realizado de modo contínuo.

[023] O processo de transformação de granulados de borracha de acordo com a presente invenção, e em particular a etapa (a), é de preferência realizado à pressão atmosférica, ou seja, sem ter de utilizar uma pressão reduzida ou uma sobrepressão.

[024] Para realizar a pirólise da etapa (a), não é necessário acrescentar aditivos tal como um catalisador e/ou um solvente orgânico. Entretanto, esses modos não estão excluídos. Em particular, os granulados de borracha podem compreender quantidades menores de materiais em forma de vestígios (por exemplo de contaminantes), que incidentemente são reconhecidos na técnica como catalisadores. De acordo com um modo de realização preferido, os únicos constituintes introduzidos no meio são os granulados de borracha e a água. Esse modo de realização conduz a uma substância carbonizada particularmente apropriada para um uso em particular a título de carga de reforço nas misturas de borracha.

[025] Em um modo de realização, o processo de transformação de granulados de borracha precitado é conduzido de acordo com um modo

cíclico no qual a totalidade ou parte da água presente na fase gasosa obtida na etapa (a) é recuperada e em que a água recuperada é reutilizada na etapa (a).

[026] Esse modo de realização apresenta a vantagem de permitir reciclar a água. Na prática, a água é introduzida em forma líquida durante a pirólise. A água se vaporiza e é um dos constituintes da fase gasosa proveniente da pirólise. A água é então separada dos ouros constituintes da fase gasosa para poder ser reciclada e reinjetada no recinto de pirólise.

[027] De acordo com um segundo aspecto, a presente invenção trata igualmente da substância carbonizada suscetível de ser obtida de acordo com o processo de transformação de granulados de borracha descrito acima.

[028] Essa substância carbonizada apresenta características particulares e constitui outro objeto da presente invenção. Essa substância carbonizada contém:

- negro de carbono semiativo,

- um ou mais óxidos metálicos, que compreendem dióxido de titânio ou óxido de zinco, e

- enxofre.

[029] Mais precisamente, a substância carbonizada de acordo com a presente invenção compreende, e geralmente consiste de:

- negro de carbono semiativo formado durante a pirólise,

- um ou mais óxidos metálicos que compreendem dióxido de titânio ou óxido de zinco, que são utilizados como catalisadores de vulcanização, e

- enxofre proveniente das pontes dissulfeto da borracha.

[030] Geralmente, a substância carbonizada de acordo com a presente invenção compreende:

- de 80 a 95%, tipicamente cerca de 90%, de negro de carbono semiativo,

- de 4 a 8%, tipicamente cerca de 6%, de dióxido de titânio e/ou de óxido de zinco, e

- de 0,5 a 3%, tipicamente de 1 a 2,8% de enxofre.

[031] As porcentagens estão expressas em porcentagens mássicas em relação ao peso total da substância carbonizada.

[032] A substância carbonizada de acordo com a presente invenção comporta geralmente um teor de cinzas elevado, em particular de 8 a 16%, de preferência de aproximadamente 12%. Por “cinzas”, entende-se o resíduo obtido após a incineração da substância carbonizada (o que conduz principalmente à eliminação do carbono e do enxofre). Essas cinzas são tipicamente constituídas de óxidos metálicos. Cerca da metade dessas cinzas é constituída de dióxido de titânio e/ou de óxido de zinco.

[033] O negro de carbono é um material carbonado amorfo, que se apresenta em forma de esferas e de agregados dessas esferas, sendo que as dimensões das esferas são geralmente de 10 a 250 nm.

[034] O negro de carbono presente na substância carbonizada proveniente do processo de acordo com a presente invenção é um negro de carbono “semiativo”, no sentido da norma ASTM D1765-00, em particular considerando sua superfície específica. Por “substância carbonizada que compreende um negro de carbono semiativo” ou “substância carbonizada semiativa”, entende-se uma substância carbonizada, que, depois de introduzida em uma mistura de borracha antes da vulcanização, comporta-se como um negro de carbono semiativo no sentido da norma ASTM D1765-00.

[035] Em geral, a substância carbonizada de acordo com a presente invenção possui uma superfície específica compreendida entre 25 e 40 m^2/g.

[036] A substância carbonizada de acordo com a presente invenção é diretamente aproveitável na fieira, em particular a título de carga de

reforço para a fabricação de misturas de borracha.

[037] A substância carbonizada de acordo com a presente invenção compreende ainda dióxido de titânio e/ou óxido de zinco. De fato, todo o dióxido de titânio e/ou o óxido de zinco que se encontrava nos granulados de borracha de partida se encontra na substância carbonizada proveniente da reação de pirólise. O dióxido de titânio e/ou o óxido de zinco é (são) o catalisador de vulcanização que foi utilizado para vulcanizar a borracha constitutiva dos granulados. Como o óxido ZnO e/ou TiO2 são catalisadores de vulcanização comumente utilizados na preparação de misturas de borracha, quando a substância carbonizada de acordo com a presente invenção for utilizada como carga de reforço para a fabricação de misturas de borracha, não é preciso adicionar óxido de zinco e/ou dióxido de titânio adicional, o que é uma vantagem não apenas em termos de simplicidade de uso, mas também pelo fato de que esses compostos são caros.

[038] A substância carbonizada de acordo com a presente invenção compreende ainda enxofre. Ora, o enxofre é útil para a vulcanização das peças de borracha. De fato, o enxofre permite realizar a reticulação entre as cadeias macromoleculares de elastômeros.

[039] A substância carbonizada de acordo com a presente invenção é, portanto, particularmente apropriada para um uso a título de carga de reforço para a fabricação de misturas de borracha.

[040] Entende-se por “carga de reforço” uma carga que, adicionada a uma mistura, permite, após a vulcanização dessa mistura, obter um vulcanizado que apresenta uma melhor resistência mecânica e em particular, uma melhor resistência à ruptura e uma melhor resistência à abrasão.

[041] Em um modo de realização do primeiro aspecto, o processo de transformação de granulados de borracha em substância

carbonizada é conduzindo aproveitando ainda a fase gasosa produzida durante a pirólise. Nesse modo de realização, o processo compreende ainda as seguintes etapas:

(c) separar por destilação os compostos da fase gasosa obtida durante a etapa (a) que possuem uma temperatura de ebulição superior a 300°C através do que uma composição líquida, chamado óleo pesado, é obtido, (d) recuperar o óleo pesado obtido durante a etapa (c).

[042] Em um modo de realização específico, que é mais frequentemente utilizado (em particular por razões práticas), o processo compreende as etapas de:

(c) separar por destilação os compostos da fase gasosa obtida durante a etapa (a) em forma de três frações, ou seja,

- os compostos que possuem uma temperatura de ebulição superior a 300°C com os quais uma primeira composição líquida, chamada óleo pesado, é obtida,

- os compostos que possuem uma temperatura de ebulição superior à temperatura ambiente e inferior a 300°C, com os quais uma segunda composição líquida, chamada óleo leve, é obtida,

- os compostos que possuem uma temperatura de ebulição inferior à temperatura ambiente, com os quais uma composição gasosa, chamada gás enriquecido, é obtida,

(d) recuperar o óleo pesado obtido durante a etapa (c),

(e) eventualmente recuperar o gás enriquecido e o óleo leve obtidos durante a etapa (c).

[043] Nesses modos de realização são vantajosamente produzidos conjuntamente a substância carbonizada aproveitável e óleo pesado aproveitável.

[044] O “gás enriquecido” designa uma mistura cujos

constituintes possuem uma temperatura de ebulição inferior à temperatura ambiente e que é constituído principalmente pelos seguintes componentes: metano, butano, etano, etileno, propileno, hidrocarbonetos com C_4 (em particular C_4H_8, C_4H_{10}), diidrogênio, nitrogênio, dioxigênio, monóxido e dióxido de carbono e água cujas proporções variam de acordo com os parâmetros operatórios.

[045] "Óleo leve" designa a composição líquida proveniente da fase gasosa, cujos componentes possuem uma temperatura de ebulição inferior a aproximadamente 300°C.

[046] "Óleo pesado" designa a composição líquida proveniente da fase gasosa, cujos componentes possuem uma temperatura de ebulição superior a aproximadamente 300°C.

[047] "Temperatura ambiente" designa uma temperatura geralmente compreendida entre 5 e 35°C, em particular de 15 a 25°C.

[048] O processo de acordo com a presente invenção possui a vantagem de fornecer produtos que são diretamente aproveitáveis, em particular para a indústria da borracha.

[049] O gás enriquecido e o óleo leve podem ser recuperados. Eles podem eventualmente ser queimados para fornecer energia térmica, por exemplo para aquecer o recinto de pirólise utilizado para realizar a pirólise.

[050] De acordo com um terceiro aspecto, a presente invenção trata igualmente do óleo pesado suscetível de ser obtido de acordo com o processo precitado.

[051] O óleo pesado apresenta de preferência um ponto flash, tipicamente superior a 210°C, por exemplo entre 210 e 300 °C (de acordo com a norma ISO 2592), e uma ou mais características preferenciais indicadas na tabela a seguir.

TABELA 1

PROPRIEDADES TÍPICAS DO ÓLEO PESADO

Propriedades	Faixas de valores
Densidade à temperatura de 15°C, kg/m^3	700-1100, de preferência 800-1000
Teor de enxofre, %	0,7-1,5, de preferência 0,9-1,1
Teor de cloro, %	0,005-0,1, de preferência 0,01 a 0,06
Teor de impurezas mecânicas, %	0,1-0.2, de preferência 0,13-0,15
Teor de água, %	2-15, de preferência 5-11
Teor de emulsões, %	1-3, de preferência 2,0 a 2,5
Temperatura de inflamação, °C	30-50, de preferência 34-40
Viscosidade cinemática a 40°C, mm^2/s	7-13, de preferência 9-11
Índice de ácido, mg KOH/g	3-6, de preferência 4-5
Resíduos de incineração, %	0,01-0,05, de preferência 0,02-0,04
Resíduos de carbonização, %	1-3, de preferência 1,9-2,1

[052] O óleo pesado obtido pelo processo de acordo com a presente invenção pode ser utilizado a título de plastificante, em particular para a fabricação de peças de borracha. Deve-se notar que o óleo pesado obtido pelo processo corresponde a um plastificante de baixo teor de Hidrocarboneto Aromático Policíclico (HAP), que é particularmente adaptado às recentes evoluções da legislação na matéria.

[053] Os plastificantes são utilizados para facilitar a realização das misturas de elastômeros durante sua fabricação melhorando em particular a viscosidade e as propriedades de escoamento. Eles contribuem igualmente para as propriedades mecânicas do elastômero após a vulcanização.

[054] De acordo com um quarto aspecto, a presente invenção trata igualmente de uma composição que compreende:

- a substância carbonizada tal como definida acima,

- pelo menos um elastômero,

-eventualmente óleo pesado tal como definido acima.

[055] A presente invenção trata de uma composição que compreende:

- a substância carbonizada tal como definida acima,

- pelo menos um elastômero.

[056] A presente invenção trata de uma composição que compreende:

- a substância carbonizada tal como definida acima,
- pelo menos um elastômero,
- óleo pesado tal como definido acima.

[057] Essas composições são úteis para a fabricação de misturas mestre para a indústria da borracha.

[058] Por “mistura mestre” entende-se uma mistura que pode ser utilizada como tal ou como constituinte da formulação final para a fabricação de peças de borracha por vulcanização.

[059] Por “elastômero” entendem-se todos os tipos de borracha sintéticos e a borracha natural. Os elastômeros utilizados de preferência a borracha natural proveniente da HEVEA e/ou o copolímero SBR de Estireno e de Butadieno.

[060] Como indicado acima, a substância carbonizada de acordo com a presente invenção comporta enxofre que está, geralmente, em quantidade suficiente para realizar a vulcanização da borracha. Deve-se notar, todavia, que durante a pirólise, uma parte do enxofre contida inicialmente nos granulados de borracha é eliminada na fase gasosa em forma de diferentes moléculas orgânicas voláteis e que apenas uma parte mais ou menos significativa do enxofre se encontra na substância carbonizada. Na maior parte dos casos, a substância carbonizada comporta enxofre suficiente para realizar a vulcanização. Nos casos mais raros em que o teor de enxofre obtido é insuficiente, ele pode ser completado se por preciso pela adição do enxofre, em particular de qualidade triturado ventilado, um pouco antes da vulcanização.

[061] Nas misturas mestre que utilizam a substância carbonizada de acordo com a presente invenção, é vantajoso de acordo com uma técnica

conhecida em si adicionar ácido esteárico, que serve de ativador de vulcanização. Pode-se também adicionar enxofre e/ou óxido de zinco ou dióxido de titânio.

[062] Em um modo de realização preferido, a composição de tipo mistura mestre de acordo com a presente invenção compreende:

- 50 a 150 partes em peso de substância carbonizada,
- 80 a 120 partes em peso de pelo menos um elastômero, e
- eventualmente 25 a 75 partes em peso de óleo pesado.

[063] Em um modo de realização particularmente preferido, a composição de tipo mistura mestre de acordo com a presente invenção compreende:

- 50 a 150 partes em peso de substância carbonizada,
- cerca de 100 partes em peso de pelo menos um elastômero.

[064] Em outro modo de realização particularmente preferido, a composição de tipo mistura mestre de acordo com a presente invenção compreende:

- 50 a 150 partes em peso de substância carbonizada,
- cerca de 100 partes em peso de pelo menos um elastômero, e
- 25 a 75 partes em peso de óleo pesado.

[065] O elastômero pode por exemplo ser de tipo SBR série 1500 ou série 1700.

[066] A presente invenção trata igualmente do uso da substância carbonizada precitada, do óleo pesado precitado ou da composição precitada para a preparação de uma mistura mestre.

[067] De acordo com um quinto aspecto, a presente invenção trata igualmente das instalações apropriadas para a transformação de granulados de borracha de acordo com os processos definidos acima.

[068] A presente invenção trata de uma instalação para a

transformação de granulados de borracha em substância carbonizada, que compreende um recinto de pirólise dotado de meios de aquecimento externo que permitem aquecer o referido recinto a uma temperatura de 400 a 500°C, e que compreende:

- uma primeira entrada dotada de meios de introdução de granulados de borracha,

- uma segunda entrada dotada de meios de introdução de água no estado líquido situada à jusante da referida primeira entrada,

- uma primeira saída dotada de meios de evacuação dos produtos sólidos da pirólise associados a meios de recuperação dos produtos sólidos da pirólise, e

- uma segunda saída dotada de meios de evacuação da fase gasosa produzida durante a pirólise.

[069] Por “recinto de pirólise”, designa-se o meio fechado no qual a pirólise é efetuada. O recinto de pirólise é de preferência vertical, de modo que a segunda entrada dotada de meios de introdução de água no estado líquido fique situada em um nível mais baixo que a primeira entrada dotada de meios de introdução de granulados de borracha. Assim, o granulado de borracha se transforma em particular em substância carbonizada durante a pirólise, e a substância carbonizada desce ao longo do reator até o nível da segunda entrada do recinto de pirólise em que a água líquida chega e “tempera” a reação de pirólise.

[070] O recinto de pirólise é dotada de meios de aquecimento externo. O calor não provém dos produtos introduzidos no recinto (granulados de borracha e água).

[071] O recinto de pirólise é aquecido por aquecimento externo, que permite atingir a temperatura de pirólise. O recinto de pirólise comporta geralmente um eixo central, que é geralmente igualmente aquecido. De

preferência, o eixo central é dotado de pás de agitação.

[072] Em um modo de realização particular, o aquecimento do sistema de aquecimento externo provém pelo menos em parte da combustão do gás enriquecido e/ou do óleo leve obtidos pelo processo de acordo com a presente invenção.

[073] Vantajosamente, os meios de introdução dos granulados de borracha de que é dotada a primeira entrada do recinto de pirólise compreendem meios de introdução de água conjunta com a introdução dos granulados de borracha (os granulados de borracha introduzidos são "molhados"). Por "introdução conjunta", entende-se que os granulados de borracha são introduzidos com a água. Tipicamente, os meios de introdução de granulados de borracha compreendem uma parte tubular que contém um parafuso inclinado sem fim que permite levar a mistura água/granulados até a primeira entrada.

[074] O recinto de pirólise compreende uma segunda entrada dotada de meios de introdução de água no estado líquido. Geralmente, a maior parte da água é introduzida por essa segunda entrada.

[075] A água é, portanto, introduzida por duas entradas no recinto de pirólise: de um lado, pela primeira entrada e conjuntamente com os granulados de borracha, que são introduzidos molhados no recinto de pirólise, de outro lado, pela segunda entrada consagrada à água.

[076] O recinto de pirólise é isento de meios específicos de entrada e/ou de saída de vapor de água superaquecido. De fato, a água é introduzida no recinto de pirólise em forma líquida. Durante a pirólise, a água que se transforma em vapor de água sob o efeito do calor é eliminada na fase gasosa, e o vapor de água é, portanto, evacuado pelos meios de evacuação da fase gasosa.

[077] Em um modo de realização, na instalação precitada, os

meios de introdução de granulados de borracha de que é dotada a primeira entrada do recinto de pirólise compreendem um dispositivo de pré-mistura dos granulados e de água que permite obter uma pré-mistura de água e de granulados de borracha sensivelmente isenta de ar.

[078] Em um modo de realização particular, na instalação precitada, os meios de introdução de granulados de borracha de que é dotada a primeira entrada do recinto de pirólise compreendem um dispositivo de pré-mistura dos granulados e de água que permitem obter uma pré-mistura isenta de ar.

[079] O dispositivo de pré-mistura pode em particular ser um recipiente cônico que comporta granulados de borracha e de a água e cuja extremidade inferior está ligada ao parafuso inclinado sem fim que alimenta o recinto de pirólise com granulado e em água, tal como ilustrado na figura 2.

[080] Esse dispositivo permite vantajosamente impedir a entrada de ar, e portanto d'oxigênio, no recinto de pirólise, o que permite efetuar a pirólise em uma atmosfera deficiente em oxigênio.

[081] Em outro modo de realização, a instalação precitada é apropriada para a transformação de granulados de borracha em substância carbonizada com produção conjunta de óleo pesado, e compreende ainda uma coluna de destilação em comunicação fluida com os meios de evacuação da fase gasosa, e a referida coluna de destilação é própria para separar os compostos da referida fase gasosa que possuem uma temperatura de ebulição inferior a 300°C e em que a referida coluna de destilação compreende uma saída dotada de meios de recuperação do referido óleo pesado.

[082] Nesse modo de realização, a fase gasosa que sai do recinto de pirólise é dirigida para uma coluna de destilação.

[083] A coluna de destilação permite assim separar o óleo

pesado dos outros componentes da fase gasosa.

[084] Em um modo de realização preferido, a coluna de destilação é própria para separar:

- os compostos da referida fase gasosa que possuem uma temperatura de ebulição superior a 300°C com os quais uma primeira composição líquida, chamada óleo pesado, é obtida,

- os compostos da referida fase gasosa que possuem uma temperatura de ebulição superior à temperatura ambiente e inferior a 300°C, com os quais uma segunda composição líquida, chamada óleo leve, é obtida,

- os compostos da referida fase gasosa que possuem uma temperatura de ebulição inferior à temperatura ambiente, com os quais uma composição gasosa, chamada gás enriquecido, é obtida, e

a referida coluna de destilação compreende uma primeira saída dotada de meios de recuperação do referido óleo pesado, uma segunda saída dotada de meios de recuperação do referido óleo leve, uma terceira saída dotada de meios de recuperação do referido enriquecido.

[085] Nesse modo de realização, a coluna de destilação permite separar os constituintes da fase gasosa e isolar três fases: o gás enriquecido no topo da coluna, o óleo leve no meio da coluna e o óleo pesado na base da coluna. O gás enriquecido, o óleo leve e o óleo pesado podem ser armazenados antes do uso em reservatórios de armazenamento.

[086] Em um modo de realização preferido, a instalação comporta um resfriador de água em comunicação fluida com o gás enriquecido, e o referido resfriador de água é próprio para separar a água dos outros constituintes do gás enriquecido.

[087] Em um modo de realização particularmente preferido, a instalação comporta em ainda meios de recuperação da água em forma líquida e meios de reinjeção da água recuperada no recinto de pirólise.

[088] Esse modo de realização permite vantajosamente reciclar a água. A água é, portanto, introduzida no recinto de pirólise, no qual ele é transformado em vapor. Esse vapor escapa do reator com a fase gasosa. Após a separação da fase gasosa na coluna de destilação, o vapor de água é um dos constituintes do gás enriquecido. O resfriador de água permite condensar a água e separar a água dos outros constituintes do gás enriquecido. A água é então reenviada para o recinto de pirólise pelo reciclador de água.

[089] Por “coluna de destilação”, entende-se uma unidade de separação que permite separar os componentes contidos na fase gasosa por destilação.

[090] A instalação de acordo com a presente invenção apresenta a vantagem de ser autossuficiente em energia, ou seja, ela permite produzir pelo menos tanta energia quanto à energia que é necessária para alimentá-la (em particular para aquecer o recinto de pirólise).

[091] Diferentes características e modos de realização interessantes de da instalação estão ilustrados a seguir em relação às figuras anexas, nas quais:

as figuras 1 e 2 são representações de uma instalação de acordo com a presente invenção,

a figura 3 é uma vista em corte do dispositivo utilizado para a realização dos exemplos a seguir.

[092] Na figura 1 está representada uma instalação que comporta:

- um recinto de pirólise 10, dotado de meios de aquecimento externo 20, e que comporta:

-uma primeira entrada 30 dotada de meios de introdução de granulados de borracha 40,

- uma segunda entrada 50 dotada de meios de introdução de

água no estado líquido 60 situada à jusante da referida primeira entrada,

- uma primeira saída 70 dotada de meios de evacuação dos produtos sólidos da pirólise 80 associados a meios de recuperação dos produtos sólidos da pirólise 90,

- uma segunda saída 100 dotada de meios de evacuação da fase gasosa produzida durante a pirólise 110.

[093] Os meios de aquecimento externo 20 permitem aquecer o recinto 10 a uma temperatura de 400 a 500°C.

[094] Os granulados molhados são introduzidos pela primeira entrada 30 do recinto e a água é introduzida pela segunda entrada 50 do recinto. A segunda entrada 50 dotada de meios de introdução de água está situada à jusante (mais baixo que) a primeira entrada 30 dotada de meios de introdução de granulados: Os granulados de borracha são submetidos à reação de pirólise e se transformam em substância carbonizada deslocando-se para a parte inferior do recinto. A reação de pirólise é então “temperada” pela chegada de água líquida que chega pela segunda entrada.

[095] A pirólise é realizada no recinto de pirólise.

[096] A fase gasosa produzida durante a pirólise é evacuada do recinto pela segunda saída 90, e os produtos sólidos (substância carbonizada) são evacuados do recinto pela primeira saída 70, para serem finalmente recuperados no meio de recuperação dos produtos sólidos da pirólise 90, por exemplo um reservatório de armazenamento de produtos sólidos da pirólise.

[097] Na figura 2 está representada uma instalação (em corte) que compreende um recinto de pirólise 10, dotado de meios de aquecimento externo 20, que comporta:

- uma primeira entrada 30 dotada de meios de introdução de granulados de borracha 40 que compreende:

- uma parte tubular 120 que contém um parafuso inclinado sem fim 130, e

- um dispositivo de pré-mistura dos granulados e de água 140, em particular um tanque cônico 150, e cuja extremidade inferior está ligada à parte tubular 120,

- uma segunda entrada 50 dotada de meios de introdução de água no estado líquido 60 situada à jusante da referida primeira entrada,

- uma primeira saída 70 dotada de meios de evacuação dos produtos sólidos da pirólise 80 associados a meios de recuperação dos produtos sólidos da pirólise 90,

- uma segunda saída 100 dotada de meios de evacuação da fase gasosa produzida durante a pirólise 110,

- um eixo central 160, muni de pás de agitação 170.

[098] A parte tubular 120 que contém o parafuso inclinado sem fim 130 leva a mistura água/granulados para a primeira entrada 30.

[099] O dispositivo de pré-mistura dos granulados e de água 140 que comporta granulados de borracha e água permite obter uma pré-mistura de água e de granulados de borracha sensivelmente isenta de ar.

[0100] Na figura 3 está representada uma instalação (em corte) que compreende:

- um tanque de armazenamento 180 ligado ao recinto de pirólise 10,

um recinto de pirólise 10, dotado de meios de aquecimento externo 20, e que compreende:

- uma primeira entrada 30 dotada de meios de introdução de granulados de borracha 40,

- uma segunda entrada 50 dotada de meios de introdução de água no estado líquido 60 situada à jusante da referida primeira entrada 30,

- uma primeira saída 70 dotada de meios de evacuação dos produtos sólidos da pirólise 80 associados a meios de recuperação dos produtos sólidos da pirólise 90, e

- uma segunda saída 100 dotada de meios de evacuação da fase gasosa produzida durante a pirólise 110,

- uma coluna de destilação 190, em comunicação fluida com os meios de evacuação da fase gasosa produzida durante a pirólise dos granulados de borracha 110 em segunda saída 100 do recinto de pirólise, sendo que a referida coluna de destilação 190 compreende:

- uma primeira saída 200 dotada de meios de recuperação do referido óleo pesado 210, em particular um reservatório de armazenamento de óleo pesado,

- uma segunda saída 220 dotada de meios de recuperação do referido óleo leve 230, em particular um reservatório de armazenamento dos óleos leves,

- uma terceira saída 240,

- meios de recuperação da água em forma líquida, em particular:

- um resfriador de água 250 em comunicação fluida com o topo da coluna de destilação 190 pela terceira saída 240, e dotado de meios de recuperação do gás enriquecido 260, em particular um reservatório de armazenamento de gás enriquecido,

- um reciclador de água 270, e

- meios de reinjeção da água recuperada no recinto de pirólise 280.

[0101] O tanque de armazenamento 180 contém granulados de borracha e de a água.

[0102] O resfriador de água 250 resfria o gás enriquecido proveniente do topo da coluna de destilação 190.

[0103] A coluna de destilação 190 separa os compostos da fase gasosa proveniente da pirólise em três fases:

- os compostos da referida fase gasosa que possuem uma temperatura de ebulição superior a 300°C com os quais uma primeira composição líquida, chamada óleo pesado, é obtida, e esse óleo pesado é evacuado da coluna de destilação pela primeira saída 200,

- os compostos da referida fase gasosa que possuem uma temperatura de ebulição superior à temperatura ambiente e inferior a 300°C, com os quais uma segunda composição líquida, chamada óleo leve, é obtida, e esse óleo leve é evacuado da coluna de destilação pela segunda saída 220,

- os compostos da referida fase gasosa que possuem uma temperatura de ebulição inferior à temperatura ambiente, com os quais uma composição gasosa, chamada gás enriquecido, é obtida, e esse gás enriquecido é evacuado da coluna de destilação pela terceira saída 240.

[0104] O reciclador de água 270 recicla a água do gás enriquecido para o recinto de pirólise 10.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

[0105] 2 kg/h de granulados de borracha (granulados de 1,0 a 4,0 mm (% de têxtil: ≤ 1,5% - areia: 1% - metal ≤ 0,1%) - ABC RECYCLING®) e 0,25 litro de água/hora são introduzidos em um recinto de pirólise aquecido a 495C. 0.8 kg de substância carbonizada são recuperados por hora. A fase gasosa formada durante a pirólise é separada em gás enriquecido (0,3 kg/h), em óleo pesado (0,5 kg/h) e em óleo leve (0,4 kg/h).

[0106] A tabela 2 apresenta as características da substância carbonizada semiativa obtida comparadas com as características da fuligem N–330® caracterizada de acordo com uma norma ASTM que lhe conferem a qualidade de um negro de carbono semiativo.

TABELA 2

COMPARAÇÃO DA FULIGEM N-330® E DA SUBSTÂNCIA CARBONIZADA OBTIDA

ENSAIOS DA FULIGEM	NORMA	N-330®	Substância carbonizada semiativa
Índice de iodo [g/kg]	ASTM D 1510	82,6	105,7
Absorção (ftalato de dibutila DBP), [cm^3/100g]	ASTM D 2414	101,7	-
Adsorção (Brometo de cetiltrimetil amônio CTAB), [m^2/g]	ASTM D 3765	81,7	84,7
Força de colorização, [%]	ASTM D 3265	102,1	59,2
Perda de peso durante a secagem a 125°C, [%]	ASTM D 1509	0,15	0,75
Teor de cinza, [%]	ASTM D 1506	0,31	12,0
Teor de enxofre, [%]	ASTM D 1619	0,39	2,43

[0107] Foi constatado que a substância carbonizada obtida comporta teores elevados de matéria aproveitável.

[0108] A substância carbonizada de acordo com a presente invenção apresenta um grande teor de cinzas: 12 %, em que quase a metade é constituída de óxido de zinco (ZnO) (tabela 3). A substância carbonizada de acordo com a presente invenção contém igualmente uma quantidade significativa de enxofre.

TABELA 3

COMPOSIÇÃO DA CINZA OBTIDA

POR INCINERAÇÃO DA SUBSTÂNCIA CARBONIZADA DE ACORDO COM A INVENÇÃO

Componente	Teor [%]
Na_2O	0,486602
Li_2O	0,001213
K_2O	0,175399
ZnO	**49,61224**
Fe_2O_3	1,34167
As_2O_3	0,00225
CrO_3	0,032389
CdO	0,000218
PbO	0,022657
CoO	0,182031
NiO	0,009114
CuO	0,088711
HgO	6,55 E -05
SiO_2	29,9
CaO	6,124958

Componente	Teor [%]
MgO	4,129356
Al_2O_3	2,886896

[0109] A tabela 4 reúne das características técnicas de dois lotes de óleo pesado obtidos pelo processo de acordo com a presente invenção.

TABELA 4

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DE DOIS LOTES DE ÓLEO PESADO OBTIDAS PELO PROCESSO DE ACORDO COM A INVENÇÃO

N°	Características	Ensaio 1	Ensaio 2
1.	Densidade à temperatura de 15°C, kg/m^3	917,2	920,5
2.	Teor de enxofre, %	1,36	1,73
3.	Viscosidade cinemática a 40°C, mm^2/s (medida com um viscosímetro com capilar de vidro)	63,8 (80°C)	29,6 (90°C)
4.	Temperatura de solidificação, °C	10	28

EXEMPLO 2

[0110] A substância carbonizada obtida no exemplo 1 foi utilizada como carga de reforço para a fabricação de misturas de borracha. Mais precisamente, na mistura, 50% de fuligem N-330® classicamente utilizada pela indústria borracheira como carga de reforço foram substituídos por substância carbonizada.

[0111] A tabela 5 detalha, a título de comparação, a composição das misturas 1 e 2, a mistura 1 (controle) que compreende ainda como carga de reforço 100% de fuligem N-330® e a mistura 2 que compreende ainda como carga de reforço uma mistura 50% de fuligem N-330® / 50% de substância carbonizada do exemplo 1.

TABELA 5

COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS 1 E 2

MATÉRIA PRIMA	Mistura 1	Mistura 2
Borracha sintética (KER® N-29 de Synthos Dwory®)	53,1	53,1
Borracha sintética (KER® 8512 Synthos Dwory®)	7,7	7,7
Fuligem N-330® (Bydgoskie Zakłady Przemysłu Gumowego "STOMIL" S.A.)	**22,4**	**11,2**

MATÉRIA PRIMA	Mistura 1	Mistura 2
Fuligem N-539® (Bydgoskie Zakłady Przemysłu Gumowego "STOMIL" S.A.)	4,4	4,4
Substância carbonizada obtida no exemplo 1	**-**	**11,2**
Óxido de zinco (branco de zinco)	3,1	2,4
ácido esteárico	0,8	0,8
Acelerador TMTD (dissulfeto de tetrametil tiurama)	0,1	0,1
Acelerador CBS (n-ciclohexil-2-benzotiazol sulfonamida)	1,3	1,3
Enxofre triturado	0,7	0,7
Colófano	0,4	0,4
Óleo Nytex® (plastificante)	6	6
Caulim	-	0,7

[0112] A tabela 6 reúne as propriedades físicas e mecânicas das misturas de borracha obtidas após a vulcanização.

TABELA 6

RESULTADOS DOS ENSAIOS FÍSICOS E MECÂNICOS

DAS MISTURAS 1 (CONTROLE) E 2

Tipo de ensaio	Mistura 1 (controle)	Mistura 2
Dureza (+- 5) [°Sh] (medida com um testador de dureza dinâmica shore A ASTM D 2240)	70	67
Peso específico [toneladas/m^3] ou densidade	1,10	1,11
Abrasividade [mm^3] (de acordo com norma DIN 53 516 e NFT 46 012 sob carga de 1 daN)	111	124
Resistência ao rasgamento [kN/m] (corpos de prova angulares entalhados) (Norma NF T 46-007))	10,7	11,3
Resistência à tensão [MPa] (De acordo com norma NF T46002 (módulo 300%))	19,4	20,5
Alongamento relativo (em relação ao comprimento inicial do corpo de prova) ou deformação à ruptura [%]	547	700

[0113] A mistura de borracha que compreende 50% de fuligem N-330® e 50% de substância carbonizada como carga de reforço possui propriedades similares à mistura de borracha obtida a partir de uma mistura mestre que compreende 100% de fuligem N-330®. A substituição da totalidade ou de uma parte da fuligem N-330® pela substância carbonizada é muito interessante do ponto de vista econômico, pois a fuligem N-330® é um produto caro.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO DE GRANULADOS DE BORRACHA EM UMA SUBSTÂNCIA CARBONIZADA, caracterizado por compreender as seguintes etapas:

(a) realizar uma pirólise dos granulados de borracha a uma temperatura compreendida entre 400 e 500°C introduzindo água líquida durante a pirólise com os quais uma substância carbonizada e uma fase gasosa são obtidas,

(b) recuperar a substância carbonizada obtida durante a etapa (a).

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela etapa (a) ser realizada à pressão atmosférica.

3. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado por compreender ainda as seguintes etapas:

(c) separar por destilação os compostos da fase gasosa obtida durante a etapa (a) que possuem uma temperatura de ebulição superior a 300°C com os quais uma composição líquida, chamada óleo pesado, é obtida;

(d) recuperar o óleo pesado obtido durante a etapa (c).

4. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pela porcentagem mássica de água em relação ao peso de granulados de borracha na etapa (a) variar de 5 a 20%.

5. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por ser realizado de acordo com um modo cíclico no qual a totalidade ou parte da água presente na fase gasosa presente na etapa (a) é recuperada e em que a água recuperada é reutilizada na etapa (a).

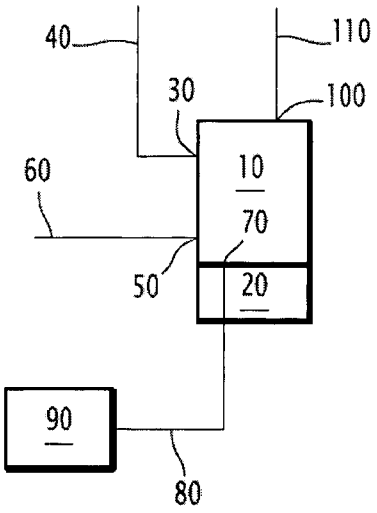

Fig. 1

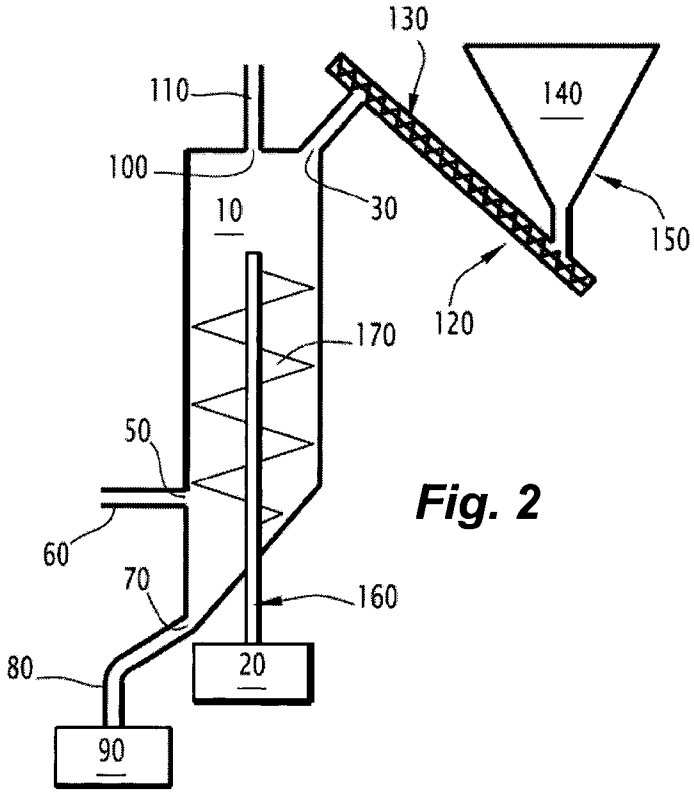

Fig. 2

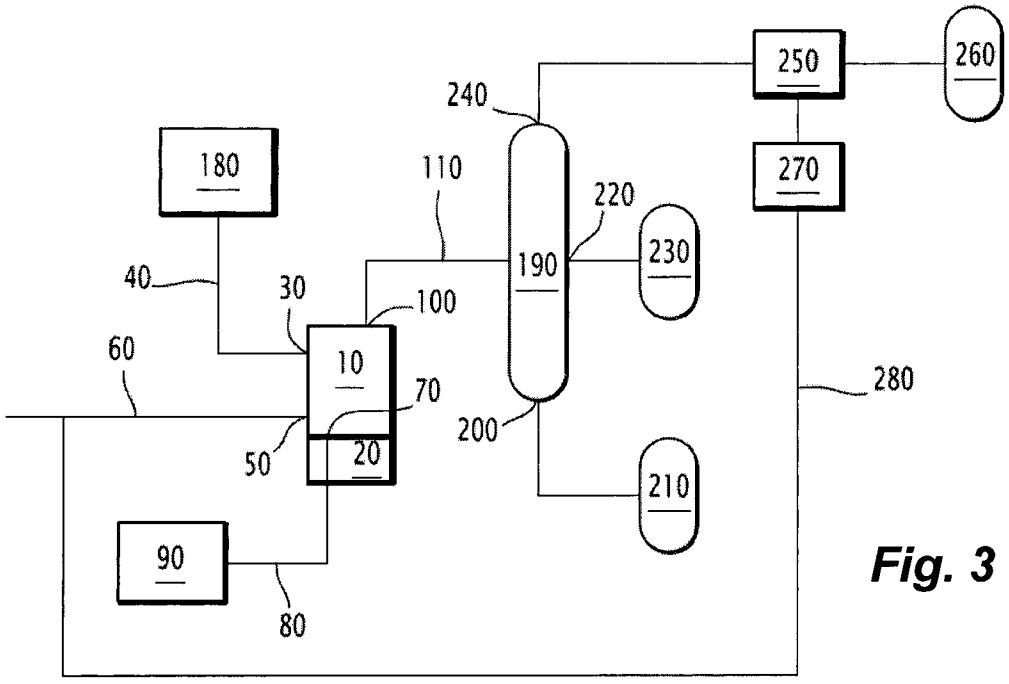

Fig. 3