Strategie e tecnologie per la sostenibilità e la circolarità nel settore gomma

Fabio Bacchelli

Technical Manager

Business Unit Advanced Materials

versalis

01

Economia circolare e sostenibilità
La prospettiva del produttore di materie prime

versalis

La prospettiva del produttore di materie prime

Versalis Revive® eSBR dry
Versalis Revive® eSBR OE

Agon®

Nuovi polimeri

- *Funzionalizzazione*
- *Eco-design*
- *Oli estensori sostenibili*
- *Chemicals sostenibili*

Masterbatch eSBR/polverino

Sostenibilità e circolarità

Gomma devulcanizzata

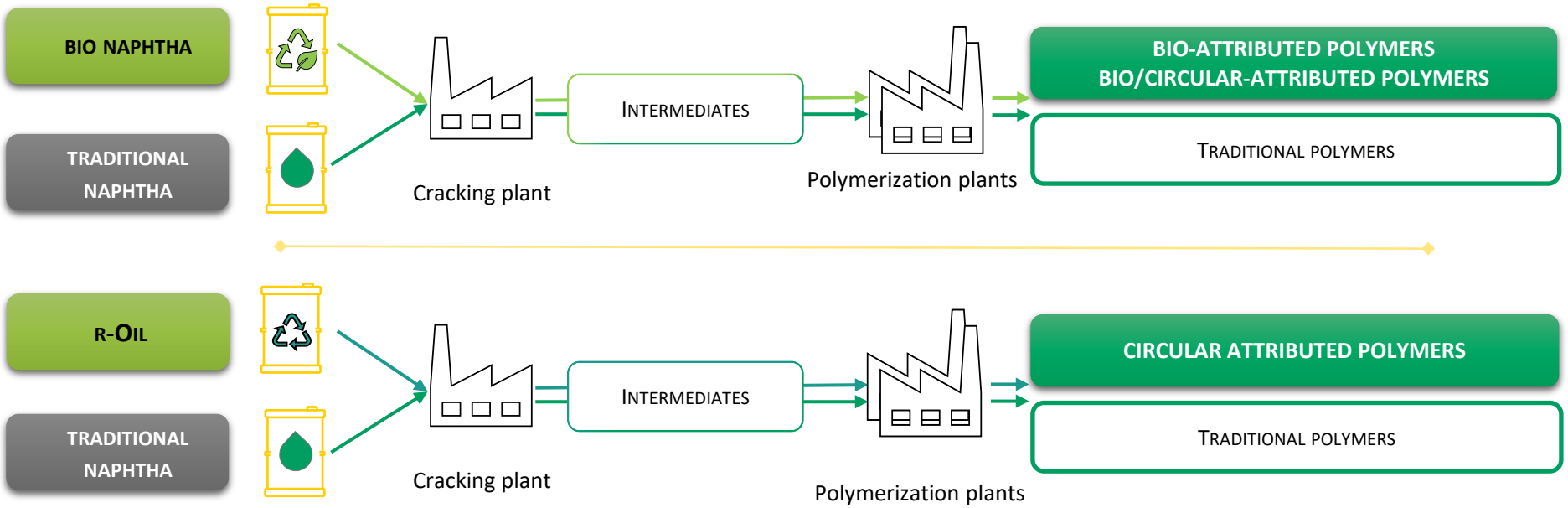
Mass Balance ISCC+

Versalis Revive® DVC 4T1

PRODOTTI BALANCE®

ATTRIBUZIONE DI SOSTENIBILITÀ ATTRAVERSO L'APPROCCIO MASS-BALANCE

Si tratta di una metodologia riconosciuta che consente di attribuire le caratteristiche di sostenibilità della materia prima alternativa ai prodotti finiti, anche se questa è miscelata con materie prime tradizionali.



PRODOTTI CERTIFICATE ISCC PLUS CERTIFIED BALANCE® CON DICHIARAZIONE DI SOSTENIBILITA'

versalis

Prodotti bio-attribuiti (mass-balance) o bio-based?

Secondo la definizione CEN/TC411, una percentuale minima di carbonio biogenico, misurabile utilizzando il metodo C14, deve poter essere rilevabile nei prodotti a base biologica, **mentre tale proporzione non deve essere rilevabile nei prodotti mass-balance.**

*Nach der Begriffsdefinition gemäß CEN/TC411 muss in biobasierten Produkten ein Mindestanteil von biogenem Kohlenstoff, messbar mit der C14 Methode, nachgewiesen werden können, während in Mass Balance Produkten ein solcher Anteil **nicht** nachweisbar sein **muss**.*

Verband der Chemischen Industrie e.V. | VCI

versalis

Caratteristiche di un prodotto bio-attribuito e certificato ISCC+

È caratterizzato da un % di bio-attribuzione

E’ associato ad un GHG saving di filiera

Si comporta come il prodotto standard

I GRADI BALANCE® CERTIFICATI ISCC PLUS SONO FORNITI CON UNA DICHIARAZIONE DI SOSTENIBILITÀ

versalis

Non stiamo parlando di nuovi argomenti

Value of the **Rubber** Hydrocarbon in **Reclaimed Rubber**

W. W. Vogt

Journal: Rubber Chemistry and Technology

Rubber Chemistry and Technology (1928) 1 (1): 50–58.

Rate of Cure of **Reclaimed Rubber**

Norman A. Shepard, Henry F. Palmer, George W. Miller

Journal: Rubber Chemistry and Technology

Rubber Chemistry and Technology (1928) 1 (1): 25–49.

Effect of Stearic Acid on Reclaimed Rubber

H. A. Winkelmann, E. B. Busenburg

Journal: Rubber Chemistry and Technology

Rubber Chemistry and Technology (1929) 2 (4): 627–632.

Advertisement from 1909 „Gummi-Lohnmüllerei“ for re-plastification or producing reclaim

Factors in Processing **Reclaimed Rubber**

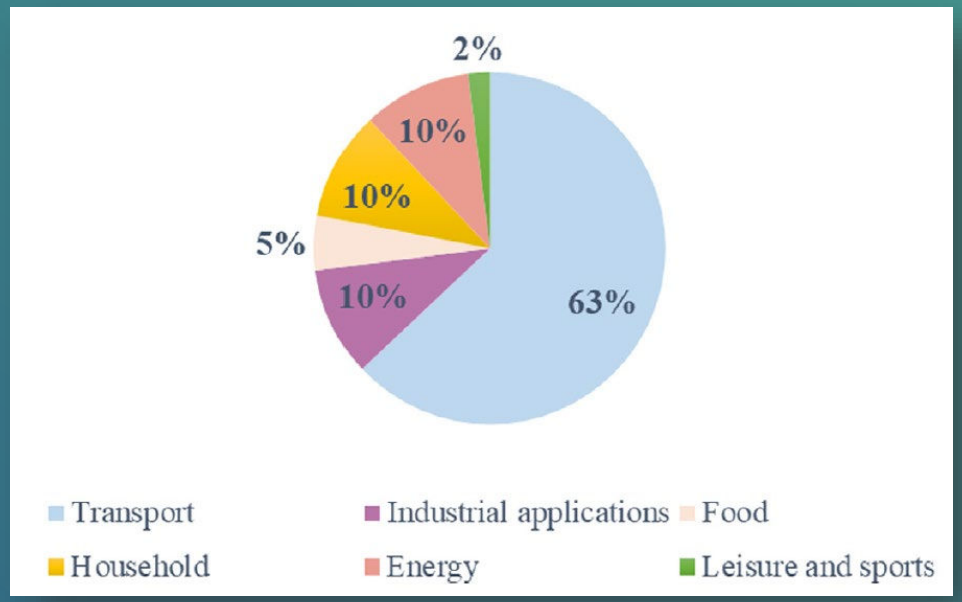
P. S. Shoaff

Journal: Rubber Chemistry and Technology

Rubber Chemistry and Technology (1928) 1 (1): 59–69.

versalis

Rifiuti in gomma



The European tyre and rubber manufacturers' association, The Rubber Goods Industry At a Glance, (2016). https://www.etrma.org/rubber-goods/ (accessed 2021).

Type of material (wt%)	Car tire	Truck tire	Off-road tire
Crumb rubber	70	70	78
Steel	17	27	15
Fibres and scrap	13	3	7

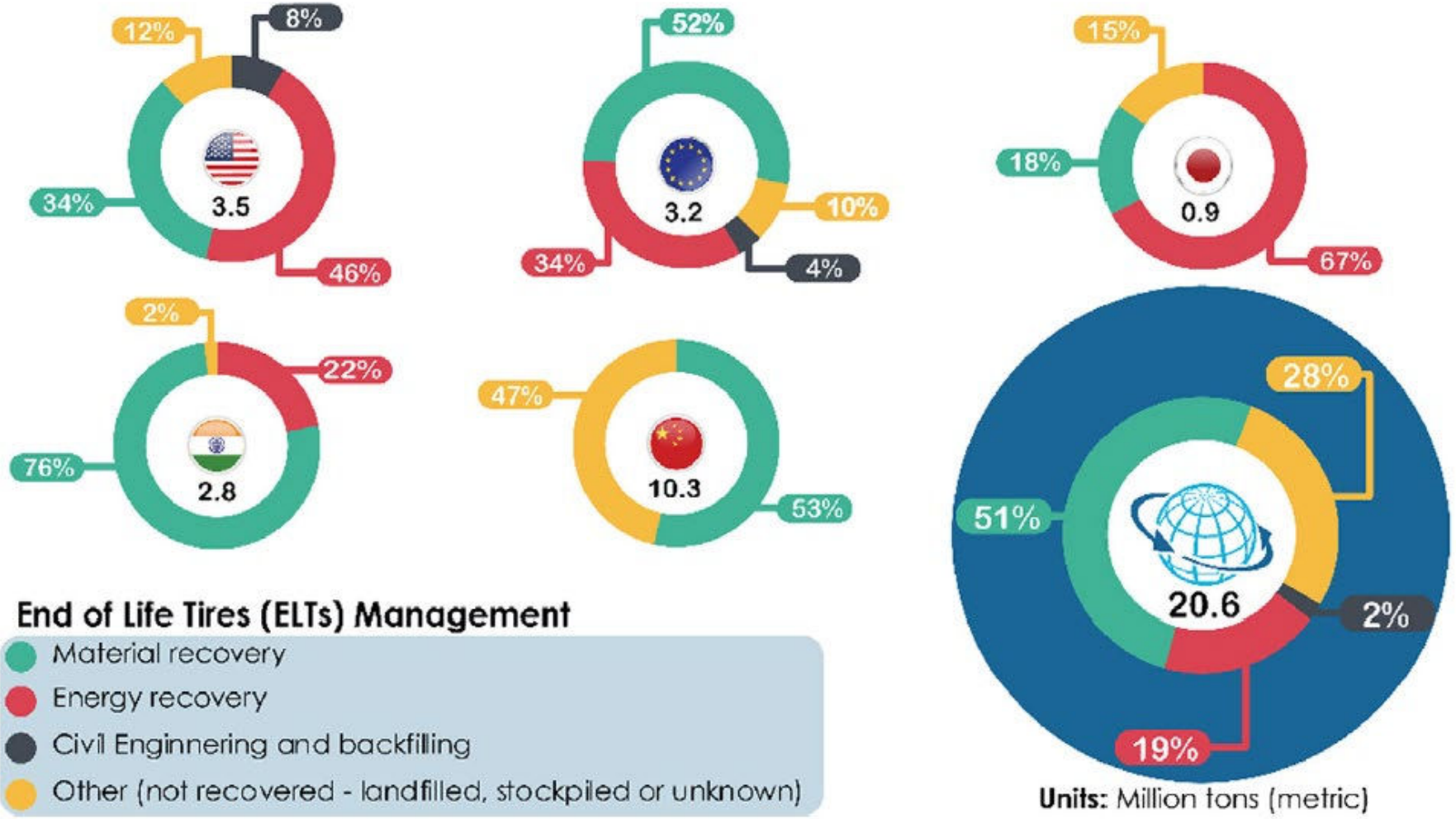
H. Chittella et al., *Polymer Degradation and Stability* 194, (2021) 109761

L. Bockstal, T. Berchem, Q. Schmetz, A. Richel, Devulcanisation and reclaiming of tires and rubber by physical and chemical processes : a review, J. Clean. Prod. 236 (2019) 117574

La fonte primaria di rifiuti di gomma arriva dallo pneumatico a fine vita

versalis

Gestione dello pneumatico a fine vita (ELT)



Araujo-Morera et al., *Waste Management* 126 (2021) 309–322

versalis

Utilizzo del concetto di economia circolare

European Tyre and Rubber manufacturers' association, Circular Economy. https://www.etrma.org/key-topics/circular-economy/ (accessed July17, 2021).

Gli pneumatici interrati possono rilasciare metalli e sostanze chimiche tossiche come stabilizzanti, plastificanti, ritardanti di fiamma e altri additivi a basso peso molecolare

L'economia circolare è un sistema che può essere impiegato per ridurre i rifiuti e la scarsità di materie prime attraverso l'uso continuo di risorse.

versalis

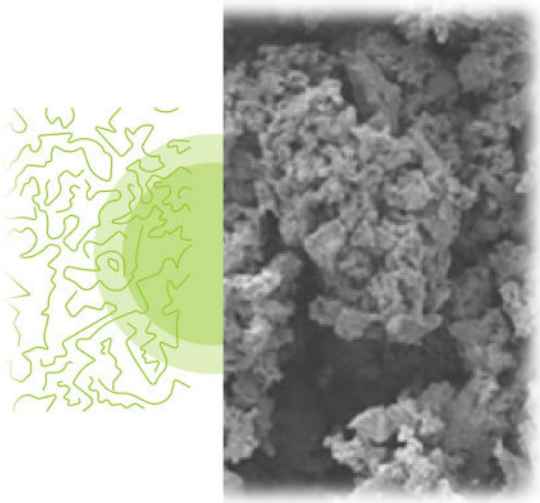
02

Masterbatch gomma vergine/polverino (GTR 200 µm) Revive® ESBR

versalis

Masterbatch eSBR/GTR: Revive® ESBR

Polverino da pneumatico a fine vita (GTR)



200 µm

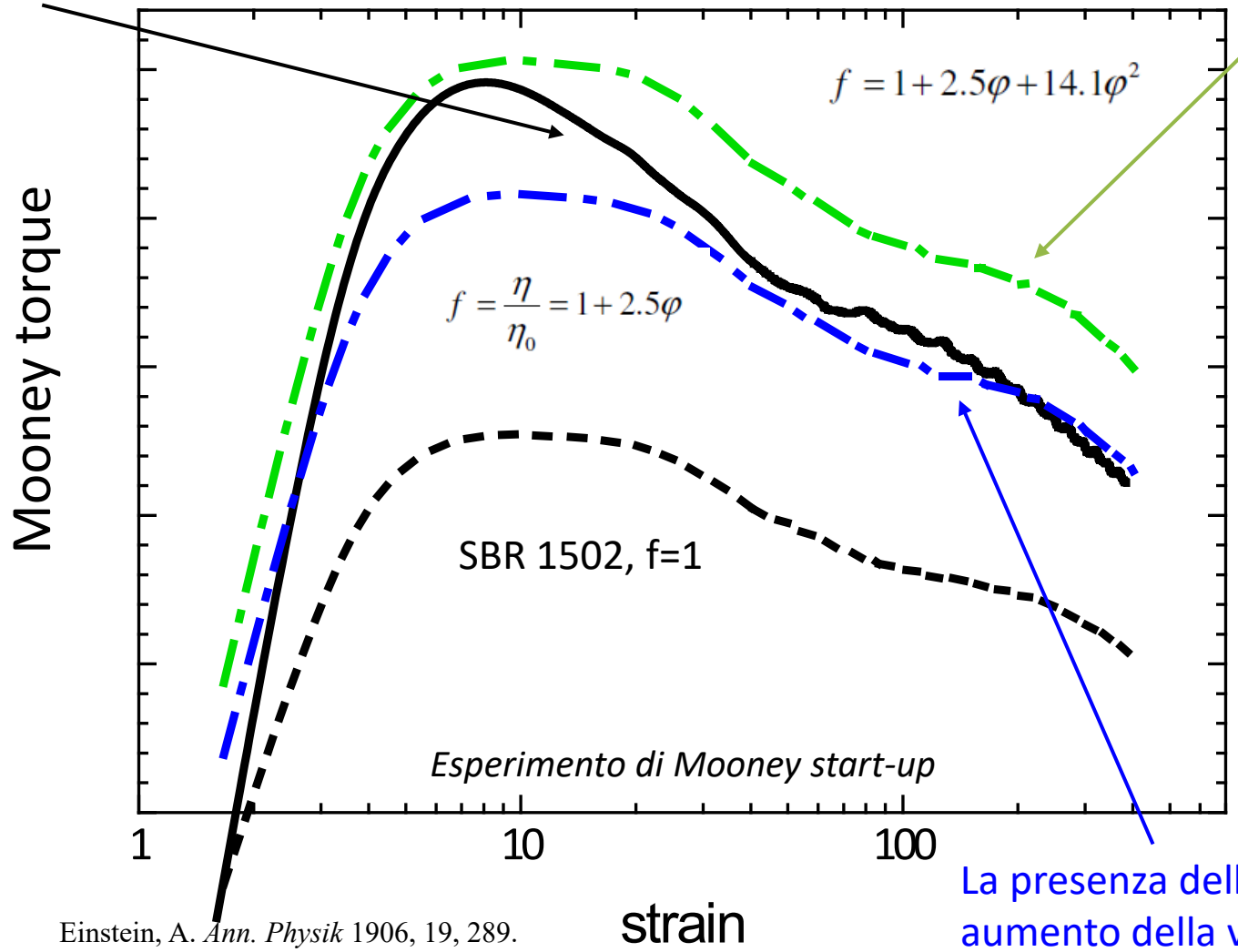
Possibile combinazione con eSBR da Mass-Balance/ISCC+

- ✓ *Sostenibilità e circolarità*
- ✓ *Ottimizzazione handling e stoccaggio materie prime*
- ✓ *Riduzione dell'inquinamento da polveri*
- ✓ *Riduzione del numero di ingredienti nel ciclo mescola*

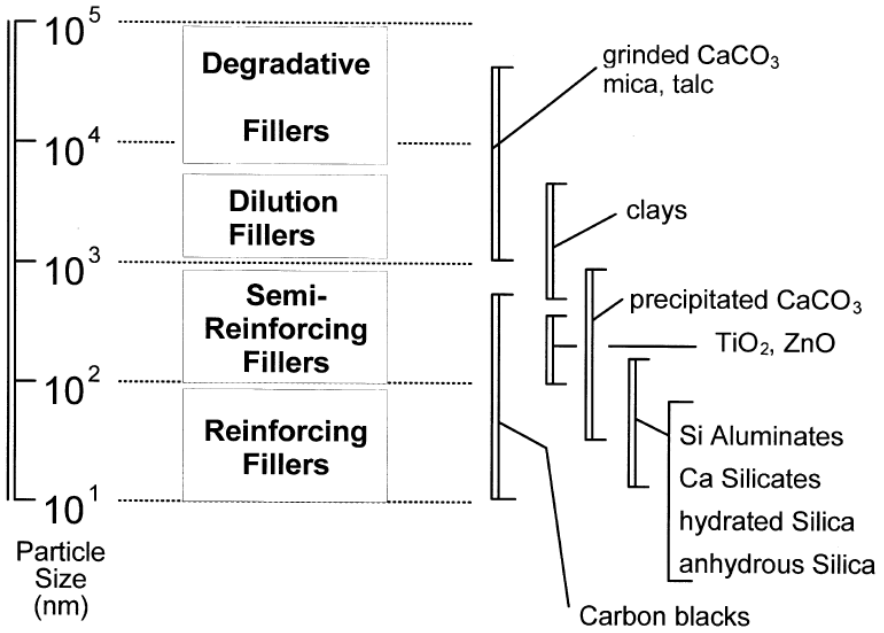
- *Microdispersione del polverino in fase lattice*
- *eSBR dry e OE*

Il polverino (GTR) come carica (non) rinforzante

Revive® ESBR: GTR non agisce da filler rinforzante



L'equazione di Guth-Gold risulta valida per cariche rinforzanti con network secondario

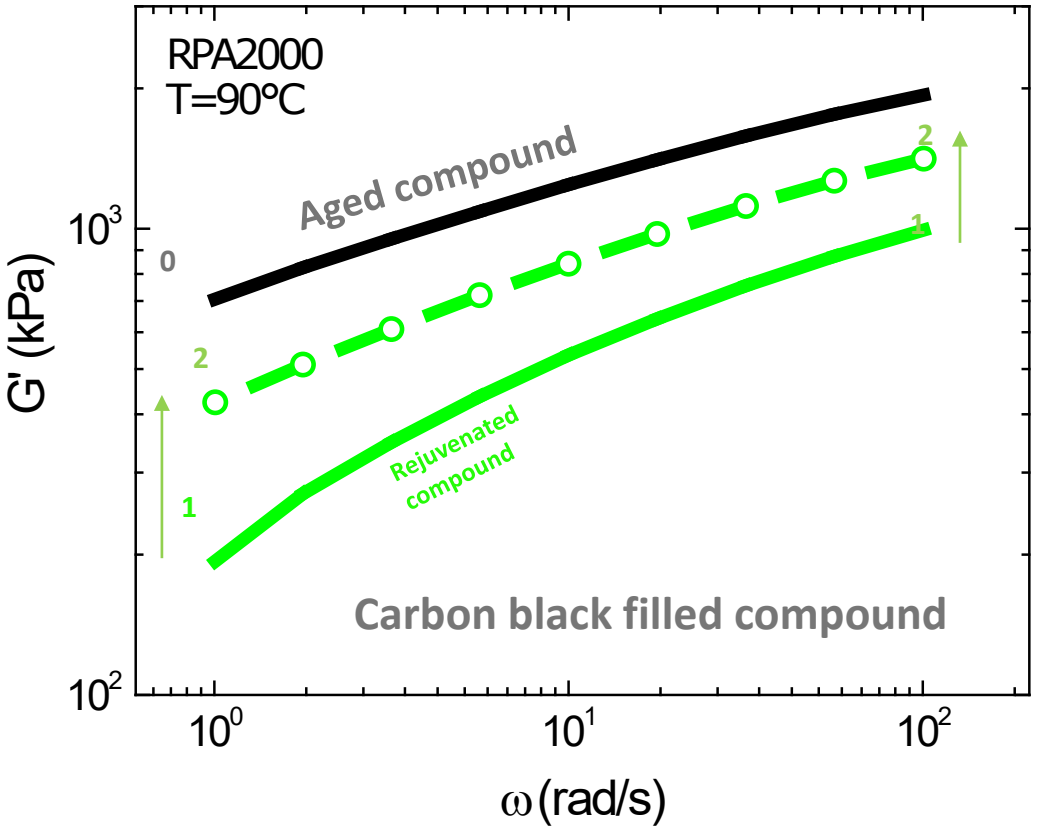


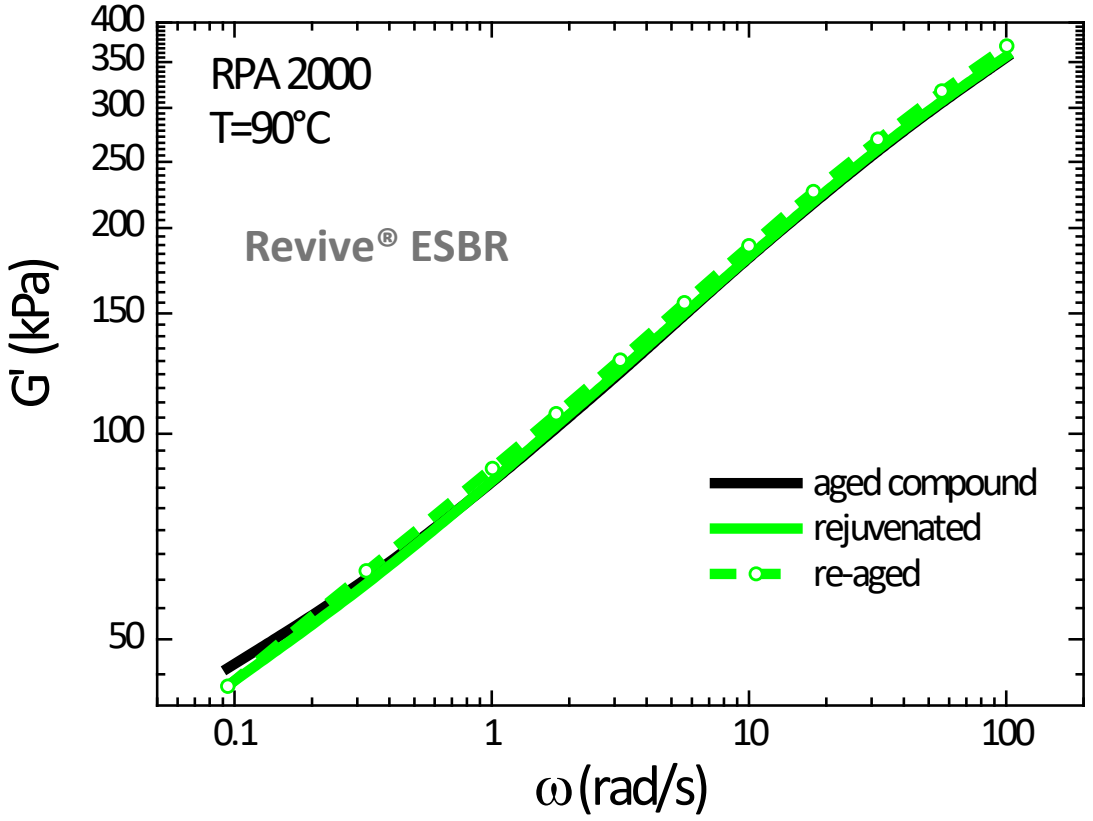
La presenza della carica si traduce in un aumento della viscosità per solo effetto idrodinamico (equazione di Einstein)

Einstein, A. *Ann. Physik* 1906, 19, 289.
Guth, O.; Gold, E. *Phys. Rev.* 1938, 63, 322.
Leblanc, J.L. *Rhéologie des élastomères*, Artel (1995)

Ageing: «ringiovanimento» reologico di una mescola caricata

I fenomeni di flocculazione sono trascurabili, Revive® SBR possiede un'ottima shelf life





La risposta elastica (modulo G') del Revive® ESBR differisce da quella di un generic Sistema gomma/carbon black. **L'invecchiamento del Revive® ESBR non di tipo filler-like**

F. Grasso, F. Bacchelli, H. Westenberg, A. Nocerino, L. Franchini, S. Coppola, KHK 2018

Effetto del polverino pre-disperso (tecnologia Revive® ESBR)

Mescola ASTM, SBR OE/Carbon black

Confronto tra:

a) Mescola con Revive® ESBR 17o23
b) Mescola con SBR 1723 + GTR

Proprietà	Ciclo corto	Ciclo lungo
	Revive ESBR vs Dry mixed GTR	**Revive ESBR vs Dry mixed GTR**
Viscosità mescola	**Migliore 20%**	**Migliore 20%**
Vulcanizzazione	Paragonabile	Paragonabile
Proprietà tensili	**Migliore 10%**	Paragonabile
Lacerazione	**Migliore 10%**	Paragonabile

L'intima dispersione del polverino (GTR) che caratterizza Revive® ESBR migliora le proprietà della mescola in caso di cicli di lavorazione particolarmente brevi
→ Riduzione del tempo di mescolamento

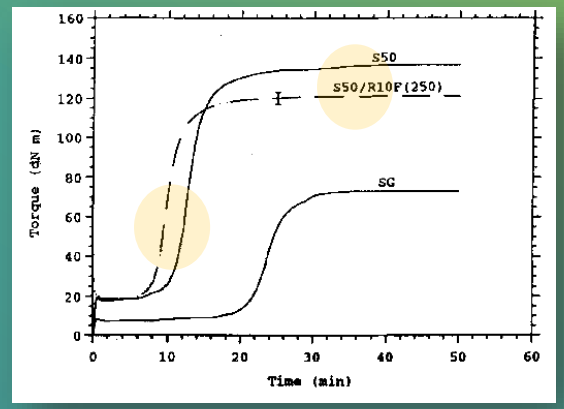
Effetti principali del polverino su di una formulazioni SBR/carbon black

versalis

Effetto del polverino GTR: Migrazione di zolfo e frammenti di accelerante

Riduzione del tempo di scorch → *Migrazione dei frammenti di accelerante da GTR alla matrice di gomma vergine*

Riduzione del modulo del vulcanizzato → *Migrazione dello zolfo dalla matrice di gomma vergine al GTR*

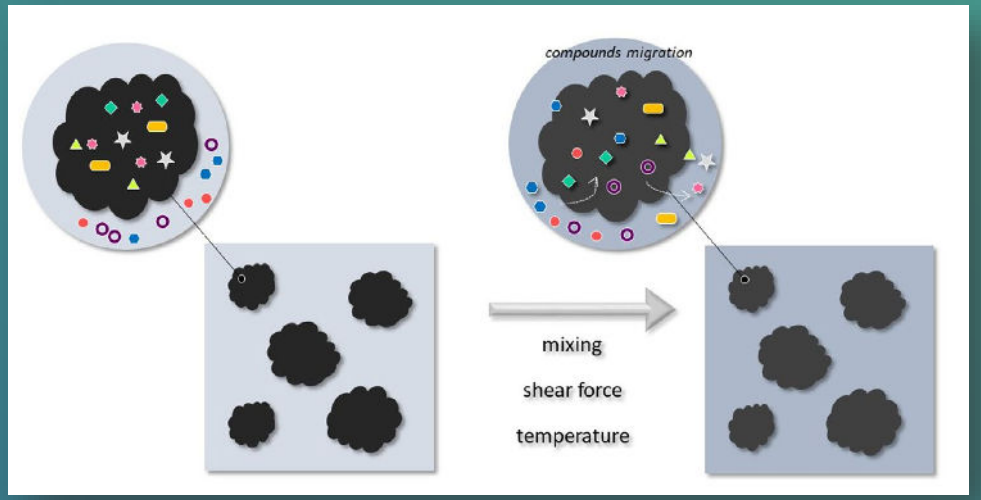


EXPERIMENTAL AND THEORETICAL SULFUR CONTENT OF RUBBER PARTICLES ADDED AT 30 PHR INTO COMPOSITION SG

	Initial	After mixing, before cure	After cure
Experimental, wt. & sulfur	1.86	2.13	2.94
Standard deviation	0.05	0.02	0.02
Theoretical wt. & sulfur	1.87	—	3.22

D. Gibala, G. R. Hamed, *Rubber Chem. Technol*. 67, 636 (1994)

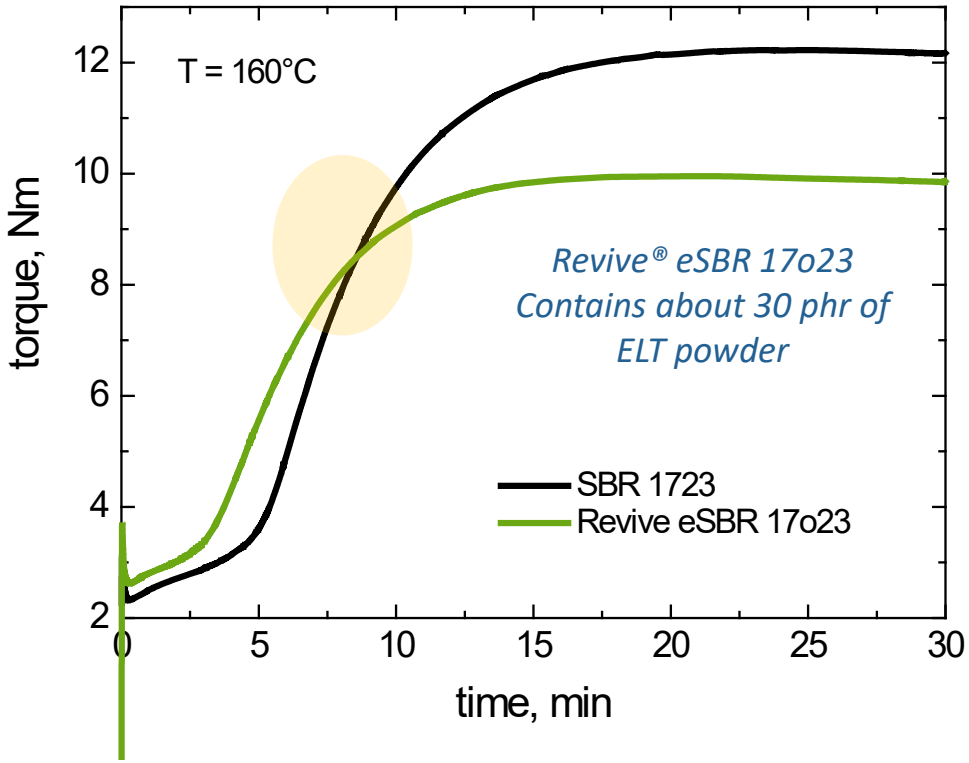
Si verifica un aumento significativo della percentuale di zolfo solo dopo la miscelazione, il che dimostra che la migrazione dello zolfo inizia prima della polimerizzazione.
Tuttavia, la maggior parte della diffusione dello zolfo avviene durante la vulcanizzazione.



A. Hejna et al., *Waste Management*, 108, 106 (2020)

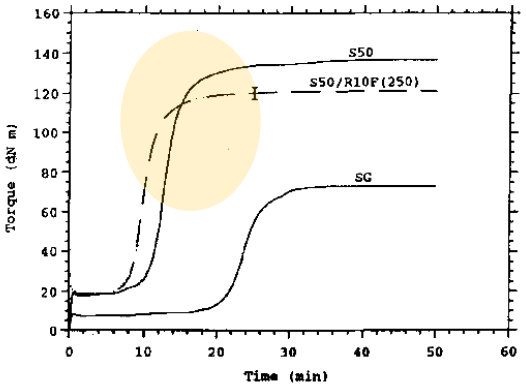
versalis

Vulcanizzazione del Revive® ESBR

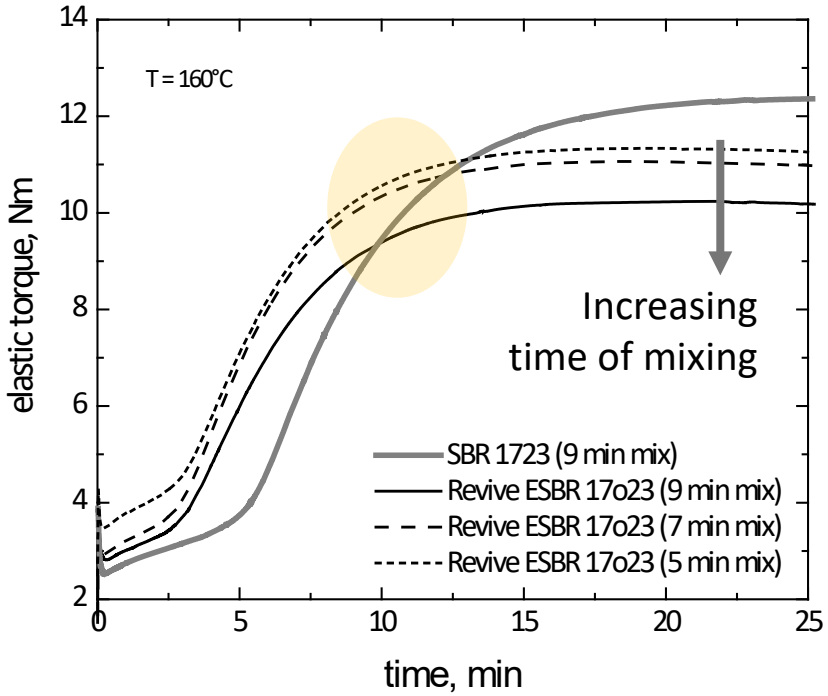


Il comportamento osservato dipende dalla quantità di polverino GTR, dalla morfologia del polverino (area superficiale)e dal tempo di miscelazione

- Migrazione di zolfo dalla matrice alle particelle GTR
- Rilascio di frammenti di accelerante dal GTR
- Diffusione di frammenti nella matrice



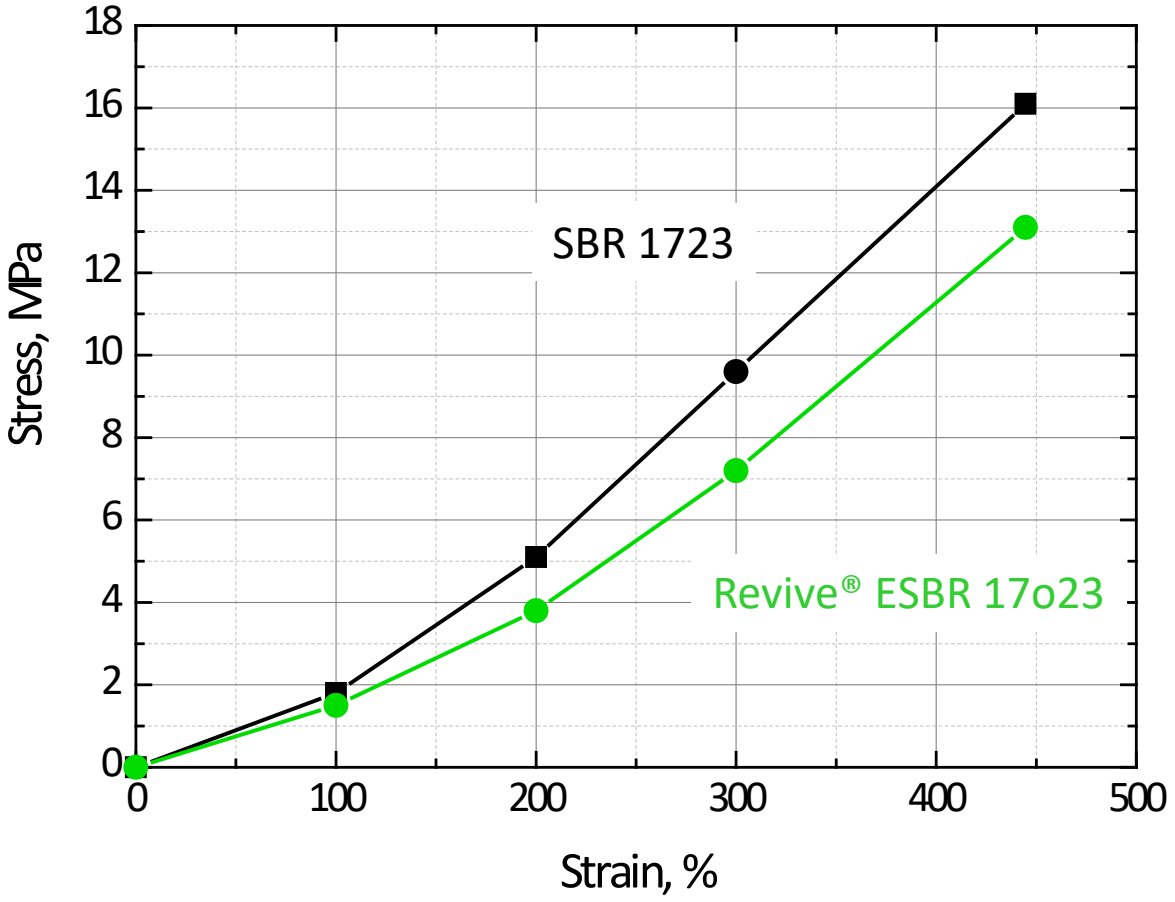
D. Gibala and G. R Hamed, *Rubber Chem. Technol.* 67, 636 (1994)



Processo dipendente dal tempo

Alesi L., Grasso F. S., Bacchelli F., *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 3, 44 (2024)

Mescola ASTM, proprietà tensili e rottura catastrofica



- In una prova di trazione **la particella di polverino rappresenta un'inclusione** caratterizzata da basso allungamento, che subisce molteplici cracks e agisce come un difetto.
- La rottura nella mescola inizia quando **una particella di polverino si crepa internamente** al raggiungimento di una deformazione critica relativamente bassa; si formano poi numerose crepe fino a che la concentrazione di stress nella matrice vicino alla particella diventa sufficientemente alta da provocare la rottura catastrofica

D. Gibala, D. Thomas and G. R. Hamed, *Rubber Chem. Technol.* **72**, 357 (1999)
D. Gibala, G. R. Hamed, J. Zhao, *Rubber Chem. Technol.* **71**, 861 (1998)

Rottura (tensile) e contorni della particella di polverino (GTR)

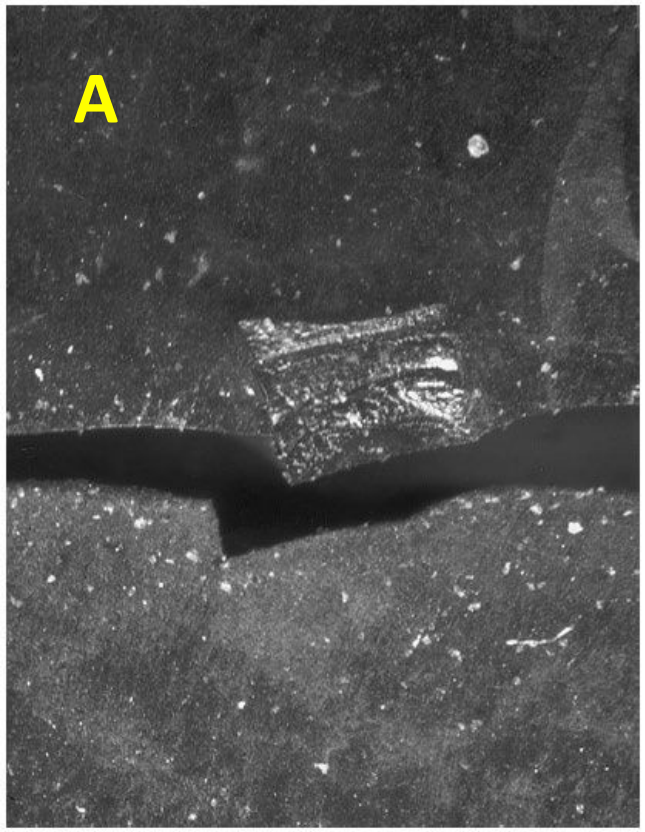


FIG. 3.—Optical micrograph showing interfacial failure with a hand-cut particle.

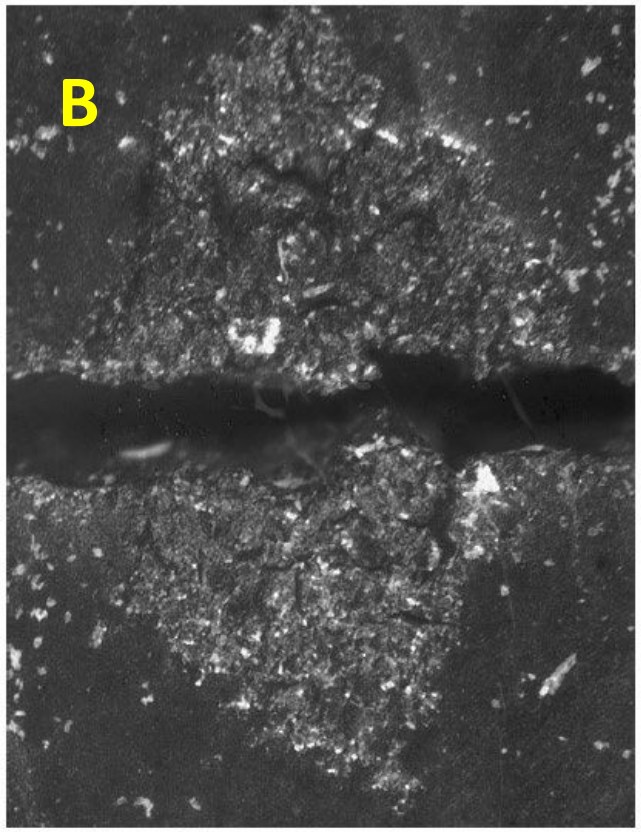


FIG. 4.—Optical micrograph showing fracture within an ambiently ground particle.

TENSILE BEHAVIOR OF AN SBR VULCANIZATE CONTAINING A SINGLE RUBBER PARTICLE

D. Gibala, G. R. Hamed, J. Zhao
Rubber Chem. Technol. **71**, 861 (1998)

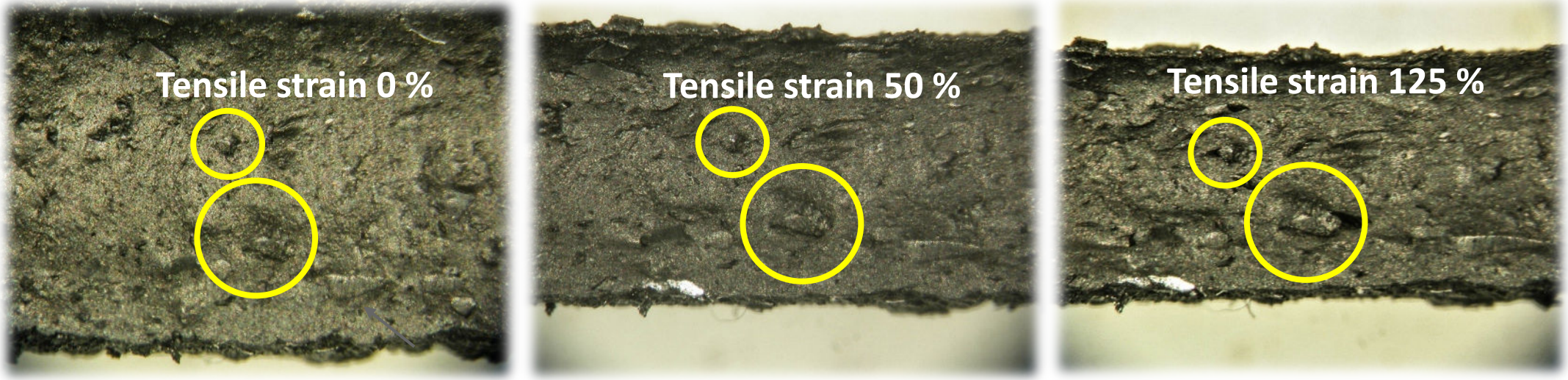
Nel caso A la frattura è iniziata all'interno della particella
Nel caso B la frattura è interfacciale tra la particella e la matrice.
Per entrambi i tipi di particelle, la resistenza diminuisce con l'aumento delle dimensioni delle particelle.

versalis

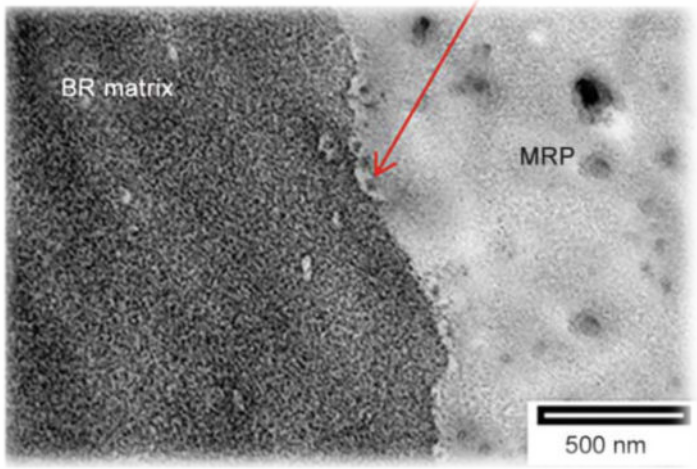
Proprietà tensili in presenza di GTR: Debonding/Dewetting

Revive® SBR in mescola a carbon black

40x



TEM



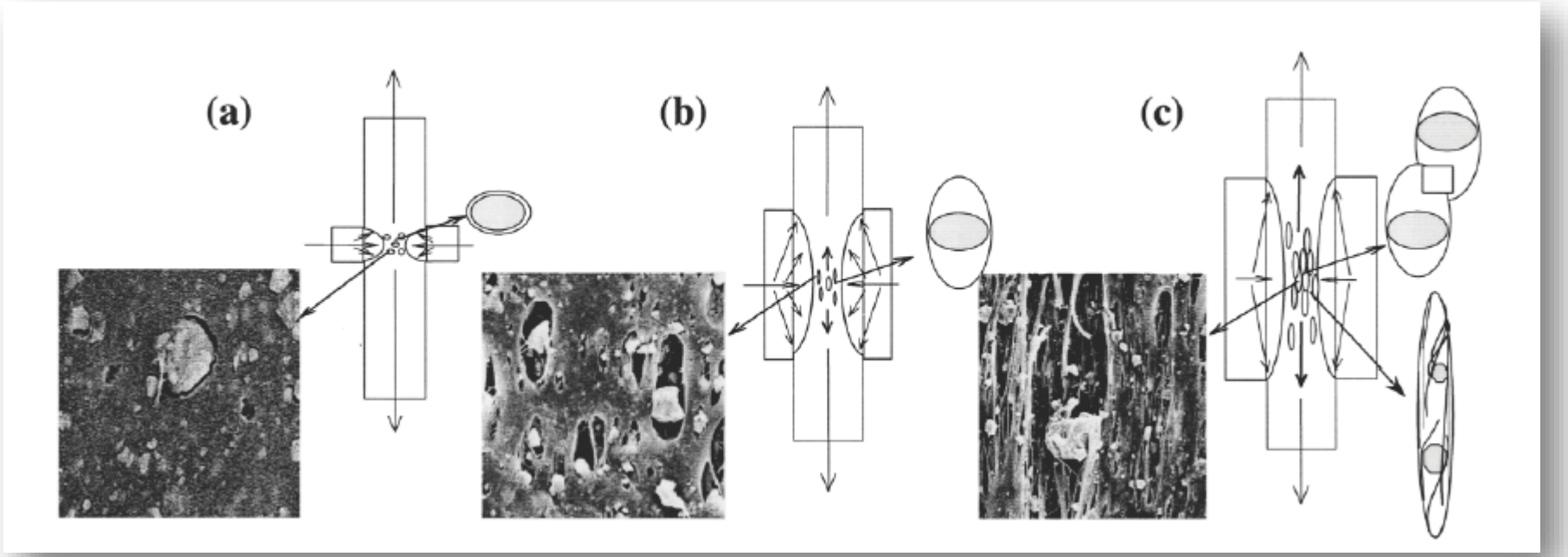
La debole interazione all'interfaccia tra polverino e matrice di gomma vergine è visualizzata come "vuoti" attorno alle particelle

D. H. Abang-Ismawi-Hassim, *Express Polymer Letters* 13, 248 (2019)

versalis

Similitudine: meccanismo di Dewetting in miscele PE/Calcio carbonato

Calcio carbonato trattato con acido stearico



Formazione di vuoti dovuta a dewetting

Allargamento dei vuoti all'aumentare della deformazione tensile

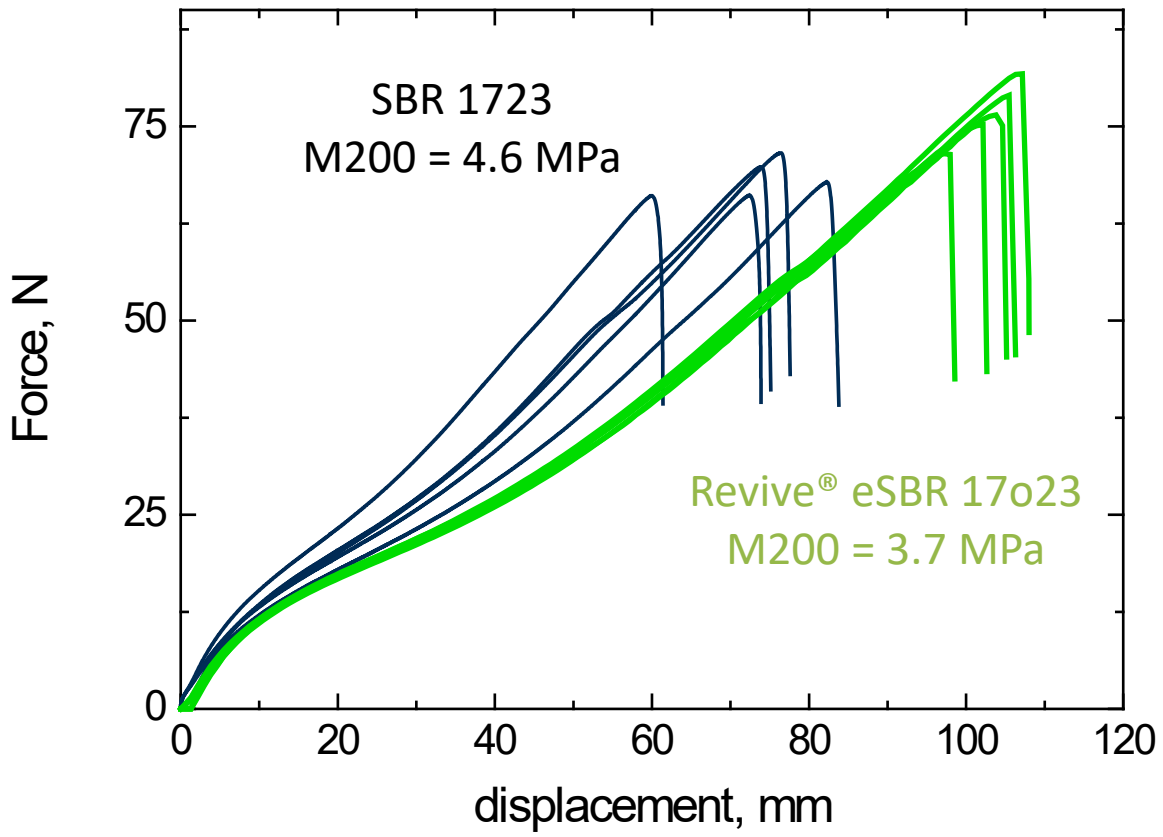
allargamento dei vuoti per combinazione dei vuoti e della struttura fibrosa della resina

S. Kwon et al., *Polymer* 43, 6901 (2002)

versalis

Mescola ASTM, Resistenza alla lacerazione

Si osserva un miglioramento della resistenza alla lacerazione



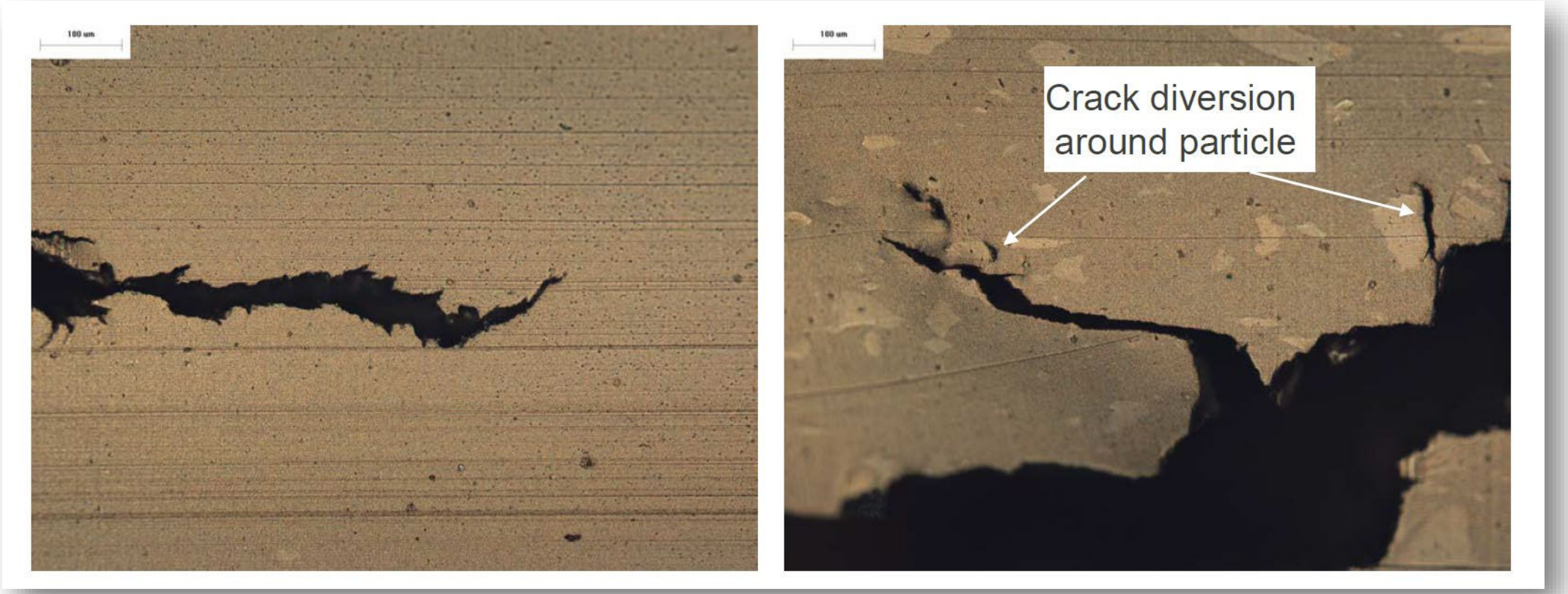
1. E' probabilmente coinvolta la **riduzione del modulo di vulcanizzazione** dovuta alla migrazione dello zolfo (M200 inferiore per Revive® ESBR
2. A differenza di un test di trazione, la resistenza alla lacerazione non è controllata da un singolo fattore di stress.
3. Una **discontinuità (debonding)** del polverino GTR potrebbe aumentare la resistenza media perché la forza può diiminuire momentaneamente quando la cricca incontra per la prima volta una discontinuità (vuoto).
4. Se il fronte in propagazione incontra una discontinuità di volume sufficiente, **la crepa può essere deviata**, con conseguente maggiore resistenza media alla lacerazione.

Cfr. → Alesi L., Grasso F. S., Bacchelli F., *Kautsch. Gummi Kunstst*. 3, 44 (2024)

D. Gibala, D. Thomas and G. R. Hamed, *Rubber Chem. Technol*. 72, 357 (1999)
D. Gibala, G. R. Hamed, J. Zhao, *Rubber Chem. Technol*. **71**, 861 (1998)

Versalis

Propagazione della frattura in resenza di polverino



Lehigh Technologies (2015)

Compatibilizzazione della gomma riciclata con la gomma vergine

Reattiva

- Attivazione superficiale del polverino
- Rapporto area superficiale/attivazione

I principi classici dei blend polimerici non sono direttamente applicabili alle mescole contenenti GRT, poiché le particelle sono solidi reticolati

Non reattiva

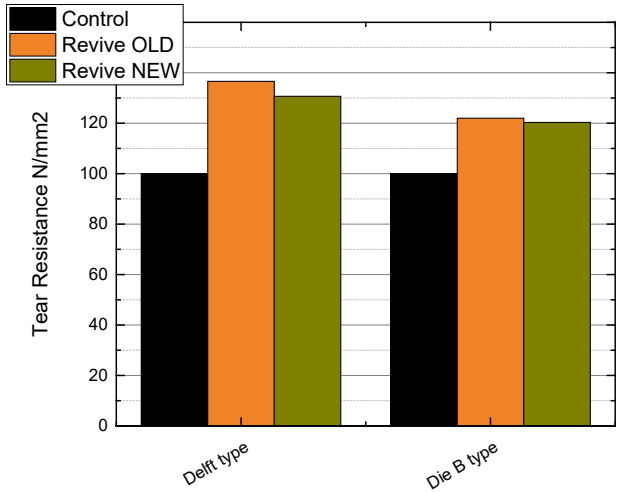
- Riduzione della dimensione delle particelle
- Aumento dell'area superficiale
- Aggiunta di un agente compatibilizzante

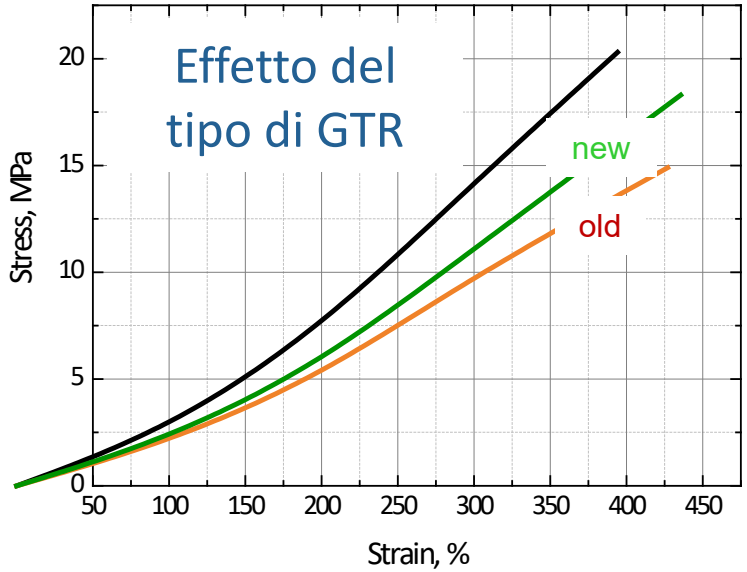
→ *Versalis*
Miglior compromesso per produrre ***Revive ESBR***
(SBR/GRT masterbatch via lattice)

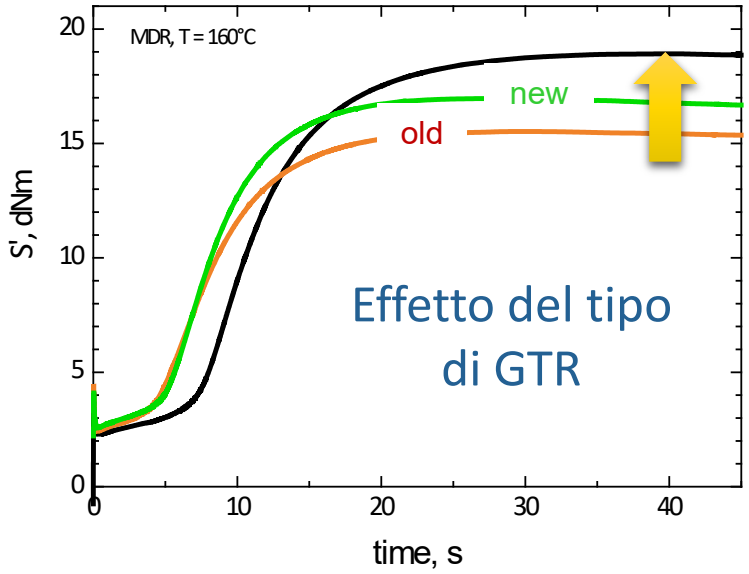
versalis revive®

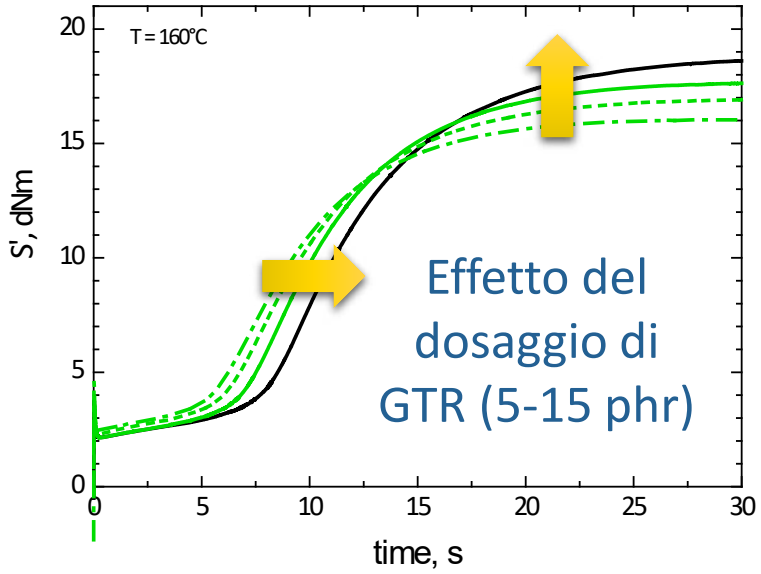
versalis

Nuovo Revive® 12d02 con polverino migliorato









New Revive® ESBR

Engineered by RubberJet Valley

RubberJet Group

versalis

04

Gomma devulcanizzata (pneumatici Truck)
Revive® DVC da trattamento termo-meccanico

versalis

Reclaiming e devulcanizzazione

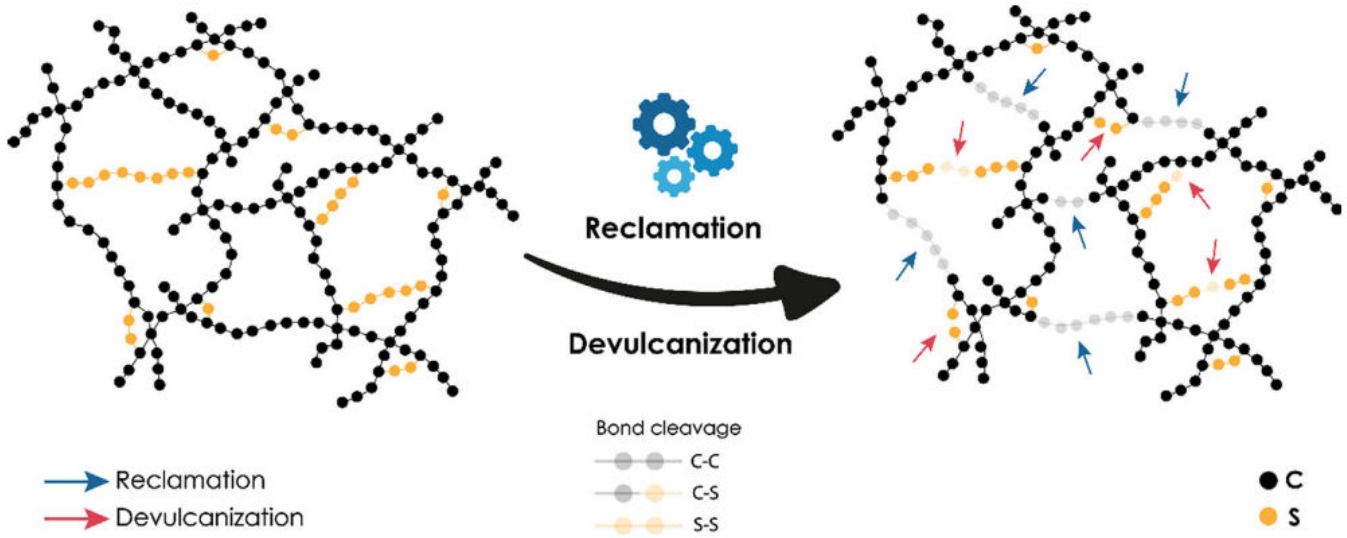


Fig. 6. Schematic representation of reclamation and devulcanization processes in a cross-linked rubber network.

Il problema generale degli attuali processi di recupero della gomma è il fatto che, oltre ai legami incrociati dello zolfo, anche le principali catene polimeriche vengono rotte, e questo influenza le proprietà e riduce la qualità del materiale riciclato.

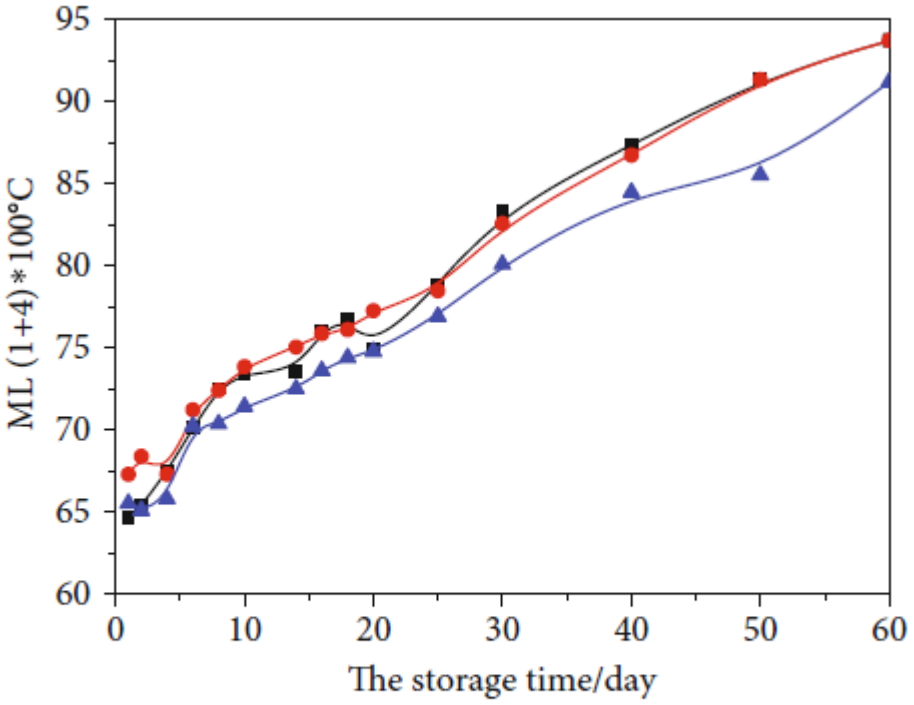
- ❑ Il reclaiming è un processo in cui la gomma vulcanizzata viene convertita in uno stato in cui può essere miscelata, lavorata e vulcanizzata di nuovo
- ❑ Il reclaiming è diverso dalla devulcanizzazione a causa della scissione dei legami carbonio-carbonio delle catene polimeriche.

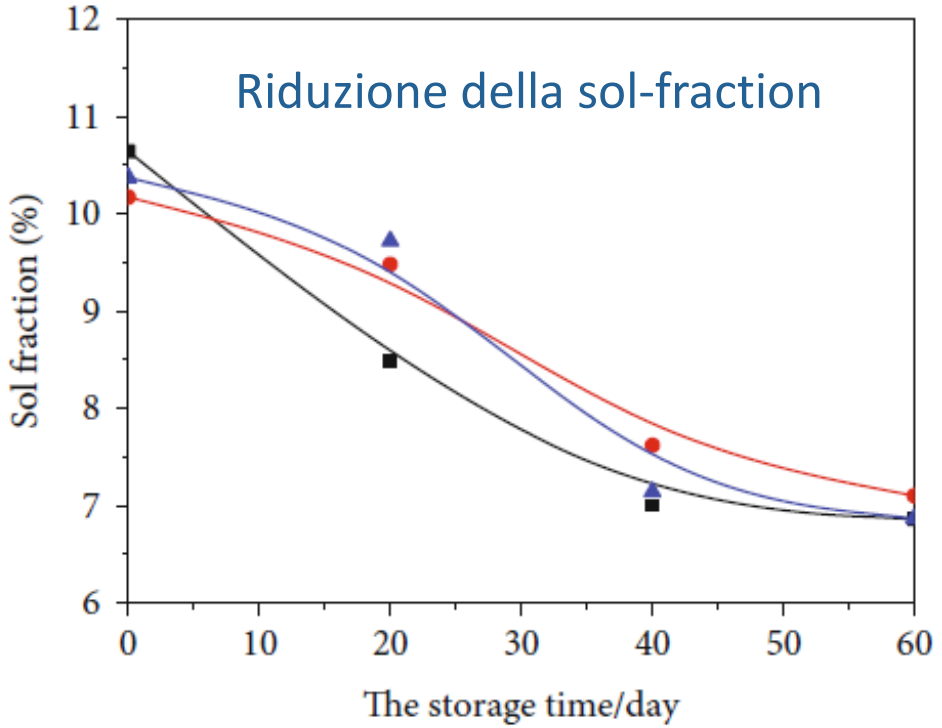
Araujo-Morera et al., *Waste Management* 126 (2021) 309–322

Noordermeer et al., *Rubber World August, 20* (2020)

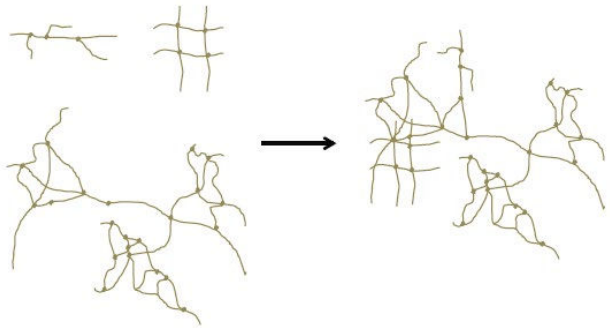
versalis

Instabilità del Mooney nel prodotto da devulcanizzazione/reclaiming





Aumento del Mooney per ricombinazione di frammenti molecolari durante lo stoccaggio



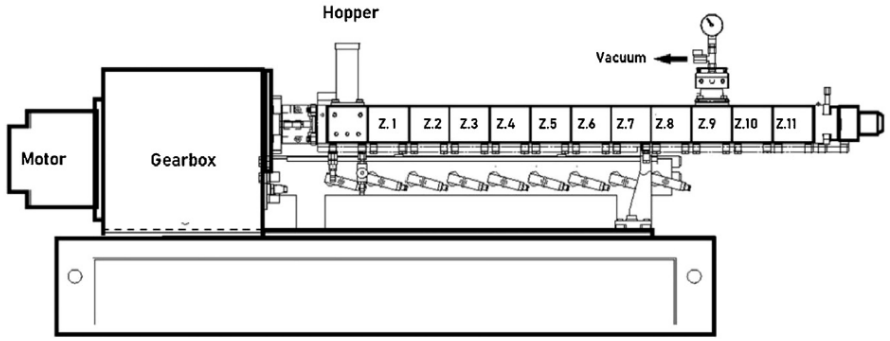
Lu et al., *Advances in Polymer Technology* (2021) 66176662021

versalis

Vincoli e limiti della tecnologia di reclaiming/vulcanizzazione

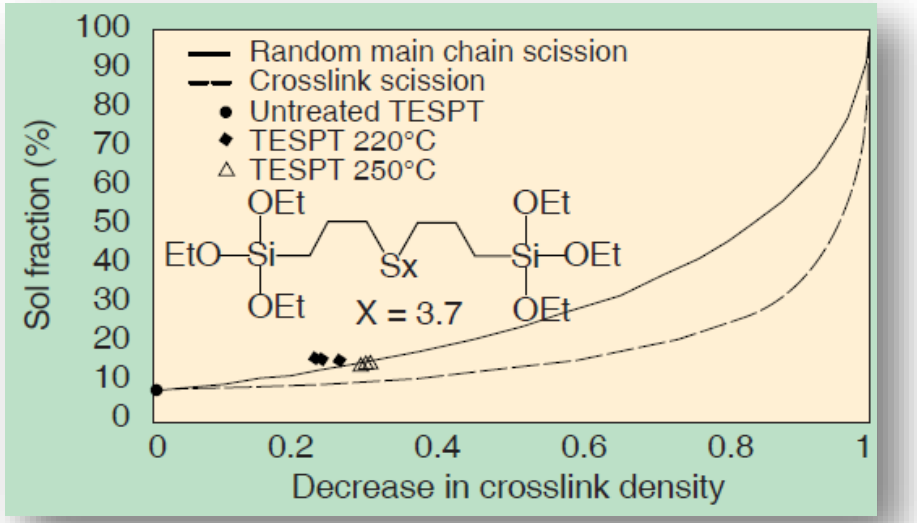
Processo termomeccanico

- ❑ temperatura di devulcanizzazione <220°C e basse shear rate
- ❑ atmosfera protettiva mediante esclusione di ossigeno
- ❑ raffreddamento rapido dopo la devulcanizzazione per prevenire la ricombinazione per via radicalica
- ❑ devulcanizzazione disomogenea
- ❑ utilizzo di agenti devulcanizzanti non tossici o cancerogeni



Scenario

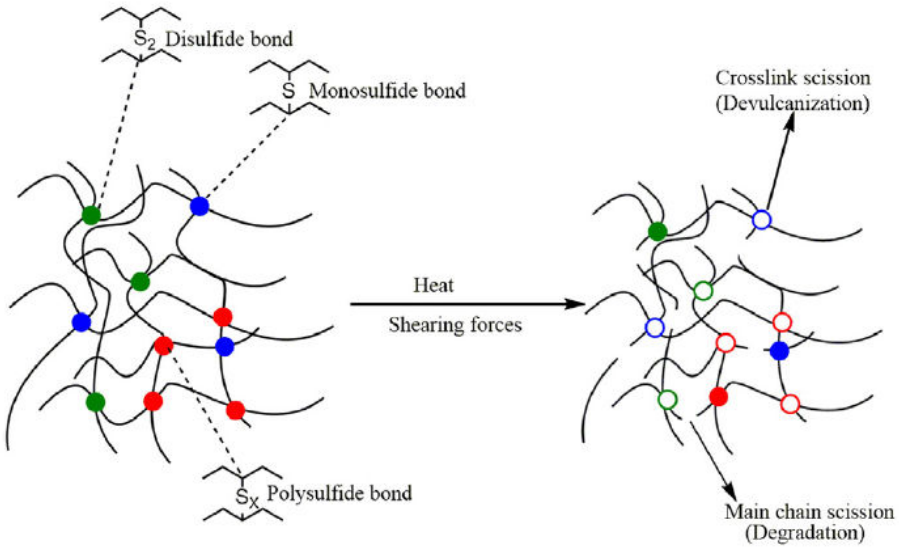
- ❑ aumento dell'uso di silice al posto del carbon black per la produzione di pneumatici.
  - Silice/elastomero → interazione chimica via silano
  - Carbon black/elastomero → interazione fisica
- ❑ i sistemi a silice sono ricchi di legami mono-sulfidici, in larga parte legati all'uso dei silani, che risultano più difficili da rompere selettivamente
- ❑ grado di devulcanizzazione basso per sistemi silice/silano



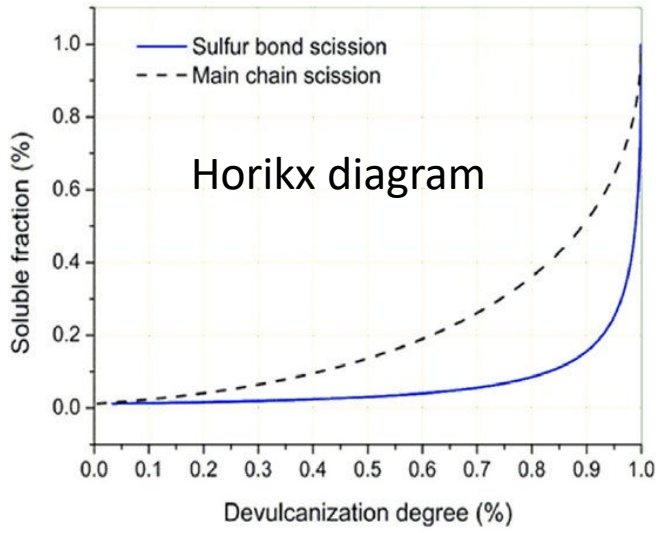
Noordermeer et al., *Rubber World August, 20* (2020)

versalis

Reclaiming



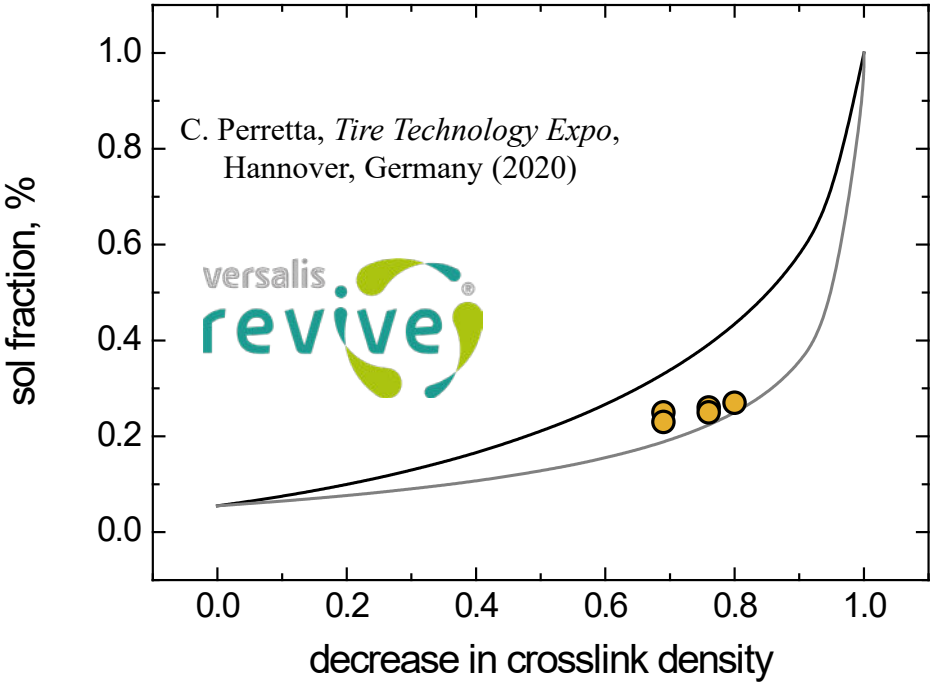
H. Chittella et al., *Polymer Degradation and Stability* 194, (2021) 109761



Horikx, M.M. *Rubber Chem. Technol.* 29, 1166–1173 (1956)
Verbruggen, M.A.L et al., *Rubber Chem. Technol.* 89, 671–688 (2016).

Versalis Revive® DVC 4T1

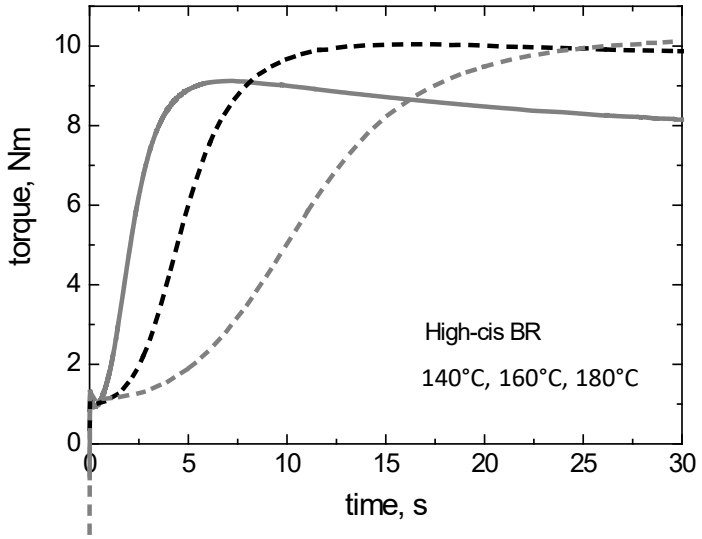
Reclaiming termo-meccanico ottimizzato (scraps da Truck tyre)

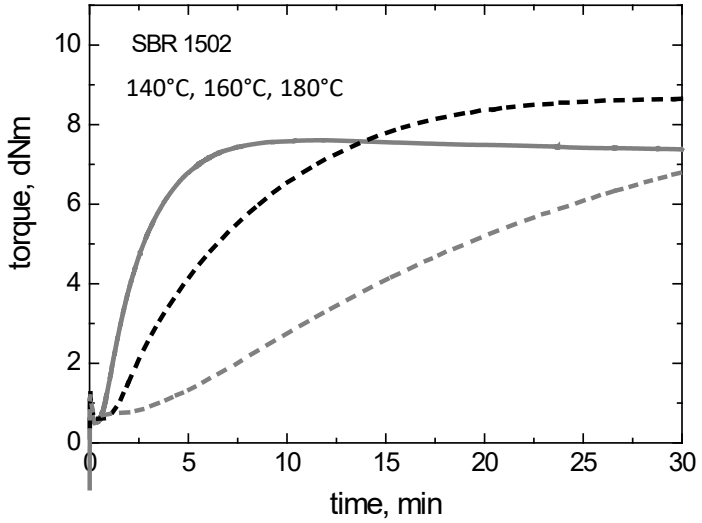


AGR Engineered by Versalis

versalis

Mescola normata senza carica, vulcanizzazione



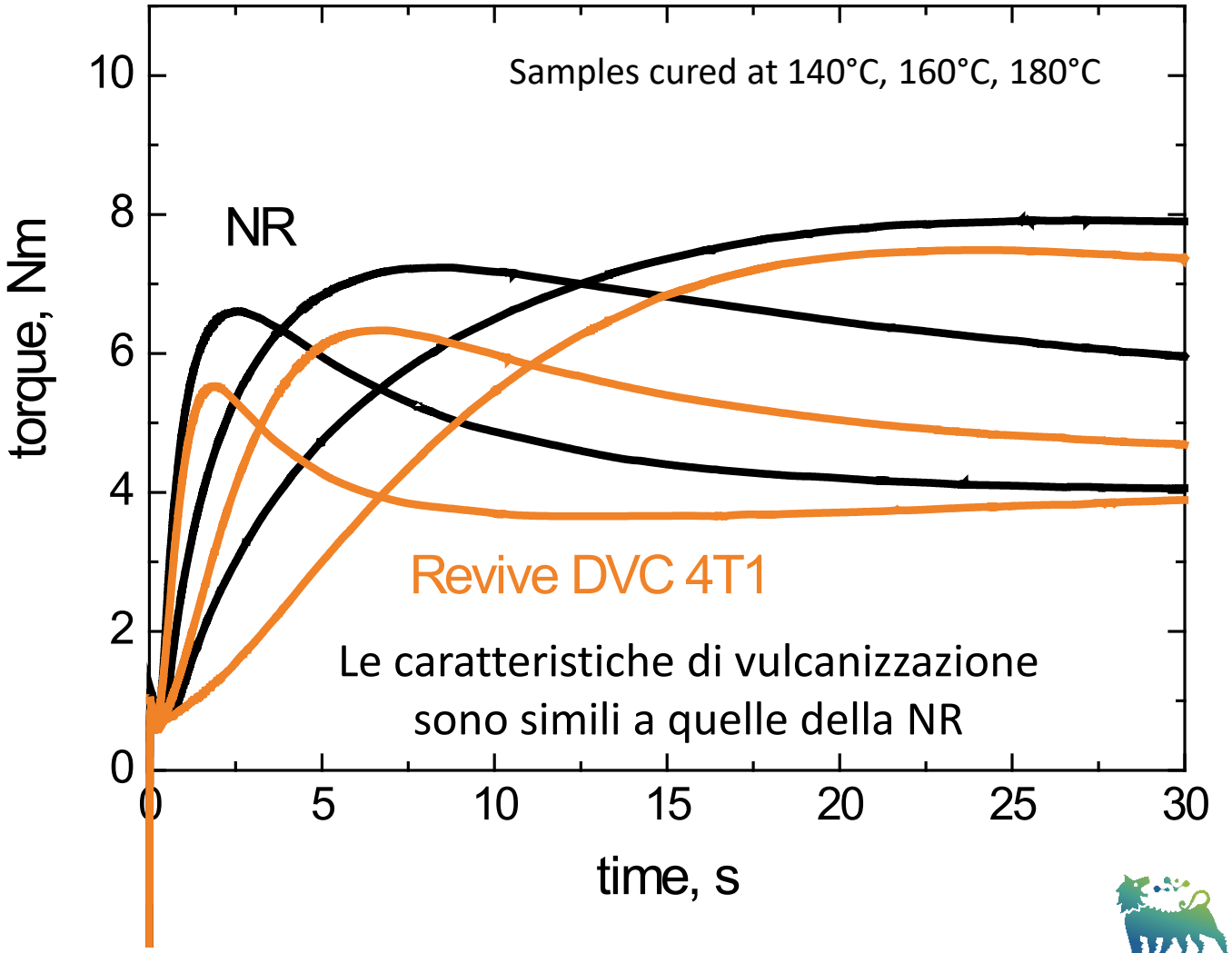


IS : 6306 - 1971
(Reaffirmed 2002)

Indian Standard

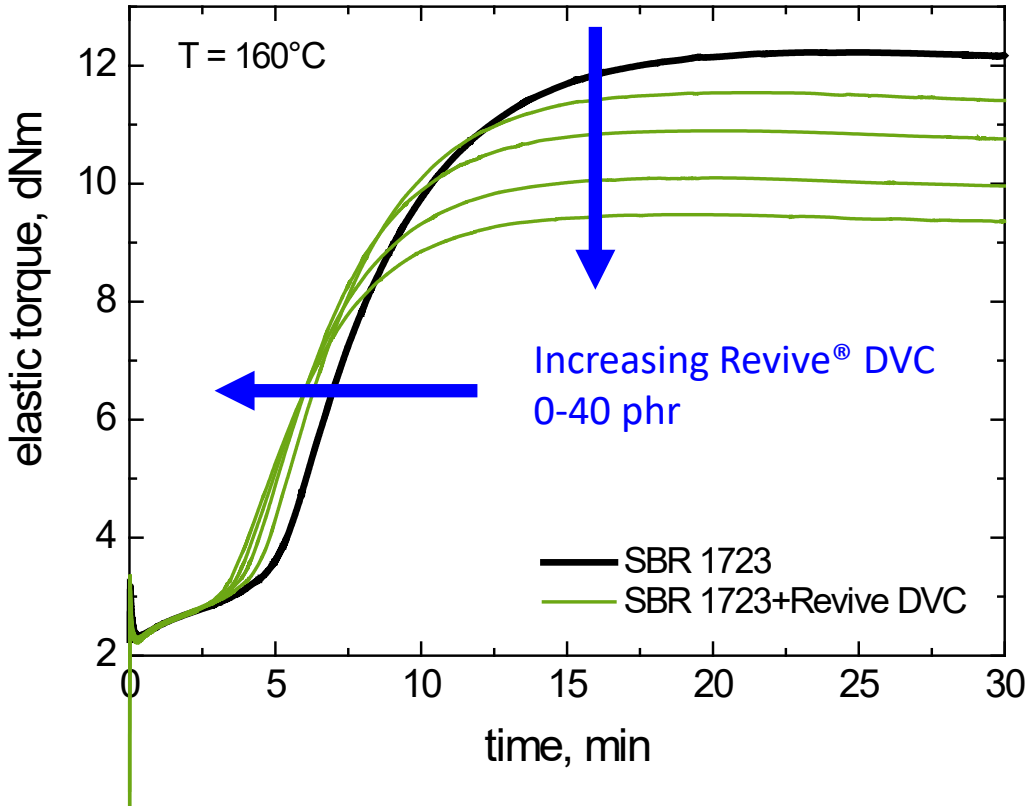
METHODS OF TEST
FOR RECLAIMED RUBBER

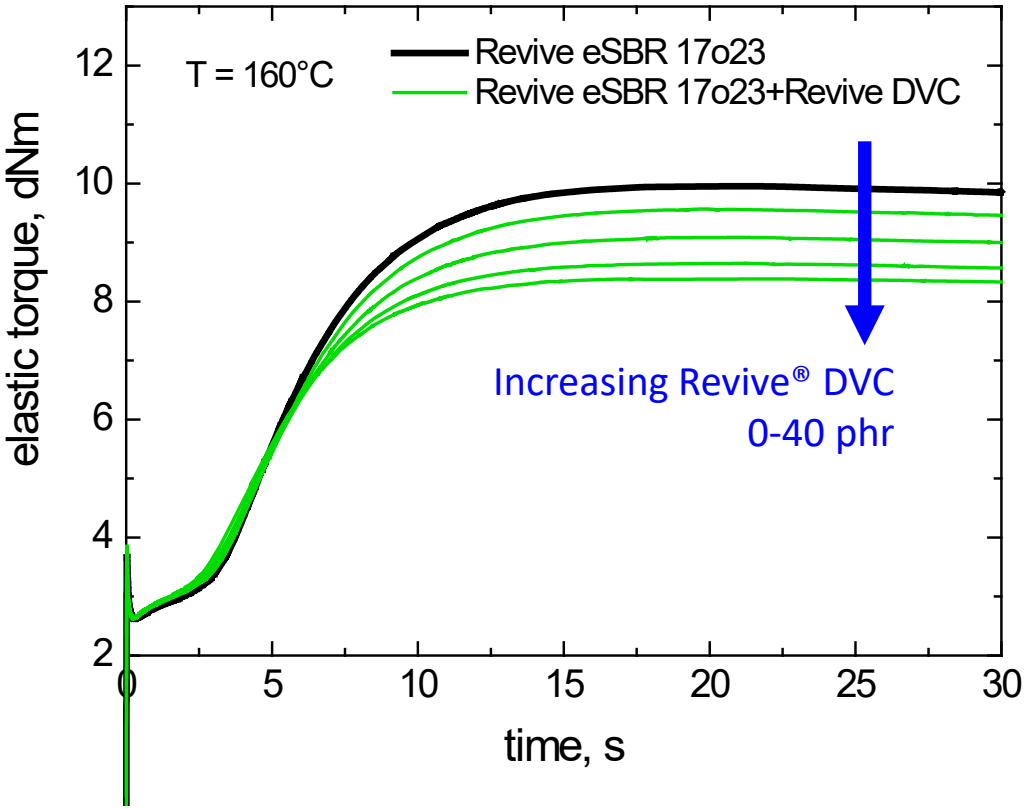
(Third Reprint AUGUST 2004)



Mescola ASTM, vulcanizzazione

Combinare Revive® ESBR con Revive® DVC

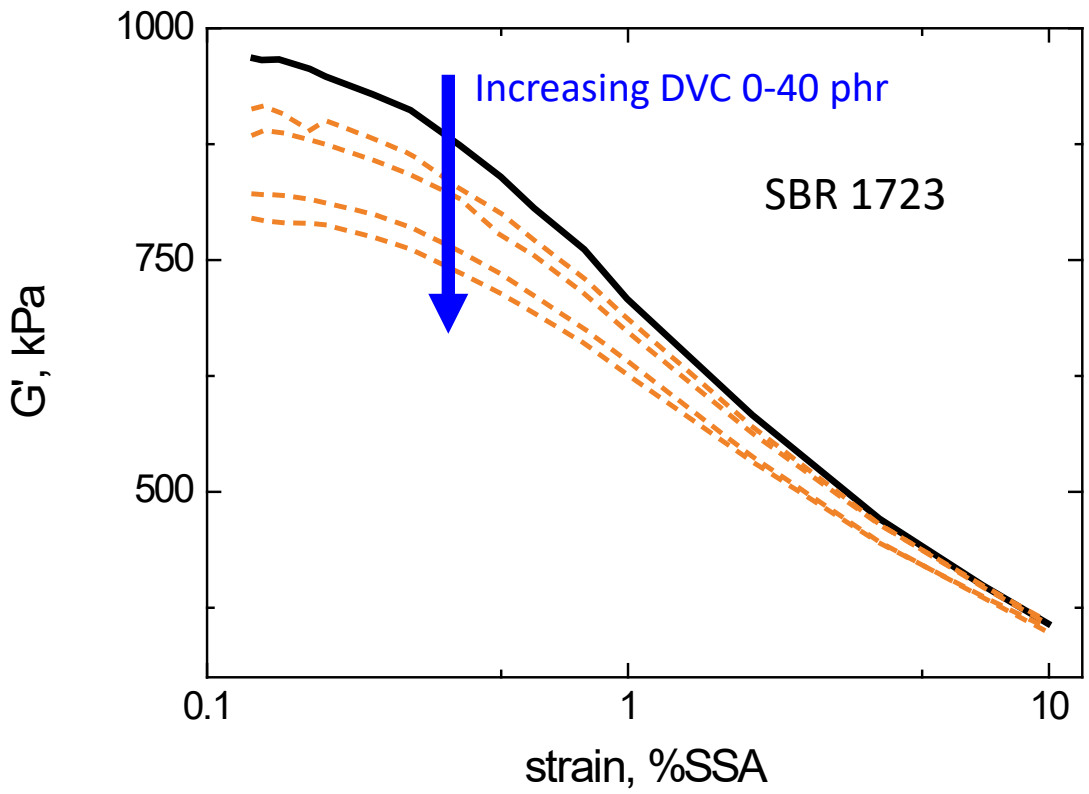




- L'effetto visto con l'introduzione del polverino accade in certa misura anche con il devulcanizzato
- L'effetto non appare additivo in mescole che contengono polverino e devulcanizzato allo stesso tempo

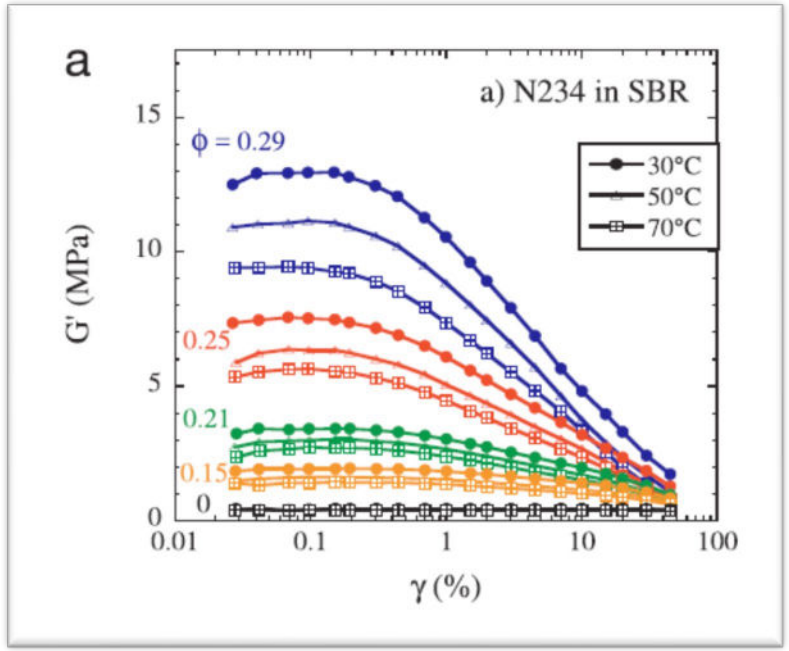
versalis

Mescola ASTM, moduli (uncured)



All'apparenza l'andamento ricorda l'effetto Payne e, quindi, una presunta migliore dispersione della carica all'aumentare del Revive® DVC

In realtà, più che un effetto di migliore dispersione della carica, l'introduzione di Revive® DVC contenente frazioni a basso peso molecolare (parziale reclaiming e scissione della catena polimerica C-C) l'andamento ricorda *"l'indebolimento termico del network di carica, con origine probabilmente dovuta a softening e depercolazione degli strati polimerici immobilizzati"* → **plastificazione**

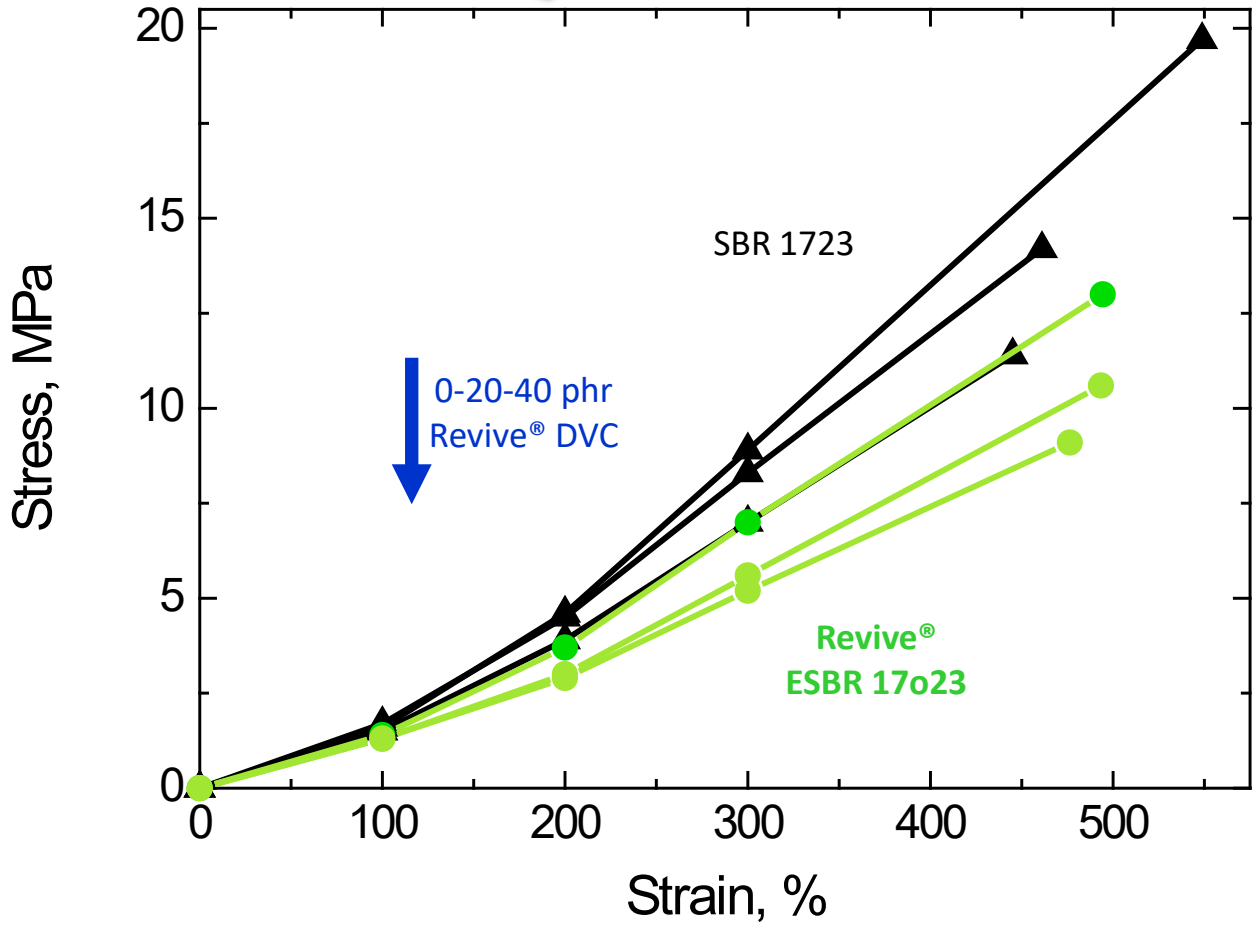


Warasitthinon N. et al. *Rubber Chem. Technol.* 92, 599 (2019)

versalis

Mescola ASTM, proprietà meccaniche

Combinare Revive® ESBR con Revive® DVC



Plastificazione?

In accordo con la letteratura, le proprietà tensili sono influenzate negativamente dall'introduzione di componenti di riciclo.

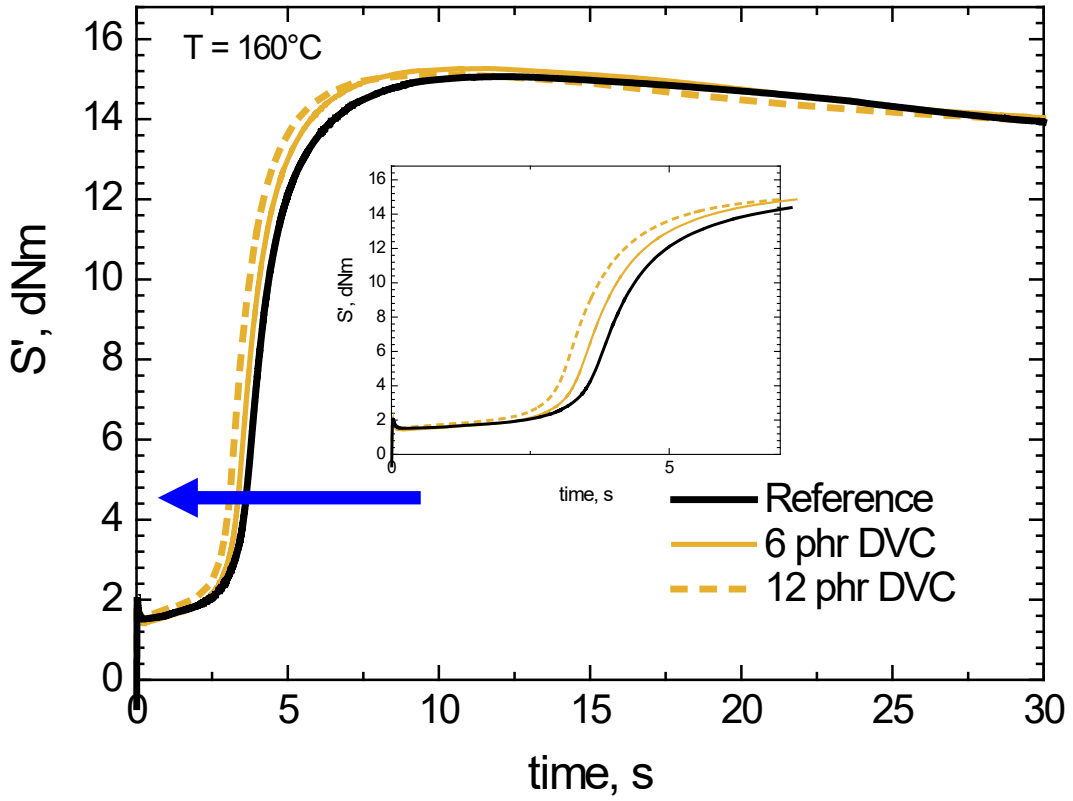
In questo caso la combinazione di Revive® ESBR e Revive® DVC produce un effetto quasi additivo

Per governare il peggioramento delle proprietà tensili in presenza di componenti di riciclo sono necessarie modifiche alla formulazione

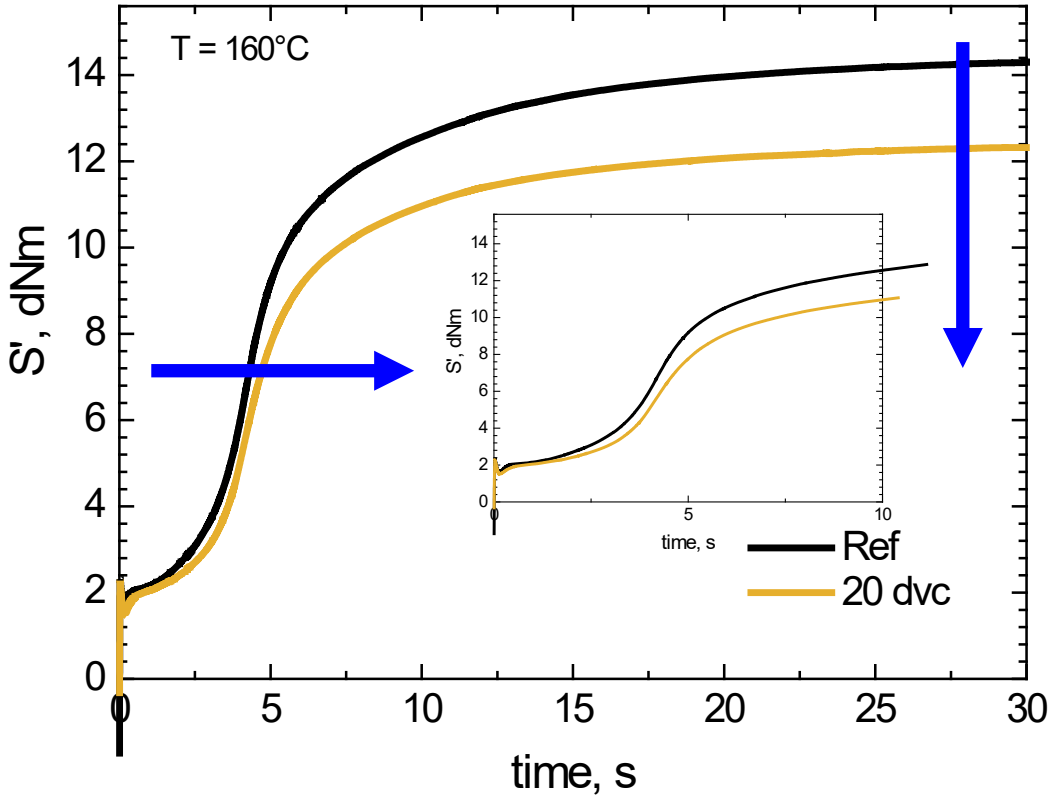
versalis

Vulcanizzazione in presenza di Revive® DVC

NR/SBR/BR + CB
Sistema convenzionale a carbon black



Fn-SSBR/NR
Sistema silice/silano

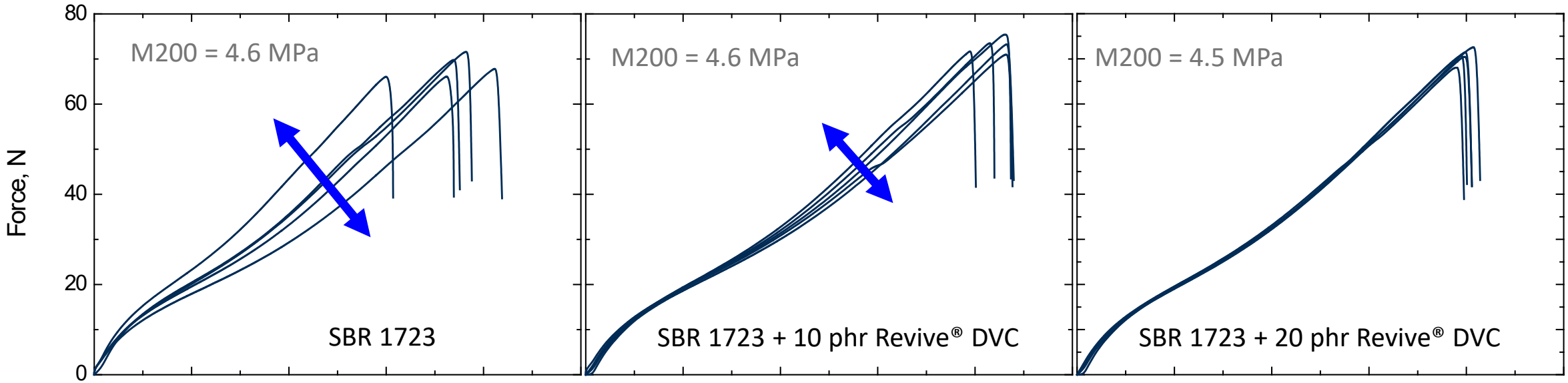


Diversa interazione con la carica, diverso comportamento

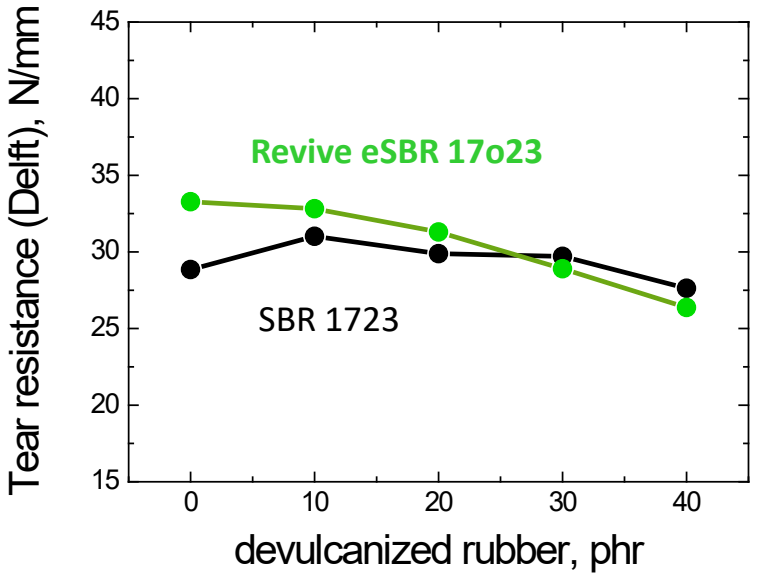
versalis

Mescola ASTM, resistenza alla lacerazione

Plastificazione?



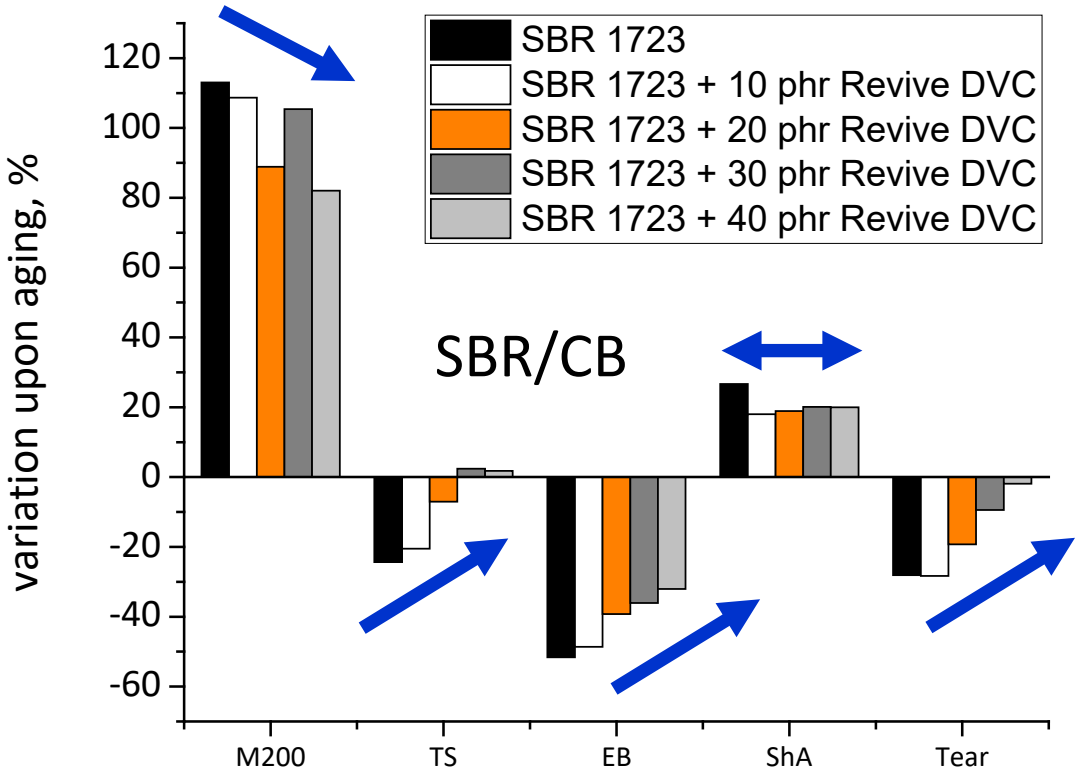
- Si osserva una significativa riduzione della dispersione dei dati aumentando il contenuto di Revive® DVC
- La resistenza alla lacerazione non sembra essere significativamente influenzata dal contenuto di Revive® DVC



L'effetto benefico associato alle discontinuità create dal polverino risulta meno efficace ad alti contenuti di Revive DVC

versalis

Mescola ASTM, Ageing in aria (72h@100°C)



Si osserva che le caratteristiche di invecchiamento dei vulcanizzati contenenti componenti rigenerate sono superiori rispetto a quelle delle formulazioni di controllo.

La TGA mostra che la stabilità termica del vulcanizzato aumenta con l'aumentare della percentuale di gomma rigenerata.

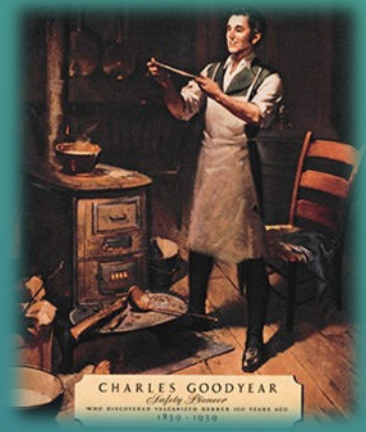
D. De, D. De, *Materials Sciences and Applications*, 2, 486 (2011)

versalis

Conclusioni sulla sostenibilità delle mescole in gomma

- **Versalis come produttore di materie prime**
  - **Balance®**, prodotti da mass-balance con certificazione ISCC+ e GHG saving
  - **Revive® ESBR**, masterbatch microdisperso di eSBR e polverino (GRT)
  - **Revive® DVC,** scraps (truck tyre) devulcanizzati con processo termo-meccanico

- **Comportamento in mescola dei materiali da riciclo pneumatici**
  - Il polverino ricorda un filler di diluizione
  - Il devulcanizzato ricorda un plastificante reattivo
  - L'effetto è quello di una parziale peggioramento del bilancio prestazionale

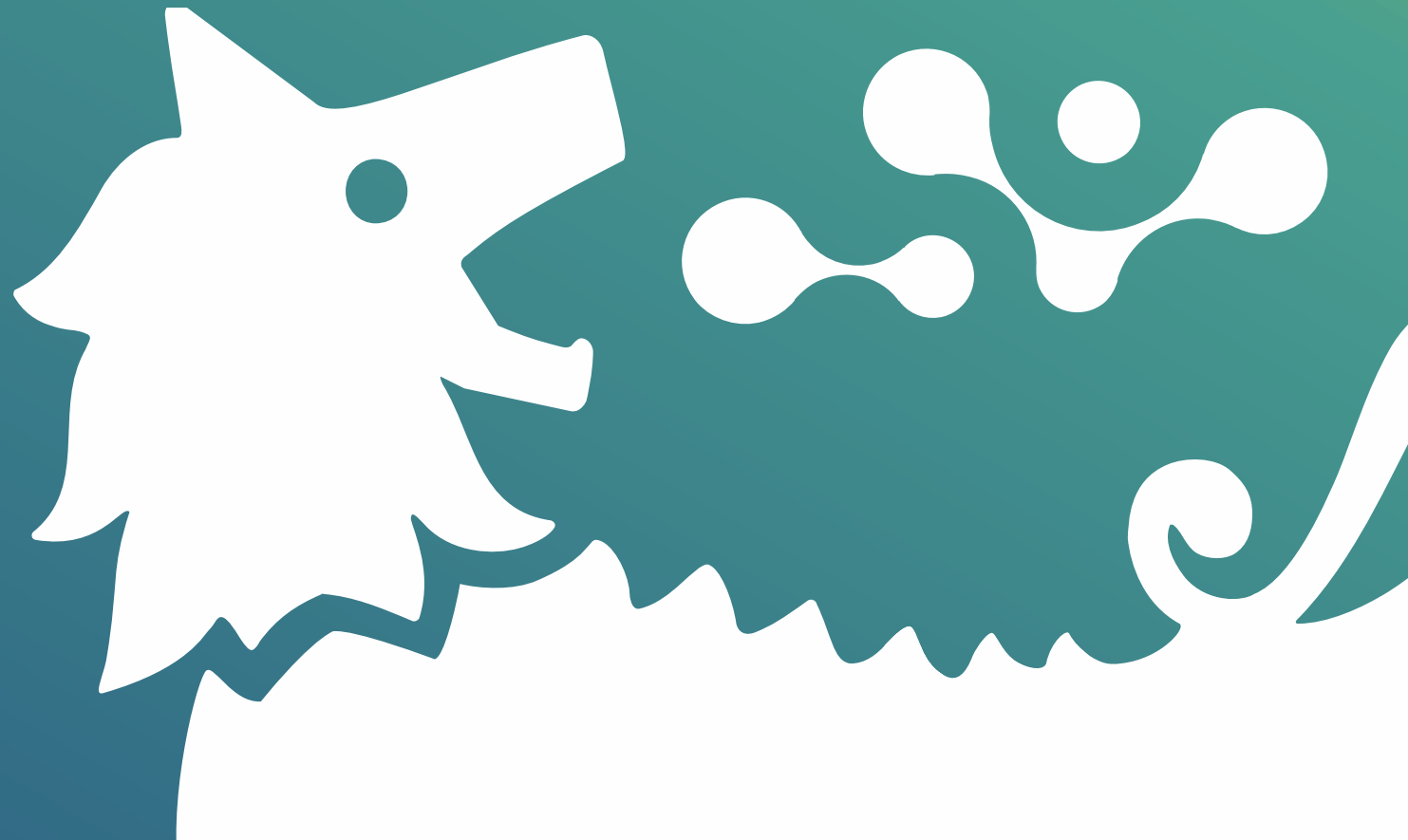


- **Sviluppi per promuovere l'utilizzo dei materiali da riciclo pneumatici**
  - Ottimizzazione dei processi produttivi
  - Modifica delle formulazioni tradizionali

La sostenibilità oggi è a tutti gli effetti una proprietà della mescola e deve entrare a pieno titolo nel bilancio prestazionale

Thank you for your attention

fabio.bacchelli@versalis.eni.com



versalis