

III-042 – DESAFIOS E POTENCIALIDADES DA RECICLAGEM DE PLÁSTICOS TERMOFIXOS

Sandro Donnini Mancini⁽¹⁾

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos. Mestre em Engenharia de Materiais e Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, ambos também pela UFSCar. Professor da Universidade Estadual Paulista – Unesp – Campus de Sorocaba.

Raquel Martins Montagnoli

Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Estadual Paulista – Unesp – Campus de Sorocaba.

Patrícia Carla Guerrero

Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Estadual Paulista – Unesp – Campus de Sorocaba. Bolsista de Iniciação Científica da FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

Sabrina Moretto Darbello Prestes

Engenheira Civil pela Faculdade de Engenharia de Sorocaba. Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais pela Universidade Estadual Paulista – Unesp. Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais pela Unesp. Bolsista de doutorado da FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

Carim Miguel Toubia

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos. Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais pela Unesp.

Eduardo Murbach Júnior

Tecnólogo Químico pelo Veris-Uirapuru. Especialista em Engenharia de Produção pela Unesp. Responsável pelo Laboratório de Polímeros da Schaeffler Brasil Ltda.

Thales de Castro Lima

Graduando em Engenharia Ambiental pela Universidade Estadual Paulista – Unesp – Campus de Sorocaba. Bolsista de Iniciação Científica da FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

Endereço⁽¹⁾: Av. 3 de Março, 511 – Alto da Boa Vista- Sorocaba-SP – CEP; 18.087-180 – Brasil – Tel: (15) 3228-3400, r. 3423 – email: mancini@sorocaba.unesp.br

RESUMO

Indústrias que lidam com materiais termofixos (um tipo de material plástico) vem enfrentando um problema crescente: o da geração de resíduos sólidos. Dois resíduos industriais foram abordados neste trabalho: compósitos baseados em resina epóxi reforçada com fibra de vidro (da fabricação de pás eólicas) e poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] (EVA) (da fabricação de palmilhas). Assim como todos os termofixos, a epóxi e o EVA, não admitem a reciclagem mecânica por não fundirem, o que faz com que outros tipos de reciclagem tenham que ser considerados, no caso as reciclagens química e energética. A reciclagem energética consiste na queima para aproveitamento do calor enquanto a química diz respeito à reação com solventes e/ou calor para obtenção de produtos químicos úteis. Resíduos das duas indústrias foram então caracterizados (medição do teor de material combustível, densidade e análise termogravimétrica para verificar as possibilidades de reciclagem de cada um). Conforme os resultados obtidos, o EVA não é interessante para um empreendimento de reciclagem energética devido ao fato de ser muito leve (densidade máxima obtida de 0,45 g/cm³) e os resíduos de pás de aerogeradores também não. Apesar destes últimos serem relativamente pesados (densidade mínima de 4 g/cm³), contém pouca quantidade de combustível (no máximo 29%, contra um mínimo de 66% do EVA). Assim, a reciclagem química surge como alternativa para estes rejeitos, de modo a se evitar a prática atual, de aterramento. Dentre as opções de reciclagem química, para o compósito a alternativa mais viável parece ser a pirólise (decomposição por calor), enquanto o resíduo de EVA admite uma recuperação após reação com solvente específico.

PALAVRAS-CHAVE: Reciclagem, Resíduos Industriais, Epóxi, EVA, Polímeros Termofixos.

INTRODUÇÃO

Por questões de imagem e/ou necessidade, as indústrias têm desenvolvido sistemas de reciclagem de vários materiais. Porém, os plásticos termofixos parecem excluídos dessa tendência, em virtude da impossibilidade de reciclagem por fusão, também chamada mecânica.

Tais polímeros possuem suas moléculas sendo ligadas entre si por ligações primárias fortes (ligações covalentes), ao contrário dos termoplásticos, cujas moléculas são unidas por forças secundárias fracas (dipolos). Dessa forma, um aquecimento dos plásticos termofixos até a quebra das ligações intermoleculares provocará também a quebra das ligações dentro das moléculas (também covalentes) [1].

Assim, ao invés da reciclagem mecânica, surgem com maiores potencialidade as reciclagens química e energética. Enquanto a reciclagem química busca a destruição do polímero de forma controlada e a possibilidade inclusive de sua reconstrução posterior, a reciclagem energética visa a destruição do polímero por combustão, aproveitando-se então o conteúdo energético existente no plástico [1].

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é apresentar as dificuldades e potencialidades da reciclagem de dois plásticos termofixos, a partir de ensaios de caracterização de resíduos destes materiais, quais sejam o poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] (EVA) e o epóxi. Resíduos do primeiro são comuns na indústria calçadista, onde o polímero adquire a forma de palmilhas e solados. Já o segundo é matéria-prima importante na fabricação de pás para geradores de energia eólico-elétrica, a partir da confecção de compósitos com alta quantidade de fibra de vidro.

No EVA, as ligações covalentes entre as cadeias, necessárias para a formação de um termofixo, são promovidas com o auxílio de peróxidos. Durante a cura (formação das ligações covalentes intermoleculares) ocorre a decomposição térmica do peróxido e os radicais livres formados abstraem o hidrogênio do grupo acetato de duas cadeias adjacentes e os radicais poliméricos formados se combinam em uma ligação covalente C-C. A cura por peróxidos é muito aplicada para polímeros sem insaturações na cadeia principal, casos em que prefere o enxofre [2-4]. O corte de placas feitas em EVA para a confecção de palmilhas gera em torno de 18% em massa de refugos, sendo o total estimado deste tipo de descarte de 5 mil toneladas em 2007, os quais ainda não possuem soluções adequadas de reaproveitamento e/ou reciclagem, sendo a grande maioria encaminhados para aterros sanitários [2].

Pela combinação de propriedades e seu relativo baixo custo, os compósitos de resina epóxi/fibra de vidro são os materiais utilizados em maior volume na fabricação das modernas pás eólicas. A fibra de vidro é chamada de reforço sendo este o componente responsável por suportar as altas cargas axiais às quais as pás são submetidas. A resina epóxi é chamada de matriz e é responsável por aglutinar e proteger as fibras e ainda conferir resistência às tensões de cisalhamento geradas sobre o material. Resinas epóxi também são largamente utilizadas como adesivos, revestimentos e encapsulantes, podendo ser curadas por vários tipos de reagentes, entre eles as poliaminas. Depois de totalmente curada, a rede de ligações cruzadas tridimensional possui forte aderência e propriedades termomecânicas [5].

MATERIAIS E MÉTODOS

Resíduos de EVA provenientes de retalhos de palmilhas e de pedaços gerados na fabricação das pás foram obtidos dos fabricantes e são apresentados na Figura 1.



Figura 1: (a) Recortes de palmilhas de EVA e (b) resíduo de compósito epóxi/fibra de vidro gerado na fabricação de pá de aerogerador durante furação perpendicular (90°).

As amostras de EVA de cinco cores distintas foram obtidas do simples corte com tesoura dos retalhos das chapas expandidas (Figura 1a). Amostras menores, como exigido em alguns ensaios, foram obtidas por pistilo e graal após deixar pedaços maiores por cerca de 6 horas em congelador convencional. Já os resíduos de compósitos utilizados (tipicamente cilindros de 15 cm de comprimento e 10 cm de diâmetro), mostraram-se impossíveis de serem moídos em moinho de facas, tradicional na indústria da reciclagem de plásticos, porém mostraram-se fáceis de serem furados. Assim, as amostras de compósitos utilizadas nesse trabalho apresentaram-se na forma de pó do material, obtido por furação paralela e perpendicular ao eixo (0° e 90°, respectivamente), conforme mostrado na Figura 1b.

Para o pó contendo resina epóxi e fibra de vidro foram realizados os seguintes ensaios de caracterização: massa específica da amostra por meio de picnometria em álcool etílico P.A.; o teor de fibra/ resina a partir da queima de orgânicos a 565°C em forno-mufla e a análise termogravimétrica em atmosfera de nitrogênio a partir do aquecimento da amostra de 20 a 800°C numa taxa de aquecimento de 20 K/min (equipamento NETZSCH TG 209 F1 da Schaeffler Brasil, de Sorocaba-SP).

Para os pedaços de EVA, além dos ensaios de massa específica e análise termogravimétrica, foi realizado o ensaio de determinação do teor de reticulação, conforme Zattera *et al* (2005), que informa o percentual de ligações covalentes intermoleculares existente no material.

Com relação ao ensaio de teor de reticulação, inicialmente foi aferida a massa (W1) de um pedaço quadrado de tela de aço inoxidável de 120 mesh com cerca de 10 cm de largura, acoplado a um papel filtro de 3 micra com diâmetro de 9 cm. Dentro deste conjunto foi colocado cerca de 0,3 g de EVA cinza moído, sendo a massa do novo conjunto (W2) aferida novamente. Posteriormente, a tela acoplada a um papel filtro contendo a amostra foi dobrada diversas vezes de modo a conservar em seu conteúdo a amostra moída. O conjunto obtido anteriormente foi enrolado com um arame de aço inoxidável, sendo a massa deste conjunto final (W3) aferida novamente. Em um béquer foi misturado 200 mL de xileno PA e cerca de 1,72 g de antioxidante Cyanox 2246 (4-metil-6-tercil butil fenol). Essa mistura foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL, dentro do qual foi colocado o conjunto final contendo a amostra, preso a um pedaço de arame de aço inoxidável de cerca de 60 cm. Ao arranjo foi acoplado ao condensador de refluxo, pelo interior do qual foi passado o arame. O conjunto foi mantido sob refluxo por 12 horas, mantendo-se a temperatura de ebulição do xileno por meio de manta de aquecimento. Após transcorrido o tempo, foi retirado do solvente e submetido à secagem em estufa a 50°C por 72 horas e a massa restante foi aferida (W4), representando o material reticulado e inorgânicos presentes. A carga inorgânica presente (F) foi obtida através da análise termogravimétrica da amostra, sendo esta a soma da terceira perda de massa com a massa residual apresentadas pelo ensaio [2, 6]. Assim, o percentual de extração (%Extração) foi determinado pela equação 1 e o teor de reticulação pela equação 2.

$$\% \text{ Extração} = (W3 - W4) / [(W2 - W1) \cdot (1 - F)] \cdot 100 \quad \text{equação (1)}$$

$$\text{Teor de reticulação} = 100 - \% \text{ Extração} \quad \text{equação (2)}$$

RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta os resultados da densidade e do teor de fibra do resíduo do compósito utilizado na fabricação de pás para aerogeradores.

Tabela 1: Resultados relativos à densidade e ao teor de fibra das amostras de compósitos epóxi-fibra de vidro.

Amostra	Propriedade	Média	Desvio-Padrão
Pó obtido por furação paralela ao eixo (0°)	Densidade (g/cm ³)	6,35	0,09
	Teor de Fibra (%)	71,2	0,30
Pó obtido por furação perpendicular ao eixo (90°)	Densidade (g/cm ³)	4,07	0,32
	Teor de Fibra (%)	72,05	0,13

Observa-se pela Tabela 1 que o sentido de furação não interfere muito no teor de fibra do pó, embora para a densidade a furação paralela tenha formado um pó cerca de 50% mais denso. O teor de fibra apresentou-se acima de 70%, de modo que uma reciclagem deste material pode recuperar uma quantidade razoável de fibra de vidro, produto de valor agregado bastante alto. Ainda, o material analisado trata-se de um péssimo candidato à queima visando a recuperação energética, dada a baixa quantidade de material apto a entrar em combustão, no caso, 28-29%. Esses resultados sugerem que talvez a reciclagem química seja a única alternativa técnica e economicamente viável de reaproveitamento destes para estes resíduos, que atualmente são destinados a aterros sanitários. Outra possibilidade é a impregnação do material moído em matrizes termofixas, nas quais os resíduos possam atuar como reforço.

As Figuras 2 e 3 apresentam as curvas da análise termogravimétrica realizada com compósito epóxi-fibra de vidro utilizado na fabricação de pás de aerogeradores, a partir de amostras obtidas da furação paralela e perpendicular ao eixo.

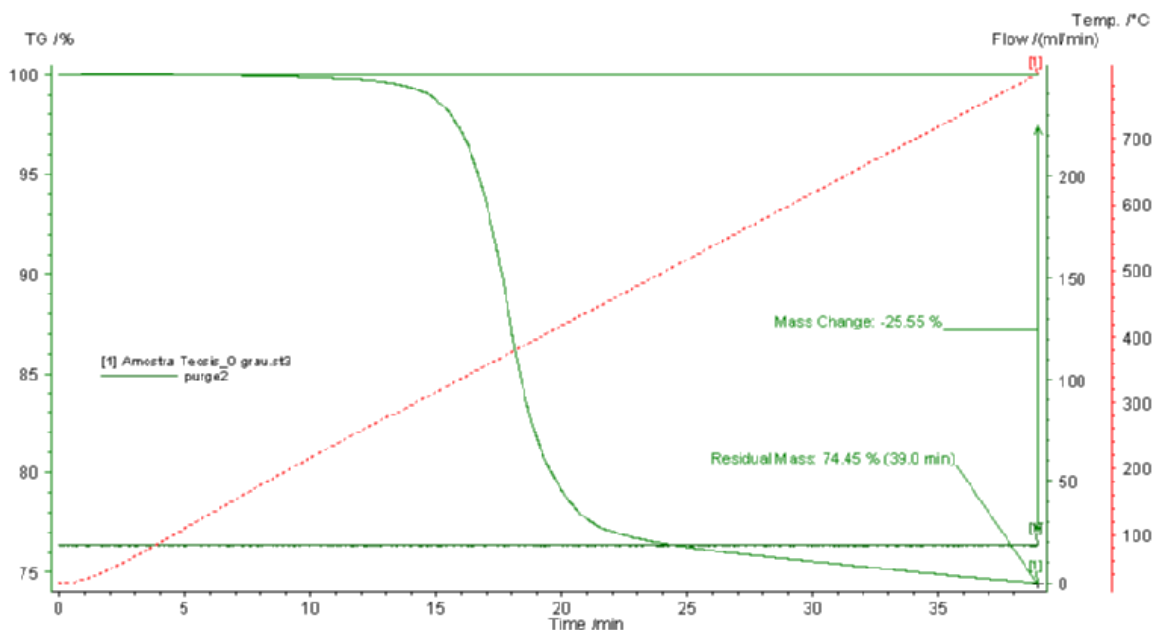


Figura 2: Curva de termogravimetria de amostra de compósito epóxi-fibra de vidro obtida por furação paralela ao eixo

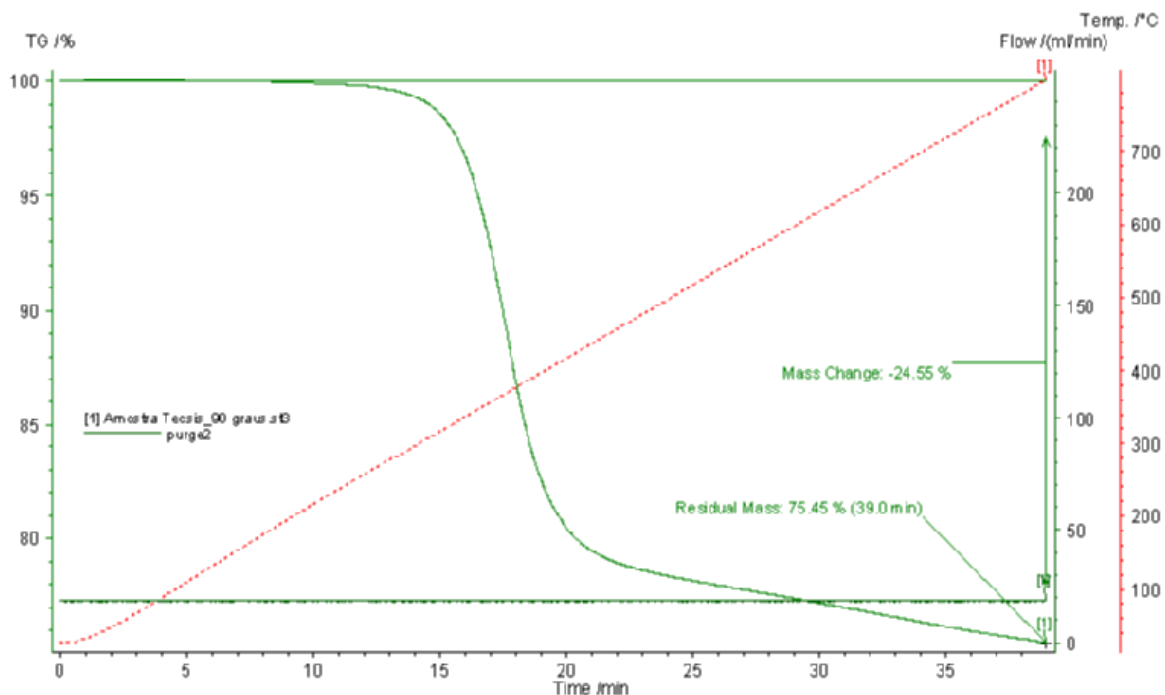


Figura 3: Curva de termogravimetria de amostra de compósito epóxi-fibra de vidro obtida por furação perpendicular ao eixo

É possível observar pelas Figuras 2 e 3 que a decomposição térmica inicia-se próximo a 240°C (~12 minutos) porém inicia uma fase de alta velocidade por volta de 280°C (~14 minutos) e que em 800°C resta uma massa residual de 75,45%, valor muito próximo ao obtido no ensaio do teor de fibra/resina (Tabela 1), novamente confirmando o grande percentual de inorgânicos presentes nas amostras. Observa-se também que a degradação do material ocorre de uma forma bastante rápida de temperaturas em torno de 310 a 450°C, sendo que após esse último valor tem-se uma degradação bastante lenta, dada por completo em 750°C. Na taxa de aquecimento do ensaio (20K/min), o tempo necessário para completar a degradação foi de aproximadamente 39 minutos.

Não foi encontrado na literatura nenhum estudo que tenha feito a reciclagem química da resina epóxi a partir de uma reação química com solventes. Porém, foram vários os trabalhos em que a pirólise (destruição pelo calor com pequena quantidade ou ausência de oxigênio) foi utilizada e a curva da Figuras 2 e 3 evidencia o porquê. A análise dessas curvas sugere que a utilização de sistemas de pirólise com temperaturas superiores a 310°C forneceria energia suficiente para a decomposição da resina epóxi, reação que pode ser auxiliada com a utilização de um líquido conveniente. Uma busca revelou que o óleo de babaçu pode ser um interessante líquido de pirólise, por apresentar temperatura de degradação na ordem de 350°C e por possuir densidade de 0,8 g/cm³. Um sistema reacional com este óleo permitiria a imersão total do compósito em pó (densidade superior 4 g/cm³) e uma degradação bastante acelerada acima de 310°C [7]. Os sistemas de pirólise de termofixos encontrados na literatura permitem a recuperação de um óleo de potencial calorífico razoável, gerado da decomposição do polímero e que fica misturado ao líquido de pirólise, no caso exemplificado o óleo de babaçu.

A Tabela 2 fornece os valores de densidades das amostras de cinco tipos de resíduos de EVA, enquanto a Tabela 3 os principais resultados obtidos do ensaio de análise termogravimétrica. Estes últimos ensaios forneceram curvas bastante semelhantes e exemplos são apresentados nas Figuras 4 e 5, relativa ao EVA preto e ao rosa que, respectivamente, forneceram o menor e o maior valor de teor de reticulação.

Tabela 2: Resultados relativos à densidade das amostras de resíduos industriais de EVA.

Propriedade	Cor da Amostra				
	Rosa	Preta	Cinza	Verde	Vermelha
Densidade (g/cm ³)	0,382	0,371	0,223	0,450	0,325

Tabela 3 – Resultados dos ensaios termogravimétricos das amostras de resíduos de EVA.

Cor da Amostra	1º perda de massa- entre 230 e 400°C- (%)	2º perda de massa- entre 400 e 500°C- (%)	3º perda de massa-entre 510 e 720°C- (%)	Massa residual (%)	Carga Inorgânica (%)	Teor de Reticulação (%)
Rosa	12,27	56,27	11,80	19,66	31,46	64,23
Preta	13,33	54,14	13,42	19,11	32,53	51,42
Verde	13,61	59,02	10,10	17,27	27,37	64,57
Cinza	10,24	55,75	13,45	20,56	34,01	62,32
Vermelha	14,29	60,68	8,89	16,14	25,03	61,32

Observa-se pelas Tabelas 2 e 3 que, assim como o resíduo compósito da fabricação de pás eólicas, o resíduo de EVA estudado proveniente da indústria calçadista também não é adequado à queima visando a obtenção de combustível. Embora o teor inorgânico, entre 25-34%, seja bem inferior ao do compósito (cerca de 70% conforme a Tabela 1), ainda é consideravelmente alto, em torno de 30% e provavelmente é composto de cargas e pigmentos. A baixíssima densidade (comparativamente ao compósito, de 4 a 6,35 g/cm³ – Tabela 1) também contribui para o descredenciar para a incineração, dados os altos custos de transporte, armazenamento e a dificuldade de preenchimento e alimentação do forno. O alto volume ocupado por esses resíduos também encarece o processo de descarte dos mesmos.

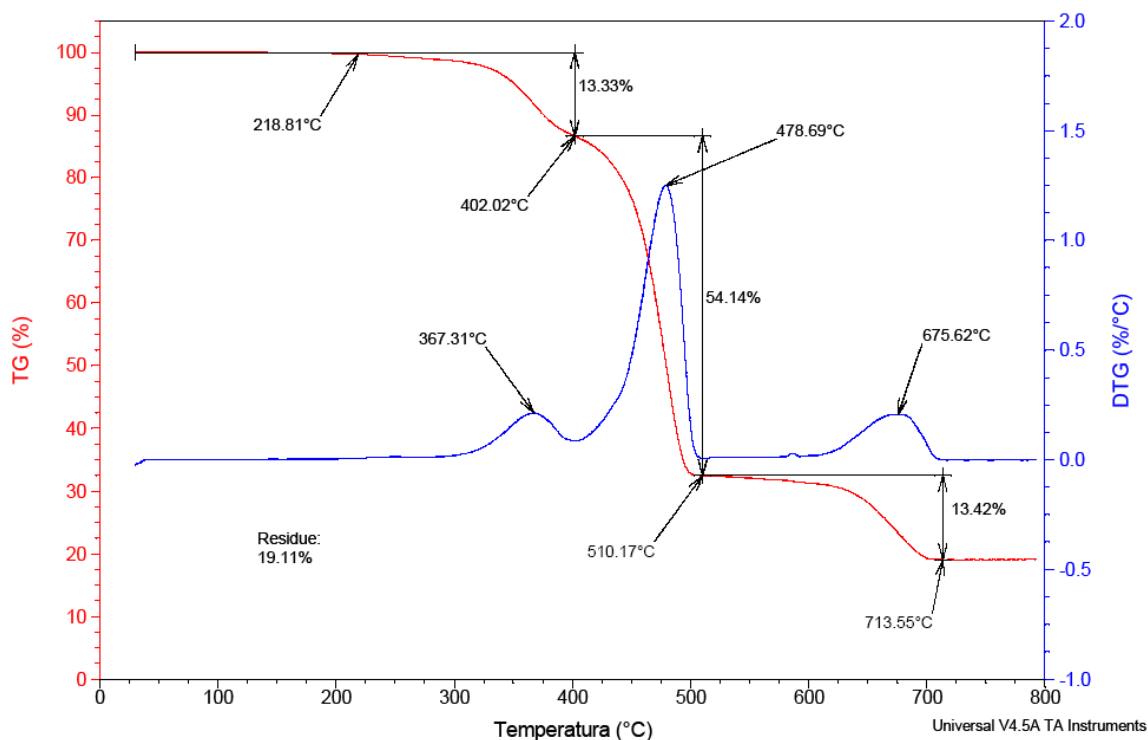


Figura 4 – Curva termogravimétrica da amostra de EVA preto.

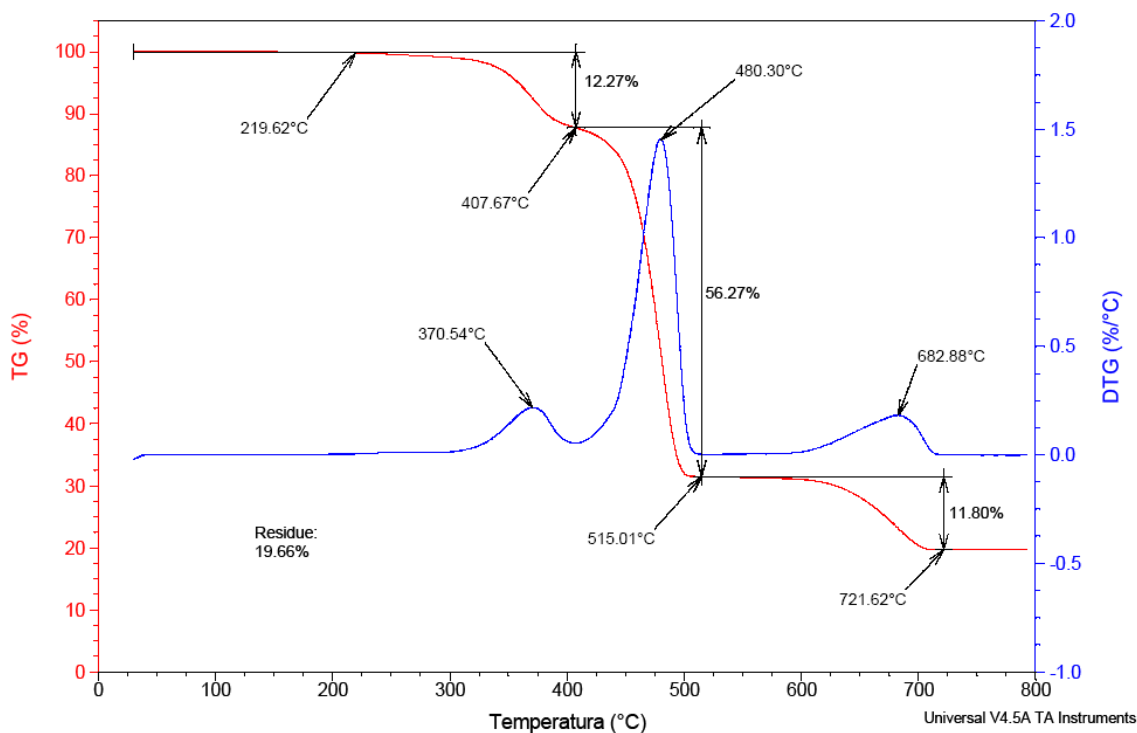


Figura 5 – Curva termogravimétrica da amostra de EVA rosa.

Em todas as curvas termogravimétricas foi possível observar, como exemplificado nas Figura 4 e 5, três etapas de degradação em faixas de temperatura parecidas, a primeira em torno de 230 a 400°C, a segunda em torno de 400 a 500°C e a terceira na faixa de temperatura entre 510 e 720°C. De acordo com a literatura, a primeira está relacionada com a degradação de acetato de vinila, a segunda com a degradação das ligações C-C e C-H e a terceira com a decomposição da carga inorgânica presente no resíduo. Assim, a fração inorgânica é a soma da massa residual com a massa após a segunda decomposição [2]. Este comportamento térmico, assim como a baixa densidade, também dificultará a pirólise deste material, uma vez que temperaturas acima de 400°C deverão ser empregadas, superiores aos 310°C para o início da decomposição do compósito (Figuras 2 e 3), o que dificulta inclusive a obtenção de um líquido de pirólise conveniente.

Em busca bibliográfica sobre a reciclagem de EVA foram encontrados estudos sobre a utilização de ozônio como agente que quebra somente as ligações covalentes intermoleculares, após inchamento em solvente clorado [8]. De acordo com a Tabela 2 o EVA preto é o resíduo mais fácil de sofrer esta ação do ozônio, pois é o que apresenta o menor teor de reticulação, 51,42%, ou seja, a menor quantidade de ligações covalentes intermoleculares dentre as possíveis.

CONCLUSÕES

Plásticos termofixos não admitem a reciclagem mecânica por não fundirem, o que abre espaço para a reciclagem energética e química. De acordo com os resultados obtidos, o EVA não é interessante para um empreendimento de reciclagem energética devido ao fato de ser extremamente leve (densidade máxima obtida de 0,45 g/cm³) e os resíduos de pás de aerogeradores também não, por conterem pouca quantidade de combustível (no máximo 29%). Assim, a reciclagem química surge como alternativa para estes rejeitos, de modo a se evitar a prática atual, que consiste no aterramento. Dentre as opções de reciclagem química, para o compósito a alternativa mais viável parece ser a pirólise (decomposição por calor), enquanto o resíduo de EVA admite uma recuperação após reação com solvente específico.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro (processos 2009/13667-8, 2009/14999-4, 2009/16248-6 e 2010/18725-3). Ainda, agradecem a Antônio Rodolfo Júnior pelo auxílio nas pesquisas e à Braskem S/A, Grendene S.A. (amostras) e INA/Schaeffler (ensaios termogravimétricos).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WIEBECK, H. e PIVA, A.M. Reciclagem do Plástico. Art Liber. São Paulo, Brasil, 2005.
2. ZATTERA, A. J., BIANCHI, O., ZENI, M., FERREIRA, C.A. Caracterização de resíduos de Copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila – EVA. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia. v. 15, p. 73-78, 2005.
3. CAMPOS, P. Vulcanizar & Crosslinking. 2008. Disponível em: <<http://www.vulcanizar.com.br>>. Acesso em: 10 de ago. de 2009.
4. COSTA, H. M., VISCONTE, L.L.Y., NUNES, R.C.R. Aspectos Históricos da Vulcanização. Revista Polímeros. Ciência e Tecnologia. v. 13, p. 125-129, 2003.
5. LARSEN, K. Recycling Wind Turbine Blades. Renewable Energy Focus, v.9, n.10, p.70-73, 2009.
6. SILVA, M.W., CARVALHO, L.H., FOOK, M.V.L., LEITE, B.E., SANTOS, A.A. Determinação do teor de reticulação dos resíduos de EVA da indústria calçadista, 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2008. Anais. Porto de Galinhas PE, 2008.
7. LIMA, J. R. O. Biodiesel de babaçu (*Orbignya* sp.) obtido por via etanólica. Química Nova. v.30, n.3, p.600-603, 2007.
8. BENRACHEDI, K.; FAHIMI, A.; FARGERÉ, T.; DELMAS, M.; GASET, A. Modification of Bitumen Performances by Incorporating on Ethylene Vinyl-Acetate-Based Ozonized Waste. Ozone: Science & Engineering. v. 30, p. 275-281, 2008.