

RECICLAGEM DE COMPÓSITOS CARBONO/EPÓXI: USO DE RECICLAGEM QUÍMICA ASSOCIADA A OUTROS MÉTODOS

Daniel de F. Kersting ^{*1} / Gerson Marinucci ^{1,2} / Hélio Wiebeck ³
Av. Lineu Prestes, 2468, Cidade Universitária –São Paulo/SP, CEP 05508-000
[*daniel.kersting@ctmsp.mar.mil.br](mailto:daniel.kersting@ctmsp.mar.mil.br)

¹ Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo – CTMSP

² Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN/CNEN-SP

³ Escola Politécnica – Universidade de São Paulo

Em diversos países já existem legislações ambientais regulamentando o descarte de materiais compósitos, conduzindo para o desenvolvimento de tecnologias para este fim. No Brasil, foi aprovada a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei 12305/10), que vem a orientar entidades públicas e privadas a buscar novas tecnologias para tratar diferentes tipos de materiais, e entre eles, materiais compósitos. As informações disponíveis sobre reciclagem de compósitos abordam desde reciclagem mecânica, até reciclagem térmica. Entretanto, existem outras alternativas, e dentre as soluções mais promissoras tem sido a reciclagem química associada a tratamentos físico-químicos complementares, como irradiação (microondas), e pirólise, em diferentes condições de temperatura, pressão e composição. Este trabalho se propõe a apresentar uma revisão dos processos de reciclagem de compósitos poliméricos e apresentar o estado da arte das técnicas que envolvem a reutilização do material, especialmente aquelas envolvendo compósitos fabricados de fibra de carbono e matriz epoxídica.

Palavras-chave: compósitos poliméricos, técnicas de reciclagem, fibra de carbono, resina epóxi.

INTRODUÇÃO

Apesar do material compósito oferecer um grande potencial de utilização em diferentes áreas, surge um novo problema relacionado o seu descarte e destruição. As mesmas propriedades que fazem o material atender às inúmeras aplicações, criam um novo desafio de engenharia, de modo a proporcionar a devida destinação de material de forma segura e viável economicamente.

Em diversos países já existem legislações ambientais regulamentando o descarte de materiais compósitos, conduzindo para o desenvolvimento de tecnologias para este fim (1). No Brasil, recentemente foi aprovada a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei 12305/10), que também vem a orientar entidades públicas e privadas a buscar novas tecnologias para tratar diferentes tipos de materiais, e entre eles, materiais compósitos (2).

As informações disponíveis sobre reciclagem de compósitos abordam desde a

simples trituração do material e destinação como carga em outro processo (reciclagem mecânica), até a incineração do material, fazendo-se proveito apenas da quantidade de energia quando o material é submetido a combustão (reciclagem térmica). Entretanto, existem outras alternativas, e uma das soluções mais promissoras para tratamento de resíduos de compósitos de fibras de carbono e resina epóxi (carbono/epóxi) é a reciclagem química. Isso deve-se ao fato dessa técnica buscar aplicações para todos os materiais envolvidos, sem grande emissão de produtos indesejáveis para o meio ambiente (3).

Ampliando a pesquisa, além da reciclagem química, a associação de outros processos de tratamento físico-químico complementa o processo de reciclagem, proporcionando uma maior eficiência da separação da mistura fibra-resina. O uso de irradiação via micro-ondas associada ao tratamento químico também já é utilizado industrialmente em outros países, bem como o uso de processos de pirólise das fibras de carbono já tratadas quimicamente (4,5).

A diversidade de tipos de material compósito existente no país, e a crescente necessidade de destinar-se este material, e se possível, valorizar os resíduos existentes, proporciona a oportunidade para a criação de processos para tratamento de resíduos sólidos (6). Torna-se cada vez mais frequente a publicação de artigos científicos em periódicos de renome envolvendo reciclagem de compósitos termofixos, como também o registro patentes industriais que tratam do assunto, restando um amplo espaço para pesquisa de métodos e aplicações para o cenário caso brasileiro (7-13).

CONCEITOS SOBRE MATERIAIS COMPÓSITOS E RECICLAGEM

Material compósito, ou simplesmente compósito, é o material formado pela combinação de dois ou mais materiais reunidos com o objetivo de associar e agregar as melhores propriedades de ambos. Os principais constituintes dos compósitos são: uma matriz, que pode ser um polímero, uma cerâmica ou outro material que sirva como meio agregante, e o reforço, que atua agregado à matriz e que fornece as propriedades mecânicas desejadas para o compósito. Dentre os materiais que podem ser utilizados como reforço estão as fibras de vidro, fibras de carbono, fibras de aramida, e metais (14).

Foi considerando a grande variedade de combinações dessas matérias-primas, que surgiram estudos visando a reciclagem de materiais poliméricos, principalmente

polímeros termoplásticos, seguidos dos polímeros termofixos, e posteriormente, para materiais compósitos. Com a realização destes estudos foi possível indicar os processos mais adequados para a reciclagem de materiais compósitos, e principalmente, constatar que a reciclagem está diretamente condicionada ao tipo de material polimérico utilizado (termoplástico ou termofixo), e ao tipo de fibra, e como esta é empregada na fabricação do compósito (15).

Na definição adotada pela EPA (Environmental Protection Agency), a agência ambiental dos Estados Unidos, reciclagem é a ação de coletar, reprocessar, comercializar e utilizar materiais antes considerados como lixo. A reciclagem, como mencionado, é o “resultado de uma série de atividades por meio da qual materiais que se tornariam lixo, ou estão no lixo, são desviados, coletados, separados e processados para serem usados como matéria-prima na manufatura de bens, feitos anteriormente apenas com matéria-prima virgem (16).

A reciclagem dos resíduos de material polimérico, e compósitos poliméricos, pode ser classificada em quatro tipos diferentes: primária, secundária, terciária e quaternária. A reciclagem primária e a secundária são tipos de reciclagem mecânica. A diferença entre elas reside na origem do resíduo a ser reciclado. Conceitualmente, reciclagem mecânica (17) é a conversão dos resíduos poliméricos em grânulos que podem ser reutilizados na produção de outros produtos, como sacos de lixo, solados, pisos, mangueiras, componentes de automóveis, ou como carga em materiais e processos que empregam resinas termofixas etc.

Reciclagem primária ou pré-consumo é a recuperação de resíduos efetuada na própria indústria geradora ou por outras empresas transformadoras. Consiste na conversão de resíduos por tecnologias convencionais de processamento em produtos com características de desempenho equivalentes às daqueles produtos fabricados a partir de resinas virgens. Esses resíduos são constituídos por artefatos defeituosos, aparas provenientes dos moldes ou dos setores de corte e usinagem, e são limpos, de fácil identificação, não contaminados por impurezas (15,16).

A reciclagem secundária ou reciclagem pós-consumo é a conversão de resíduos descartados no lixo. São constituídos pelos mais diferentes tipos de materiais e resinas, com propriedades também diferentes, exigindo uma boa separação, para poderem ser reaproveitados (3). Visando facilitar-se a identificação dos diferentes tipos de plásticos, direcionando melhor o processo de reciclagem pelas empresas, um sistema de codificação de produtos plásticos, que consiste em

um símbolo com três setas em sequência, identificando o tipo de plástico com o qual o produto foi fabricado (18). Além da codificação, que proporciona maior facilidade na separação, os diferentes tipos de materiais poliméricos também podem ser separados uns dos outros através da diferença entre as suas propriedades físicas, como a tensão superficial, solubilidade, e densidade.

A reciclagem terciária, também chamada de reciclagem química, é a decomposição dos resíduos, por meio de processos químicos ou térmicos, em petroquímicos básicos como monômeros, ou misturas de hidrocarbonetos que servem como matéria-prima em refinarias ou centrais petroquímicas, para a obtenção de produtos nobres de elevada qualidade. Para o caso particular de polímeros termofixos, trata-se da degradação de resinas curadas em uma mistura complexa de compostos orgânicos, normalmente líquida, reutilizável na produção de novos produtos químicos. Neste estudo, a resina que compõe o compósito a ser reciclado é a resina epóxi, que é uma resina termofixa, infusível e insolúvel a solventes comuns (19).

A partir dos anos 1990 foram desenvolvidos os primeiros processos para reciclagem química de polímeros termofixos, no exterior. Para enfrentar este desafio, diversas companhias reuniram-se em grupos para desenvolver métodos para reciclar este tipo de material polimérico, tais como ERCOM Composite Recycling GmbH (Alemanha), VALOR (França), SMC Alliance (EUA) and the FRP Forum (Japão). É importante ressaltar que os materiais obtidos por este processo de reciclagem necessitam de um tratamento dispendioso na purificação final, sendo só indicado para produtos de alto valor econômico. Em consequência disso, existem poucas plantas de reciclagem química em operação no mundo e a maior parte se concentra na Europa, Estados Unidos e Japão (3).

E por fim, tem-se a reciclagem quaternária, que é a reciclagem energética ou a destruição do resíduo plástico por combustão, para obter energia térmica. A reciclagem quaternária difere da incineração pelo fato de utilizar os resíduos como combustível na geração de energia elétrica, enquanto a incineração não reaproveita a energia dos materiais. Na Europa, Estados Unidos e Japão, é bastante utilizada a injeção de resíduos plásticos como combustível em altos fornos de siderurgia, reduzindo bastante (de 70 a 90%) a massa de material a ser descartado. Cabe-se ressaltar a diferença da reciclagem quaternária de processos químicos de pirólise. Na reciclagem quaternária se aproveita o poder calorífico dos polímeros que serão

queimados. Na pirólise também é feito o uso do calor para degradar os diferentes tipos de materiais, mas o objetivo final é a geração de produtos químicos a partir do material a ser reciclado (15).

RECICLAGEM QUÍMICA DE COMPÓSITOS CARBONO/EPÓXI ASSOCIADA A OUTROS MÉTODOS

Neste trabalho, após estudos preliminares, verificando-se os tipos de processos de reciclagem, foi possível definir possíveis caminhos para execução da reciclagem de resina epóxi, e de materiais compósitos com essa resina. A pesquisa bibliográfica inicial apresentou uma grande quantidade de artigos tratando da separação da resina epóxi de diferentes tipos de materiais compósitos (com fibra de vidro, fibra de aramida, etc), por meio de reciclagem terciária ou química. A principal novidade neste estudo é a associação da reciclagem química com outras técnicas, como a irradiação (por microondas e por feixe de elétrons), e o uso de pirólise, para a reciclagem de materiais compósitos. Essas técnicas são descritas abaixo:

1) Reciclagem com Uso de Microondas: bons resultados foram obtidos fazendo-se o uso de radiação de microondas na faixa de 2 a 3GHz, em uma solução com solventes polares, para a degradação de compósitos. Uma peça de fibra de carbono e resina epóxi, com cerca de 1 cm², em uma solução 48% em H₂SO₄, submetida a uma exposição com energia de 0,196Wh, com a programação logo abaixo (Fig.1), foi dissolvida com rendimento superior a 95% em peso (4).

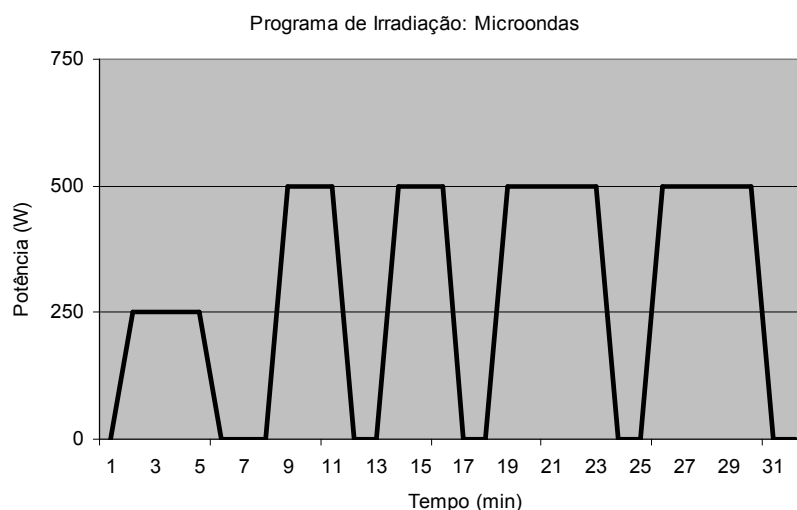


Fig. 1: Irradiação por Microondas para Degradação de Resina Epóxi.

Nos EUA, a empresa GRC (Global Resource Corporation) desenvolveu um sistema de reciclagem de materiais poliméricos que opera com mais de 1200 frequências na faixa das microondas, sem o uso de solventes auxiliares. Não foram

apresentadas informações quanto a eficiência com resinas termofixas ou materiais compósitos a base de resinas termofixas, mas o uso com outros tipos de materiais poliméricos, como resíduos de borracha, foi divulgado. Cerca de 9,1 kg de pneus triturados transformam-se após processados em 4,5 litros de óleo diesel, 1,4m³ de gás combustível, 1kg de aço e 3,4kg de negro-de-fumo (20-22).

2) Reciclagem com Uso de Feixe de Elétrons: outro processo, que apresentou resultados utilizando-se de radiação eletromagnética na degradação de resina epóxi, foi o estudo promovido com o uso de irradiação via feixe de elétrons realizado com a resina epóxi a base de DGBA(diglicidil éter de bisfenol A)/TETA(trietileno tetra-amino). A resina foi curada na forma de filmes finos em diferentes espessuras (46, 100 e 212µm), e submetida uma única dose de 5MGy, resultando em uma fina camada degradada de espessura de 20µm, o suficiente para promover a formação de grupos vinil-amínicos, grupos carboxílicos, e de finais de cadeias poliméricas.

O oxigênio atua como um acelerador durante o processo de degradação. Os primeiros radicais formados produzidos através da radiólise (quebra por irradiação) reagem com oxigênio, formando radicais secundários que irão propagar o processo e gerar novos produtos de oxidação. O principal limitante verificado para a aplicação desta técnica é a dependência direta da difusão de O₂ nos corpos-de-prova testados, que para o caso de resinas epóxi, é bastante baixa (23).

3) Reciclagem de Materiais Compósitos via Pirólise: a utilização de pirólise de materiais compósitos para o reaproveitamento de fibras foi verificada em alguns estudos realizados no Japão. O uso de reator de pirólise com atmosfera inerte (N₂), e com ar atmosférico, em temperaturas de 400 a 600⁰C, pelo tempo de pelo menos 2 horas de reação, proporcionou o tratamento de material compósito de fibra de carbono e resina epóxi, permitindo a separação completa da fibra.

Para uma fibra de carbono obtida sob pirólise a 500⁰C, em atmosfera inerte, foram realizados ensaios de tração, sendo verificada uma pequena redução das propriedades mecânicas, quando comparadas com a fibra de carbono original. O ensaio de material compósito a 600⁰C, em atmosfera ambiente (ar), resultou em fibras relativamente limpas, mas com uma resistência a tração cerca de 30% menor quando comparadas com fibras originais. Esta diferença nas propriedades mecânicas deveu-se a severa oxidação sofrida pelas fibras quando a reação é conduzida com a presença de oxigênio (24).

4) Pirólise a baixa temperatura com uso de catalisadores: um outro processo de

pirólise, com o uso de catalisadores, foi desenvolvido pela empresa Adherent Technologies nos EUA para a degradação de material compósito a base de fibra de carbono e resina epóxi. A pirólise é executada sob temperaturas relativamente baixas (200°C), com um catalisador apropriado, a resina presente é completamente degradada em hidrocarbonetos de baixo peso molecular (líquidos e gasosos), e a fibra é recuperada praticamente sem resíduos. A resistência a tração medida na fibra recuperada apresentou uma redução de 1 a 17% quando comparada com a fibra original (25).

CONCLUSÃO

O propósito inicial deste trabalho foi elaborar uma revisão sobre novos processos de reciclagem de compósitos poliméricos, que atuam de forma complementar aos processos de reciclagem química já conhecidos. É possível que, utilizando essas novas alternativas, poderá ser dada a destinação correta do material, proporcionando novas alternativas econômicas e ambientais para a destinação de resíduos desta natureza.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CTMSP, pelo apoio necessário a execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. S. Halliwell; *End of Life Options of Composite Waste: Recycle, Reuse or Dispose?*; National Composites Network, 2006;
2. Lei 12305/2010, 'Política Nacional de Resíduos Sólidos', Governo Federal, Brasília, 2010;
3. V. Goodship; *Introduction to Plastics Recycling*; Smithers Rapra Tech. Ltd., 2ª Edição, 2007, Shawbury, Reino Unido;
4. F. Dannenhauer et al., Patente Industrial nº 6537341, "*Process for Recycling Composite Materials*", EUA, 2003;
5. C. Hung-Lunga, L. Kuo-Hsiung, L. Mei-Hsiu, C. Ting-Chien, M. Sen-Yi; *Pyrolysis characteristics of integrated circuit boards at various particle sizes and temperatures*; Journal of Hazardous Materials 149 (2007) 151–159;
6. R. N. Stenze et al., Patente Industrial nº 7648561, "*Process and Apparatus for Use in Recycling Composite Materials*", EUA, 2010.
7. E. Grove-Nielsen, Patente Industrial nº 0173239A1; "*Method for Recycling Composite Materials*", EUA, 2004;
8. K. Handa et al., Patente Industrial nº 0226712A1, "*Recycled Composite Material*", EUA, 2009;
9. R. Price et al., Patente Industrial nº 0189629A1, "*Recycled Composite Material*", EUA, 2010;
10. B. N. Greve, Patente Industrial nº 4983549, "*Method for Recycling Plastic Composite Materials*", EUA, 2001;

11. W. E. Amour, Patente Industrial nº 5569424, "*Method and Apparatus for Recycling Waste Composite Material*", EUA, 1996;
12. A. Vallet et al., Patente Industrial nº 5772777, "*Method for Processing Composite Materials to Enable Recycling Thereof*", EUA, 1998;
13. P. Bastin et al., Patente Industrial nº 7325758, "*Method of Upgrading Composite Materials*", EUA, 2008;
14. C. A. Harper, *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*, Ed. McGraw-Hill, Nova York, EUA, 2004;
15. J. Brandrup et al., *Recycling And Recovery Of Plastics*. Germany: Carl Hanser, 1996;
16. A. M. Rolim., *A Reciclagem de Resíduos Plásticos Pós-consumo em Oito Empresas do Rio Grande do Sul*. Dissertação (Mestrado Em Administração) - PPGA/UFRGS, Porto Alegre, 2000;
17. H. Wiebeck, *Reciclagem do Plástico e suas Aplicações Industriais*. USP/Sebrae SP, São Paulo, Maio, 1997;
18. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. 1994 (NBR 13.230). Simbologia Indicativa de Reciclabilidade e Identificação de Materiais Plásticos. Rio de Janeiro. 1994;
19. S. Manrich; *Identificação de Polímeros: Uma Ferramenta para a Reciclagem*. São Carlos. EDUFSCAR, 1997;
20. C. Brahic; *Giant microwave turns back plastic to oil*; New Scientist, Jun/2007 (<http://www.newscientist.com/article/dn12141-giant-microwave-turns-plastic-back-to-oil.html/>);
21. F.G. Pringle et all; Patente Industrial nº 20100069688; *Microwave Processing Of Carbon-Based Compositions*; EUA, 2010;
22. J.S. Lee et all, Patente Industrial nº 20100230270; *Microwave-Based Conveying Devices And Processing Of Carbonaceous Materials*; EUA, 2010;
23. N. Longieras, M. Sebban, P. Palmas, A. Rivaton, J. L. Gardette; *Degradation of epoxy resins under high energy electron beam irradiation: Radio-oxidation*; Polymer Degradation and Stability 92 (2007) 2190-2197;
24. M. Sugino et ell, Recycling of CFRP by pyrolysis method, J. Soc. Mater. Sci , Jpn. (Japan). Vol. 44, no. 499, pp. 428-431. 1995
25. S. J. Pickering; *Recycling Technologies for Thermoset Composites Materials – Current Status*; Composites: Part A, 37 (2006) 1206-1215;

RECYCLING OF CARBON/EPOXY COMPOSITES: CHEMICAL RECYCLING ASSOCIATED WITH OTHER METHODS

In many countries, already have environmental regulations controlling the disposal of composites more than 20 years ago. In Brazil, was approved the National Policy on Solid Waste (Law 12305/10), which comes to guide public and private entities to seek new technologies to treat different types of materials, and among them, composites. There are a lot of alternatives, and the most promising solutions is the chemical recycling associated with additional physical-chemical treatments such as irradiation (microwave), and pyrolysis under different conditions of temperature, pressure and composition. This paper aims to present a review of recycling processes and polymer composites of the present state of the art techniques which involve reuse of the material, especially those involving composites made of carbon fiber and epoxy matrix.

Keywords: polymeric composites, recycling techniques, carbon fiber, epoxy resin.