

Caracterização de resíduos plásticos procedentes da reciclagem de papel

Characterization of plastic waste coming from paper recycling

Ricardo Pedro Bom

Dr., Professor do Departamento de Eng. Mecânica, CCT/UESC
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais
Joinville, SC, Brasil
dem2rpb@joinville.udesc.br

Resumo

Hoje para discutir sobre resíduos sólidos é necessário compreender a sua importância na reciclagem, o reaproveitamento destes materiais é primordial para o desenvolvimento sustentável de diversas indústrias de transformação. Uma conscientização coletiva da população para coleta seletiva de resíduos sólidos e a sua reciclagem são importantes para a saúde, economia e meio ambiente. Os materiais mais encontrados nos resíduos sólidos com um grande potencial de reciclagem podem ser classificados em grupos como: Papéis, Vidros, Metais e Plásticos (Polímeros). As empresas de reciclagem de papel possuem uma grande quantidade de polímeros encontrados em meio aos fardos de papeis que tem diversas origens e pertencem a diferentes famílias. Portanto, seria interessante se estes polímeros pudessem ser reciclados separadamente ou em conjunto para serem reutilizados em outros produtos, produzidos, por exemplo, pelo processo de moldagem por injeção. Durante a reciclagem do papel é gerado um subproduto que é atualmente rejeitado, este resíduo é composto por diferentes polímeros, fibras de papel, tecidos, areias e uma porcentagem muito pequena de metais e produtos orgânicos. Este resíduo sólido por sua vez, após tratamento prévio pode ser separado pela diferença de densidade. Os polímeros de menor densidade na água flutuam e os demais componentes precipitam. Este trabalho tem como um dos objetivos determinar a concentração de polímeros de densidade menor que a unidade. Também é de interesse identificar pelo processo de queima as diferentes famílias de polímeros e gerar corpos-de-prova por meio da moldagem por injeção com as misturas e caracterizar através de ensaio mecânico de tração.

Palavras-chave: reciclagem de polímeros, ensaio de tração, separação por densidade.

Abstract

Nowadays, for the discussion about solid wastes is necessary to understand its importance in recycling, the reuse of these materials is primordial for the sustainable development of several process industries. A collective understanding of the population for selective collection of solid wastes and its recycling is important for health, economy and environment. The materials more frequently found in the solid wastes with a great recycling potential can be classified in groups as: Paper, Glass, Metals and Plastics (Polymeric). The Companies of paper recycling possess a great volume of polymeric among the bales of paper that have several origins and belong to different families. Therefore, it would be interesting if these polymeric ones could be recycled separately or together to be reused in other products, produced for instance, for the molding process for injection. During the paper recycling it is generated a by-product that is actually rejected. This waste is composed by different polymeric, paper fibers, cloth, sand, and a very small percentage of metals and organic products. This solid waste can be, after previous treatment separated by difference of density. The polymers of smaller density in the water float and the other components decant. This work has one of the objectives the determination of the concentration of polymers of smaller density than the unit. It is also interesting to identify by the burning process the different families of polymers, as well as, to generate samples through the molding process for injection with the polymeric mixtures and to characterize them through mechanical traction strength.

Key words: polymer recycling, tensile tests, density separation.

1. Introdução

Entre os diferentes materiais jogados no lixo, um importante material é o plástico. O volume deste material vem crescendo dia após dia, pois aplicado em diferentes áreas, desde simples embalagens até utilidades nobres vem ocupando seu espaço no mercado. O plástico vem substituindo muitos materiais caros e mais pesados, logo a sua percentagem nos lixões tem um crescimento contínuo (Wassermann *et al.*, 2002). O plástico, atualmente é pouco procurado para reciclagem, no Brasil o índice de reciclagem em 2008 esteve em torno de 20% (Plastivida, 2009), talvez este baixo índice seja devido a problemas de classificação, contaminação e destino final do material recuperado, ou seja, em que tipo de produto aplicar o material reciclado.

A reciclagem do plástico começou a ser realizada pelas próprias indústrias, para o reaproveitamento de peças defeituosas, dos canais de injeção, de rebarbas do processo de termoformagem ou da produção de chapas por extrusão, entre outros. Dado importante é que a recuperação dentro da própria empresa possibilita o conhecimento da origem do material reciclado. Quando o material passou a ser recuperado em maior quantidade, formou-se um novo mercado de reciclagem onde na maioria das vezes não se conhece a origem do material. Para identificar e separar corretamente os plásticos existe bibliografia específica que procura orientar e facilitar este procedimento (Manrich *et al.*, 2007) Com o aperfeiçoamento das tecnologias existentes possibilitou a produção de artigos com percentual cada vez maior de plástico reciclado. Já são conhecidas quatro formas básicas de reciclagem. A reciclagem primária, matéria prima recuperada dentro do próprio processo de transformação. A reciclagem secundária ocorre na recuperação de vários materiais (resíduos) misturados, sendo necessário uma separação prévia antes do seu re-processamento. A reciclagem terciária se refere á despolimerização e/ou decomposição dos monômeros e oligômeros formados a partir do refugo plástico. A reciclagem quaternária consiste na recuperação por incineração onde a liberação de energia é reutilizada como geração de calor, obtenção de vapor ou energia elétrica (Carvalho, 2009).

Os polímeros termoplásticos são materiais recicláveis, mas de acordo com sua estrutura molecular esses materiais apresentam propriedades ou características próprias. Assim, fundem em diferentes temperaturas e são incompatíveis entre si na grande maioria dos casos (Mano e Mendes, 1999).

A reciclagem de materiais poliméricos provenientes de descarte envolve processos complexos de separação ou são processados misturados. Na maioria dos casos, o custo elevado no processo de separação praticamente inviabiliza a utilização destas técnicas de reciclagem. Para a mistura de materiais poliméricos provenientes de rejeito, as concentrações relativas dos materiais integrantes são sempre diferentes em qualquer fase do processamento, portanto, as propriedades mecânicas da composição mudam constantemente. Materiais termoplásticos misturados, compatíveis ou incompatíveis, podem ser reciclados quando não houver reações químicas de degradação entre eles, mesmo assim, deve-se esperar uma redução das propriedades físico-químicas. As misturas de diferentes termoplásticos devem ser caracterizadas para se conhecer as condições de re-processamento adequado para cada composto (Wassermann *et al.*, 2002).

2. Materiais e métodos

O objetivo do presente trabalho é realizar a separação, identificação, e a partir da moldagem por injeção obter corpos-de-prova para caracterização mecânica e por microscopia eletrônica a varredura. O material polimérico a ser analisado é proveniente de rejeitos gerados pela indústria de reciclagem de papel, que contém além de plásticos, fibras de papel, metais, tecidos, areia e resíduos orgânicos.

Todo resíduo gerado pelo processo de reciclagem do papel foi picado, peneirado, secado ao ar livre, e armazenado. Devido às condições de armazenamento do resíduo picado, o mesmo aglomerou, foi novamente peneirado e apresentou uma forma dispersa, e foi acondicionado em pacotes de 500 g, facilitando a sua identificação e separação por densidade. A identificação dos materiais poliméricos foi realizada por meio da queima, observando a cor da chama, a fumaça resultante e se há gotejamento ou não da amostra em análise. As amostras de 500 g foram imersas em água, com volume aproximado de 25L, levemente agitado, separando-se naturalmente em duas fases, sendo uma menos densa que a água denominada Baixa Densidade e uma outra fase mais densa que a água denominada Alta Densidade. Os materiais separados pela densidade em água foram secados em uma estufa modelo QUIMIS, a uma temperatura de 100°C, com o objetivo de determinar o tempo de secagem e as concentrações mássicas nas amostras, o excesso de água foi retirado previamente. As concentrações mássicas foram determinadas a partir da massa de cada componente. A medição foi realizada em uma balança semi-analítica MARTE modelo AS2000P. Uma característica dos resíduos utilizados é que são formados essencialmente por filmes.

Para separação de volumes maiores (2.000 kg) foi necessário alterar o procedimento descrito acima e realizar uma separação manual de todos os materiais que não fazem parte do interesse deste estudo. Etapa seguinte: (a) lavagem e separação por densidade em caixas com 1.000 litros de água. Nesta etapa um volume muito grande de papelão se depositou junto com os plásticos de Alta Densidade e outros materiais. (b) secagem ao ar livre (c) o material foi picado e secado em estufa a 85°C, uma alternativa é adensar os filmes em máquinas específicas em vez de picar. (d) o material foi extrudado. (e) o material extrudado, foi picado e peneirado, ficando pronto para ser utilizado no processo de moldagem por injeção.

Foi utilizada uma máquina injetora Battenfeld Plus 250, com força de fechamento de 25 T, capacidade de injeção de 27 g de PE, com pressão máxima de injeção de 160 MPa. Utilizando as condições de processamento como: Pressão de injeção=50%, Vazão=40% e Pressão de Recalque=25%, a uma temperatura de 200°C no primeiro estágio, gerando corpos-de-prova com o material de baixa densidade, de acordo com a norma ASTM-D638 (ASTM, 1999).

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de Ensaio Universal MTS SINTECH com célula de carga de 5.000 N, a velocidade de 50 mm/min a temperatura ambiente, segundo as normas ASTM D 638.

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em dois tipos de amostras obtidas pelo processo de injeção, uma delas parte do material foi previamente extrudado com a utilização de uma tela de malha 20 e outra parte sem a tela. Foram analisadas as superfícies externas, a fraturada a temperatura ambiente e por criofratura.

3. Resultados e discussão

Nas amostras preparadas após a coleta e 2ª peneiração, parte do material foi utilizado para identificação e a outra para a separação por densidade. Durante a escolha das partes a serem analisadas pelo processo de queima, foi possível identificar visualmente alguns materiais presentes na amostra, tais como: plásticos, fibras de papel, metais, areia, tecido, cerâmica e resíduos orgânicos.

O processo de identificação por queima permitiu quando possível, identificar somente a família a que pertence o material polimérico analisado. Foi possível obter identificação positiva dos seguintes materiais: Polietileno (PE), Polipropileno (PP), Poliestireno (PS), Poli(teraftalato de etileno) (PET), Poli(coreto de vinila) (PVC), Poliamida (PA) e Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS). Para o PVC foi feita uma queima com auxílio de fio de cobre. Na Tabela 1, estão apresentadas as observações realizadas nas amostras durante a sua identificação.

Tabela 1: Identificação dos polímeros por queima

Forma	Densidade em água	Coloração da Chama	Odor da Fumaça	Incendeia ou Auto Extinguível	Gotejamento	Polímero Identificado
Filme	Flutua	Laranja Com Azul	Vela Queimada	Incendeia	Sim	PE
Sólido	Afunda	Laranja	Borracha Queimada/Fuligem	Incendeia	Não	PS/ABS
Expandido	Flutua	Laranja	Borracha Queimada/Fuligem	Incendeia	Não	EPS
Sólido	Afunda	Laranja	Doce/ Fumaça Preta	Incendeia	Sim	PET
Filme	Flutua	Laranja Com Azul	Vela Queimada	Incendeia	Sim	PP
Sólido	Afunda	Laranja Com Azul	Cabelo Queimado	Incendeia	Sim	PA
Sólido	Afunda	Amarela Com Verde	Característicos de Cloretos	Auto Extinguível	Não	PVC

Na separação por densidade em água, com a segunda parte das amostras, foi identificada a presença de duas fases, uma de Baixa Densidade e outra de Alta Densidade. Logo após as partes foram secadas e pesadas, proporcionando uma quantificação das fases presentes de forma percentual. Para a secagem das duas fases as mesmas foram armazenadas em três recipientes apropriados, sendo no recipiente 1 e 2 depositados as fases de baixa densidade e no recipiente número 3 a fase de alta densidade, conforme demonstra a Figura 1.

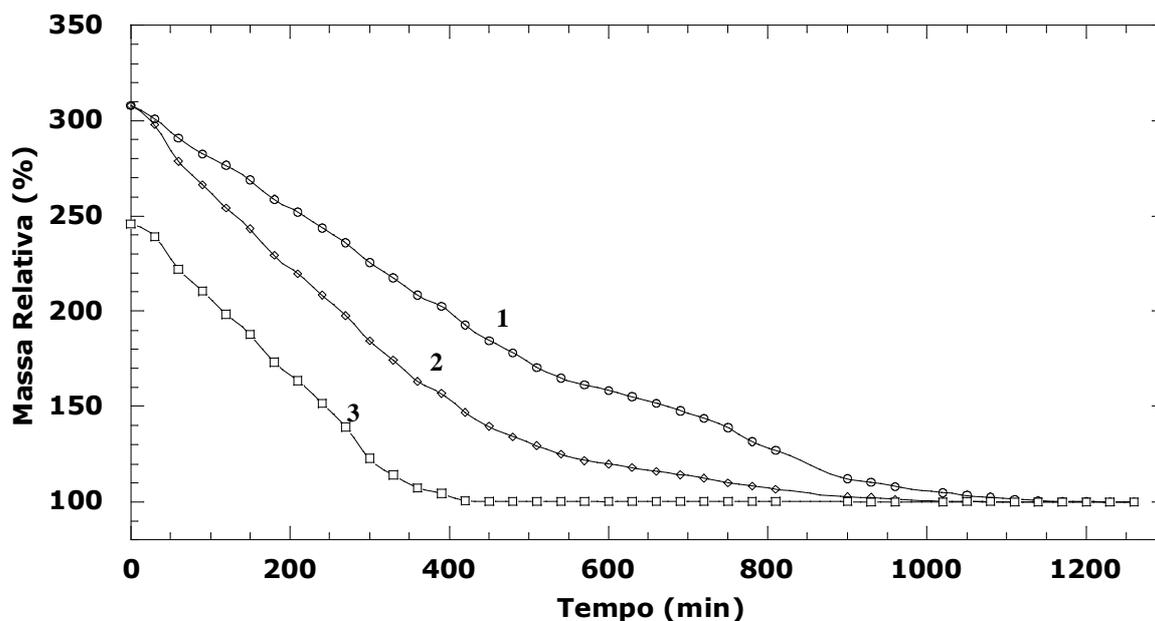


Figura 1: Curva de Secagem: 1 e 2) Fase de Baixa Densidade, 3) Fase de Alta Densidade

Após a secagem como pode ser observado na Figura 1, o recipiente 1 e 2 que apresentaram cerca de 200% de água, relativo a massa da fase sólida de Baixa Densidade, enquanto o recipiente 3, obteve aproximadamente 150% de água, relativo a massa da fase sólida de Alta Densidade. Foi possível determinar que os recipientes 1 e 2, necessitaram 22 horas para a secarem, e o recipiente 3 apenas 7 horas de secagem, observar na Figura 1 a convergência das curvas para o valor 100% e o tempo correspondente. Os materiais do recipiente 1 e 2, obtiveram um tempo de secagem alto devido a grande aglomeração do material dentro do recipiente, dificultando assim a sua secagem. Na Tabela 2 estão indicadas as concentrações mássicas das fases presentes nas amostras e os valores parciais das concentrações de cada fase para os cinco ensaios realizados. O valor médio da concentração mássica da fase de Baixa Densidade é na ordem de 83,74% e 12,91% da fase de Alta Densidade, a perda foi devido à dificuldade de se recuperar totalmente o material do reservatório. Foi possível visualizar na fase de Alta Densidade materiais como, polímeros de diferentes famílias de alta densidade, fibras de papel, metais, tecidos, cerâmicas e resíduos orgânicos. A fase de Alta Densidade foi rejeitada devida á natureza dos diferentes materiais presentes, utilizando somente a fase de Baixa Densidade para a injeção dos corpos-de-prova. Mesmo com a separação por densidade a fase de Baixa Densidade apresentou uma quantidade excessiva de fibras de papel e partículas dispersas de alumínio.

Tabela 2: Concentrações das fases presentes nas amostras.

Fase	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Média
Baixa Densidade	81,29%	83,73%	82,71%	86,93%	84,04%	83,74%
Alta densidade	14,73%	13,67%	13,38%	9,75%	13,02%	12,91%
Perdas						3,35%

A moldagem por injeção não apresentou nenhum problema de preenchimento e recalque da cavidade do molde. Nos corpos-de-prova obtidos conforme norma foi verificada a presença de materiais contaminantes não plastificáveis e exalação de fortes odores. A presença de impurezas apresentou problemas estruturais e visuais para a peça injetada, algumas das impurezas podem ser vistas na Figura 2. Visualmente podem-se distinguir dois tipos de materiais contaminantes, fibras de papel coloração marrom clara e partículas menores de alumínio conforme pigmentação clara nas fotografias da Figura 2. Toda impureza que não plastifica deve possuir diâmetro inferior a 2 mm para não entupir o bico da injetora.



Figura 2: Corpo-de-prova superior material extrudado sem a tela, inferior extrudado com tela.

A Figura 3 apresenta as curvas de tensão x deformação, obtidas a partir dos ensaios de tração realizados nos corpos-de-prova normalizados. A curva indicada por b representa a curva média dos ensaios enquanto as curvas a e c, representam os extremos obtidos nos ensaios. Como foram realizados 10 ensaios os valores a seguir se referem aos valores médios.

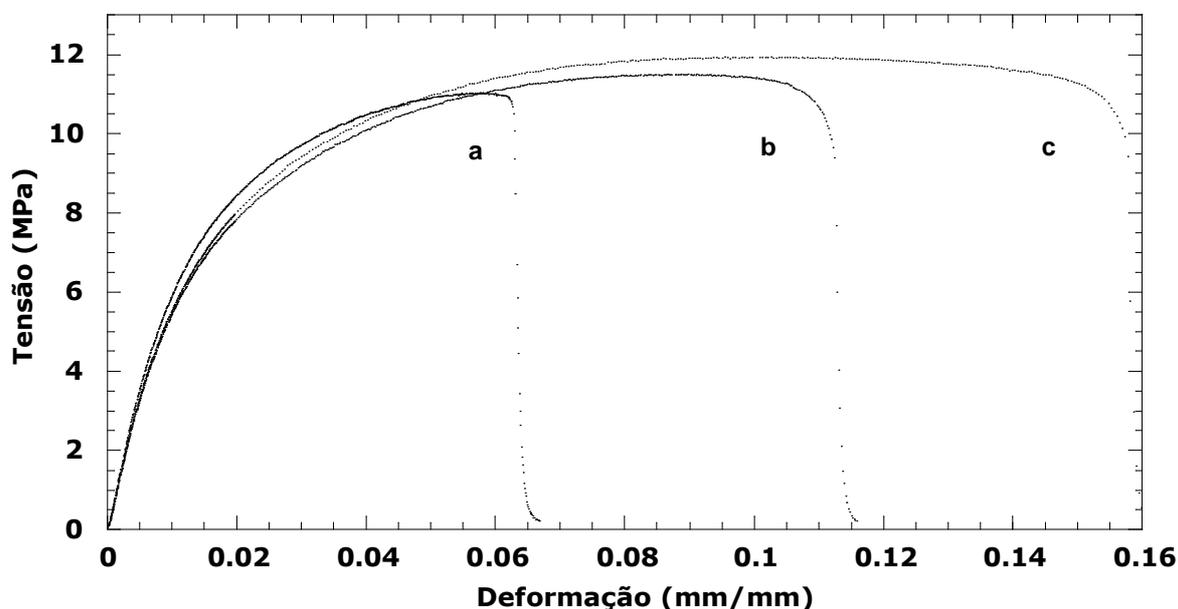


Figura 3: Curva Tensão x Deformação.

A tensão máxima foi de $11,53 \pm 0,27$ MPa, da observação da fratura pode-se constatar que existiu sempre um aglomerado de fibras de papel nas duas interfases da fratura e na mesma posição. Como as fibras de papel não apresentam muita resistência à tração, a sua inclusão reduz sensivelmente a tensão máxima do material reciclado. O material não apresentou estricção na região de fratura. A deformação total

média dos corpos de prova foi de $8,37 \pm 1,24\%$, provavelmente esta grande variação da deformação esteja correlacionada com a presença das fibras de papel, quanto ao alumínio, a ordem de grandeza das partículas são de aproximadamente 1 mm para menos no comprimento, com espessura aproximada de 0,005 mm. Estas partículas estão bem dispersas, nada se pode afirmar sobre seu efeito sobre a deformação. Na Figura 4, estão representadas as curvas Módulo Secante x Deformação. As curvas exemplificam a variação do Módulo de Elasticidade em função da variação da deformação. A tensão máxima obtida no ensaio de tração se assemelha com o polietileno de baixa e média densidade se comparados com a literatura (Canevarolo, 2002, Strapasson, 2004).

Deve-se observar que lotes diferentes apresentam variações das propriedades mecânicas. Como por exemplo: o material foi filtrando e granulado em uma extrusora monorosca com tela de malha 20, as tensões máximas obtidas em diferentes condições de moldagem por injeção obtiveram valores médios de $8,54 \pm 0,21$ MPa e para o mesmo material não filtrado, $8,22 \pm 0,11$ MPa. Valores inferiores aos determinados anteriormente.

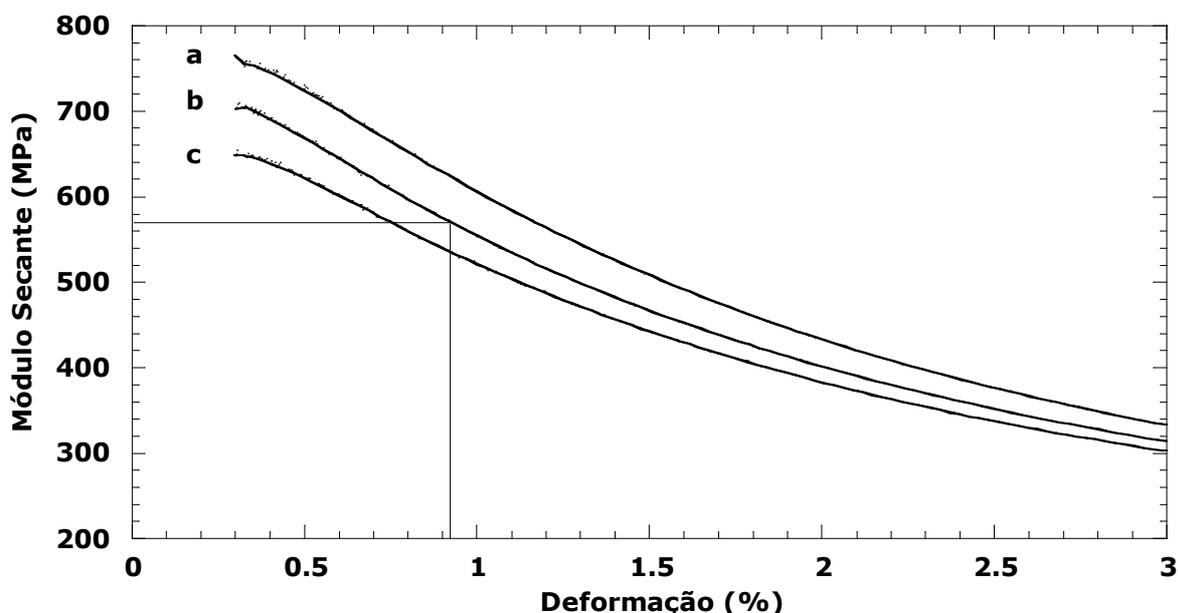


Figura 4: Curva Módulo Secante em função de deformação.

A determinação do módulo de elasticidade pelo método de Johnson (Chiaverini, 1986) resultou em um valor médio de $570,71 \pm 18,60$ MPa. Para este valor corresponde uma deformação média aproximada de 0,91%. Comparativamente ao gráfico da Figura 4, o módulo poderia ser obtido para uma de formação de 1%, cujo valor do módulo seria de 556,16 MPa. A curva indicada por b representa a curva média, enquanto a e c, representam os valores máximos e mínimos do Módulo de Elasticidade respectivamente.

Seis amostras foram preparadas e analisadas por microscopia eletrônica a varredura, as amostras com índice 1 o material foi extrudado e foi utilizado uma tela para filtrar as impurezas e as amostras com índice 2 não utilizaram a tela. Na Figura 5 mostra a superfície externa do corpo-de-prova para as amostras 1 e 2. Na Figura 6 está a micrografia por criofratura, Pode-se notar a presença de diferentes partículas. Na

Figura 7 está representada as fraturas dos corpos-de-prova a temperatura ambiente. É evidente a existência de diversos materiais contaminantes que fragilizaram o material na superfície de fratura.

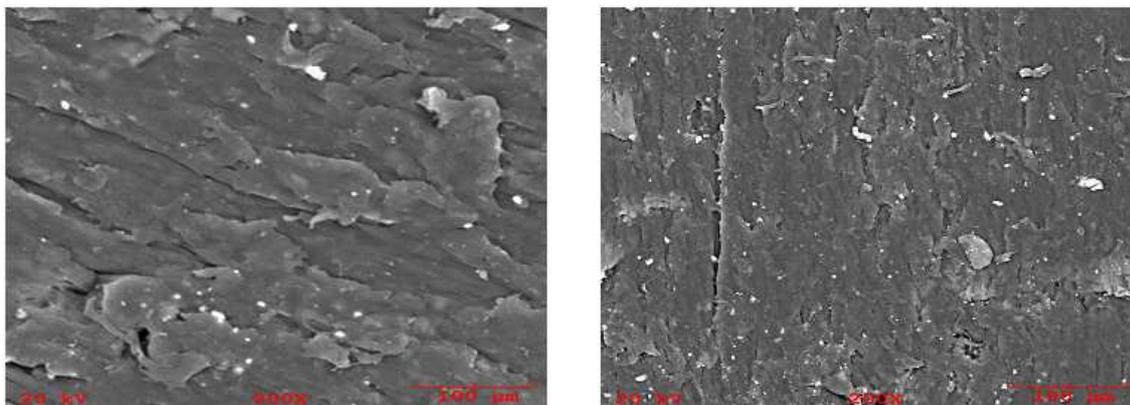


Figura 5: Micrografia da superfície da amostra 1 e 2. Ampliação 200 vezes.

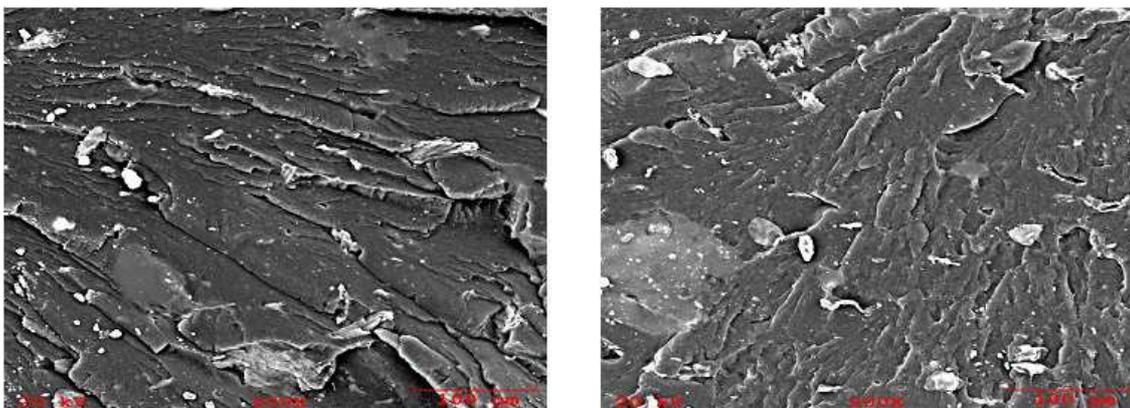


Figura 6: Micrografia de criofratura da amostra 1 e 2. Ampliação 200 vezes.

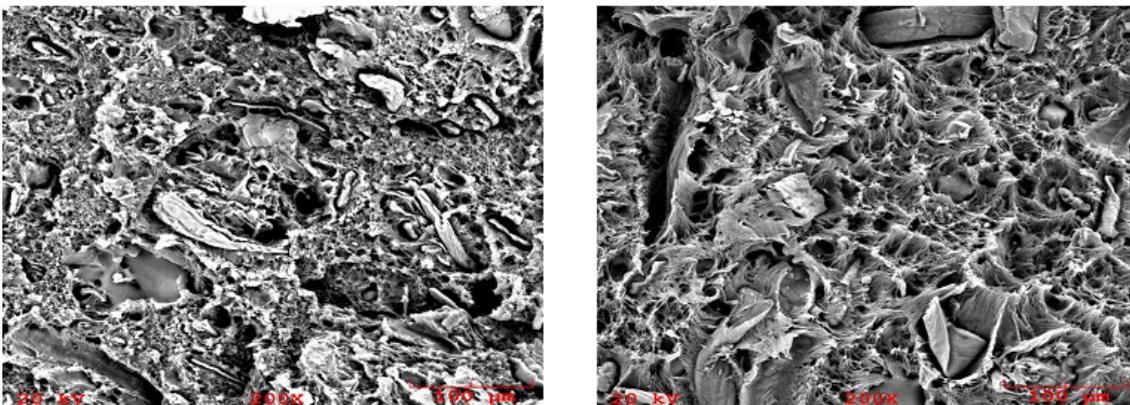


Figura 7: Micrografia da superfície de fratura da amostra 1 e 2, a temperatura ambiente. Ampliação 200 vezes.

Os resultados obtidos na análise quantitativa fornecem apenas uma noção da composição das amostras nos pontos previamente escolhido. A composição química obtida em seis análises é muito semelhante. Como pode ser observado na Tabela 3, basicamente, os elementos encontrados a partir das análises foram C, O, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca e Fe. Os elementos que apareceram em maior concentração foram: o carbono variando de 78,71% a 83,9% e o oxigênio de 14,40% a 20,51%. Os demais elementos possuem concentrações inferiores a unidade. A Tabela 3 é o resultado da análise da amostra 2 criofaturada.

Tabela 3: Análise quantitativa da criofratura da amostra 2.

Elemento	Linha	Intensidade	Erro 2- σ	Concentração	Unidade
C	Ka	941,22	6,136	81,793	Wt. %
O	Ka	43,44	1,318	16,332	Wt. %
Mg	Ka	2,89	0,340	0,093	Wt. %
Al	Ka	10,81	0,658	0,304	Wt. %
Si	Ka	13,28	0,729	0,361	Wt. %
Cl	Ka	7,32	0,541	0,214	Wt. %
K	Ka	3,38	0,367	0,114	Wt. %
Ca	Ka	4,05	0,403	0,147	Wt. %
Fe	Ka	7,52	0,549	0,642	Wt. %
				100,000	Wt. %

4. Conclusão

Foi possível identificar 8 tipos de materiais poliméricos em meio à mistura, de forma visual e pelo método de chama. A utilização do método de separação por densidade foi de grande importância, se obteve com este procedimento duas fases de materiais. A fase de baixa densidade mostrou-se mais propícia por que apresentou uma maior quantidade de filme plástico em sua composição. Para melhorar a eficiência do processo de separação por densidade seria necessário um sistema de agitação mais eficiente que permitisse a remoção das fibras de papel e das partículas de alumínio que estavam aderidas ao plástico. O processo de secagem do material permitiu determinar as curvas de secagem, representadas pela variação da massa em função do tempo. Foi demonstrando que a fase de Baixa Densidade encontrava-se com 200% de água relativa a sua fase sólida já a fase de Alta Densidade 150% da sua fase sólida. Obteve-se como resultado uma concentração mássica média de 83,74% para a fase de Baixa Densidade. Nesta fase foram identificados Quatro tipos de polímeros: EPS, PP, e PE. O material reciclado e re-processado pela moldagem por injeção apresentou propriedades mecânicas satisfatórias, tais como: módulo de elasticidade de $570,71 \pm 18,60$ MPa, tensão máxima de 8,21 a 11,53 MPa e deformação de $8,37 \pm 1,24\%$, as quais, eventualmente possibilitaram uma nova aplicação para este material reciclado. A tensão máxima suportada pelo material provavelmente foi afetada pela presença de fibras de papel e alumínio contido na mistura, a tensão máxima eventualmente pode ser melhorada com a eliminação das fibras, filtrando o material com uma tela de malha mais fina. É forte a evidência da existência de adesivos nos plásticos reciclados, foi possível determinar com a repetibilidade do processo de injeção a formação de uma fina camada de adesivos aderida nas paredes das cavidades do molde. As análises por microscopia eletrônica demonstraram a existência de materiais diferentes em meio a estrutura polimérica. Dois tipos de materiais são evidentes as fibras de papelão e fragmentos de filme de alumínio. A análise quantitativa permitiu determinar a forte presença de carbono e oxigênio indicando que o material predominante é de base polimérica.

Referências

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). 1999. *Standart Test Method for Tensile Properties of Plastics* ASTM D 638. West Conshohocken, Astm, 13 p.
- CANEVAROLO, S.V. 2002. *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo, Editora Artiber, 183 p.
- CARVALHO C. 2009. *Reciclagem primária de ABS: propriedades mecânicas, térmicas e reológicas*. Joinville, SC. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC-Joinville, 180 p.
- CHIAVERINI, V. 1986. *Tecnologia Mecânica. Estrutura e propriedades das Ligas Metálicas. Vol I*. 2ª ed., São Paulo, Ed. McGraw-Hill, 266 p.
- MANO, E.B.; MENDES, L.C. 1999. *Introdução a Polímeros*. 2ª ed., São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda., 192 p.
- MANRICH, S.; FRATTINI, G.; ROSALINI, A.C. 2007. *Identificação de Plásticos: uma ferramenta para reciclagem*. São Carlos, EDUFSCar, 60 p.
- PLATIVIDA. 2009. Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos. O plástico e a sustentabilidade. Acessado em 27/07/2009, disponível em: <http://www.plativida.com.br/2009/pdfs/artigos/o-plastico-e-a-sustentabilidade-tudo-sobre-o-plastico-2.pdf>
- STRAPASSON R. 2004. *Valorização do polipropileno através de sua mistura e reciclagem*. Joinville, SC. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado de Santa Catarina. UDESC-Joinville, 84 p.
- WASSERMANN, A.I.; ESPÍNDOLA, L.C.; CASTILHOS, A.F.; HOLZ, N.; CARDOZO, N.S.M. 2002. Análise de processabilidade na reciclagem de plásticos misturados. *In: Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, SULMAT-2002*. Joinville, 2002. *Anais...* SULMAT-2002, 2002, p. 1013-1020.

Submissão: 31/05/2008
Aceite: 14/06/2009