

RECICLAGEM DE COPOS PLÁSTICOS COM BASE EM POLIPROPILENO PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS COMPÓSITOS POLIPROPILENO + PÓ DE OSTRAS

Alexandre Barbosa Lucas Laur (IC) e Nilson Casimiro Pereira (Orientador)

Apoio: PIBIC Mackenzie

Resumo

Os polímeros vem sendo cada vez mais utilizados, devido principalmente as suas propriedades mecânicas (resistência a impacto) e óticas (transparência), mesmo não sendo muito resistente a altas ou baixas temperaturas, para aplicações cotidianas (embalagens, brinquedos, etc...), comumente de baixa densidade eles vem substituindo os metais(principalmente o alumínio) e os vidros em embalagens, devido a sua resistência, baixo custo, com isso o lixo produzido fica mais leve e compacto, a concha das ostras é composta principalmente de carbonato de cálcio(CaCO_3), as análises das conchas do Ribeirão da Ilha encontraram aproximadamente 87,7% de CaCO_3 , o que mostra as ostras como uma boa fonte de CaCO_3 , com grande produção e pouca reutilização, é um material de fonte natural que já é utilizado na industria farmaceutica, mas muito pouco na indústria de polímeros. A idéia deste projeto é ampliar o uso de tal material para uso em compósitos com polipropileno, uma vez que este vem sendo usado cada vez mais, não só como produtos simples, mas como materiais de engenharia que necessitam de especificações especiais, reforçados, com maior resistencia térmica, rigidez e dureza por exemplo. Os compósitos de matriz polimérica termoplástica são de fácil fabricação pois não necessitam da fase de cura durante sua incorporação, já que para endurecer basta que passem por um processo de resfriamento, para que torne-se sólido novamente, após ter sido fundido para sua fabricação, além do que estes materiais podem ser reciclados. (Crawford, 1998, Zanin, 2004; Shiroma, 2010; Sant'Anna, et al., 2007; Petrielli, 2008; Jafelice, 2013; Rezende, 2014).

Palavras-chave: Polipropileno, Ostras, Compósitos.

Abstract

The polymers are being increasingly used, mainly due to its mechanical properties (impact resistance) and optical (transparency), although not very resistant to high or low temperatures, for everyday applications (packaging, toys, etc ...) , usually of low density they is replacing metals (especially aluminum) and glass packaging due to its strength, low cost, so the waste produced is lighter and more compact, the shell of oysters is mainly composed of carbonate calcium (CaCO_3),

the analysis of the shells from Ribeirão da Ilha, Florianópolis, SC, found approximately 87.7% of CaCO_3 , which shows the oysters as a good source of CaCO_3 , with large production and low reuse, is a source material natural which is already used in the pharmaceutical industry, but very little in the polymer industry. The idea of this project is to expand the use of such material for use in composites with polypropylene, since this is being increasingly used not only as a simple product, but as engineering materials that require special specifications, enhanced, more thermal resistance, stiffness and hardness for instance. The composite thermoplastic polymer matrix is easy to manufacture because it does not require the healing phase during incorporation, as to harden enough to go through a cooling process, to become solid again after being melted for its manufacture, addition to these materials can be recycled. (Crawford, 1998, Zanin, 2004; Shiroma, 2010; Sant'Anna, et al., 2007; Petrielli, 2008; Jafelice, 2013; Rezende, 2014).

Keywords: Polypropylene, Oysters, Composites.

INTRODUÇÃO

Com o crescimento constante da população mundial, que no início do século XXI era de aproximadamente 6.2 bilhões de pessoas, e em 2050 a ONU projeta que seja de aproximadamente 9.6 bilhões de habitantes em nosso planeta, com esse crescimento acelerado, vamos necessitando de cada vez mais produtos, e cada vez gerando mais lixo, no início do século XXI a produção mundial de lixo era mais de 1 bilhão de toneladas/ano, sendo cerca de 83 milhões de toneladas a parte brasileira, com cada vez mais lixo sendo descartado, o antigo modelo de apenas tratar o lixo e descartá-lo vem sendo aos poucos substituído por um modelo que além de coletar e tratar os resíduos para seu descarte, leva em consideração a nocividade ao meio ambiente e a natureza, trata já na fonte os subprodutos e produtos finais, tanto os resíduos comuns (embalagens de alimentos, sacolas plásticas, etc...) como os perigosos (lixo hospitalar, compostos tóxicos, etc...), com tanto lixo sendo produzido, uma das melhores soluções é a de reciclar, tudo que possível, se economicamente viável, aliando assim a consciência ecológica a econômica e a novas tecnologias de reaproveitamento (Zanin, 2004; ONU, 2013; Rezende, 2014).

A reciclagem é o processo que gera nova matéria prima a partir da reutilização dos descartes, a origem desses descartes pode ser dividida em dois grandes grupos, os resíduos do processo industrial, também chamados de materiais pré-consumo, e os materiais provenientes de descarte domésticos conhecidos, também por materiais pós-consumo.

Atualmente, muitas empresas já reciclam seus próprios resíduos, tornando-os novos produtos finais, que outrora eram descartados, com isso economizando na energia de produção e no descarte destes resíduos, quando não podem ser aproveitados para novos materiais, de volta no ciclo de produção, são vendidos como aparas, e tem alto valor de mercado, já que são aparas limpas, economizando na lavagem e na descontaminação do material, o que era jogado fora agora é vendido para reciclagem.

Os cultivos de ostras e consumos das mesmas em restaurantes é maior durante o verão, o que resulta em uma tendência de geração de resíduos em maior quantidade durante esse período. Pesquisas feitas no Ribeirão da Ilha, Florianópolis, SC, quantificaram durante um ano, o número médio de ostras coletando informações de vendas dos nove restaurantes locais e de 5 dos cultivos locais, as conchas. Nas fazendas de cultivos, as ostras são descartadas juntamente com sedimentos (lodo marinho) e organismos incrustados, nos restaurantes seu descarte é direto a partir do consumo de pratos servidos a clientes, neste caso apesar de mais

limpas externamente, podem conter contaminações, misturas feitas nos pratos, como por exemplo queijo em sua parte interna.

Na Coreia, em 1993, quando o Brasil apenas começava a cultivar conchas, na província de Kyungsang do Sul, a quantidade de ostras acumuladas foi de aproximadamente 327,500 toneladas, das quais 70% foram descartadas e apenas 30% reutilizadas. Devido a esse problema, o governo da Coreia, incentiva pesquisadores a buscarem soluções viáveis.

A concha das ostras é composta principalmente de carbonato de cálcio (CaCO_3), as análises das conchas do Ribeirão da Ilha encontraram aproximadamente 87,7% de CaCO_3 , o que mostra as ostras como uma boa fonte de CaCO_3 , com grande produção e pouca reutilização, é um material de fonte natural que já é utilizado na indústria farmacêutica, mas muito pouco na indústria de polímeros. A ideia deste projeto é ampliar o uso de tal material para uso em compósitos com polipropileno, uma vez que este vem sendo usado cada vez mais, não só como produtos simples, mas como materiais de engenharia que necessitam de especificações especiais, reforçados, com maior resistência térmica, rigidez e dureza por exemplo. (Sant'Anna, et al., 2007; Petrielli, 2008).

Materiais compósitos, são a combinação de dois ou mais matérias, no caso dos compósitos poliméricos, a matriz do compósito é polimérica, os polímeros utilizados possuem a seguinte classificação: "termoplásticos (plásticos), termofixos, fibras e borracha". Os compósitos de matriz polimérica termoplástica são de fácil fabricação pois não necessitam da fase de cura durante sua incorporação, já que para endurecer basta que passem por um processo de resfriamento, para que se torne sólido novamente, após ter sido fundido para sua fabricação, além do que estes materiais podem ser reciclados. Apesar da indústria de compósitos ter menos de um século de existência, sendo no início usada para aplicações estruturais, com resina de poliéster e fibra de vidro. Durante o final dos anos 90, os compósitos foram amplamente utilizados também pelas indústrias aeroespaciais e automobilísticas, aproveitando suas propriedades físicas, químicas e mecânicas, os compósitos poliméricos possuem baixa densidade e com os reforços aplicados, não perdem muito em questão às propriedades mecânicas em comparação com os metais (Crawford, 1998; Shiroma, 2010).

Com estes fatos, torna-se claro que o objetivo deste projeto é investigar se é economicamente viável e vantajoso o uso destes tipos de materiais, ambos provenientes de descartes, para novos produtos finais com melhor qualidade do que o produto puro (não compósito). Através da caracterização do novo material obtido veremos se é realmente possível criar um material mais resistente, dúctil e barato para usos diversos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O POLIPROPILENO (PP)

O polipropileno é um termoplástico opaco e branco, possui excelente resistência a solventes, e baixo custo, se comparado a outros polímeros, porém, em baixas temperaturas tem seu desempenho é reduzido devido à sua temperatura de transição vítrea (T_g).

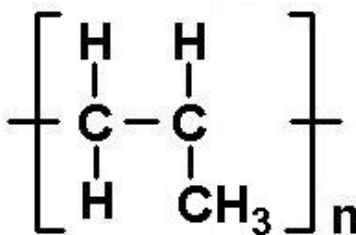
Dentre suas aplicações as mais comuns são as embalagens de alimentos, garrafas esterilizáveis, para-choques de carros, brinquedos, carcaças de eletrodomésticos, dentre outros.

Sua estrutura molecular (Esquema 1) possui grupos de metila ($-CH_3$) em sua cadeia principal, a presença de tal grupo pode alterar as propriedades do polímero, como causar um leve endurecimento na cadeia.

Tal endurecimento pode elevar a temperatura de fusão do polímero, e também pode interferir na simetria molecular da cadeia, podendo diminuí-la.

As iterações dos segmentos de uma mesma macromolécula de polipropileno podem se dobrar criando uma ordem tridimensional e assim um retículo cristalino real.

A temperatura de fusão de polipropileno é sempre menor que sua temperatura de transição vítrea (T_g), podendo ser um polímero ao mesmo tempo duro e rígido ou duro e flexível (Jafelice, 2013).

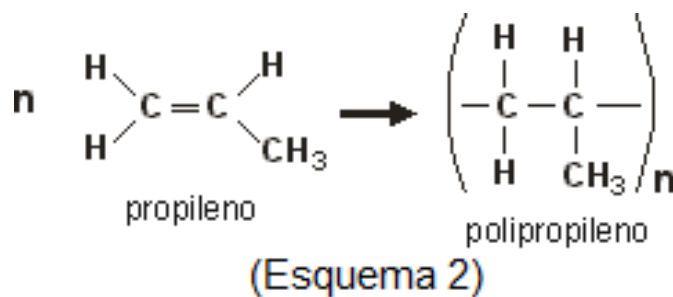


(Esquema 1)

OBTENÇÃO DO POLIPROPILENO

O Polipropileno pode ser produzido (Esquema 2) pela polimerização catalítica do propileno (Metil-Etileno ($CH_3CH=CH_2$)) este por sua vez pode ser produzido pelo craqueamento do petróleo. Atualmente existem métodos mais modernos tanto quimicamente como tecnologicamente do propeno com auxílio de catalizadores Ziegler-Natta ($TiCl_4$, $Al (C_2H_5)_3$), estes catalizadores são chamados de estereoespecíficos, pois controlam a posição do grupo Metila nas cadeias do polipropileno.

Algumas de suas propriedades são: a baixa densidade ($\sim 0,90 \text{ g/cm}^3$), o que permite obter peças com peso mais baixo, baixa absorção de água, rigidez superior à de outros plásticos commodities, alta cristalinidade entre 60 e 70%, cristalinidade que lhe confere alta resistência mecânica, rigidez e dureza, T_g (temperatura de transição vítrea) = $4 - 12^\circ\text{C}$, T_m (temperatura de fusão) = $165 - 175^\circ\text{C}$. (Mesquita 2014; Regis 2011).



PÓ DE OSTRAS

Os cultivos de ostras e consumos das mesmas em restaurantes é maior durante o verão, o que resulta em uma tendência de geração de resíduos em maior quantidade durante esse período. Pesquisas feitas no Ribeirão da Ilha, Florianópolis, SC, quantificaram durante um ano, o número médio de ostras coletando informações de vendas dos nove restaurantes locais e de 5 dos cultivos locais, as conchas. Nas fazendas de cultivos, as ostras são descartadas juntamente com sedimentos (lodo marinho) e organismos incrustados, nos restaurantes seu descarte é direto a partir do consumo de pratos servidos a clientes, neste caso apesar de mais limpas externamente, podem conter contaminações, misturas feitas nos pratos, como por exemplo queijo em sua parte interna.

Na Coreia, em 1993, quando o Brasil apenas começava a cultivar conchas, na província de Kyungsang do Sul, a quantidade de ostras acumuladas foi de aproximadamente 327,500 toneladas, das quais 70% foram descartadas e apenas 30% reutilizadas. Devido a esse problema, o governo da Coreia, incentiva pesquisadores a buscarem soluções viáveis.

A concha das ostras é composta principalmente de carbonato de cálcio (CaCO_3), as análises das conchas do Ribeirão da Ilha encontraram aproximadamente 87,7% de CaCO_3 , o que mostra as ostras como uma boa fonte de CaCO_3 , com grande produção e pouca reutilização, é um material de fonte natural que já é utilizado na indústria farmacêutica, mas muito pouco na indústria de polímeros. A ideia deste projeto é ampliar o uso de tal material para uso em compósitos com polipropileno, uma vez que este vem sendo usado cada vez mais, não só como produtos simples, mas como materiais de engenharia que necessitam de especificações

especiais, reforçados, com maior resistência térmica, rigidez e dureza por exemplo. (Sant'Anna, et al., 2007; Petrielli, 2008).

METODOLOGIA

- Coleta Seletiva

A coleta seletiva aconteceu com apoio do departamento de reciclagem da UPM.

Entramos em contato com eles e eles nos forneciam os copos plásticos que vinham de locais onde em sua maioria os copos foram usados para portar e beber água.

- Aglutinação

Após a coleta seletiva dos copos plásticos, evitando aqueles com alto grau de contaminação, os copos passaram por um processo de aglutinação. A aglutinação é um processo simples que consiste em aquecer o material por fricção chegando perto de fundir o material, mas apenas o suficiente para que ele se aglutine, facilitando assim seu manuseio e sua fragmentação no moinho de facas.



Figura 1. Máquina de Aglutinação

- Fragmentação

Para fragmentar o material aglutinado, foi utilizado um moinho de facas (Fig. 2), após o moinho de facas é necessário para poder processar o material, quando ainda na fase aglutinada é inviável o processamento, tanto na injetora quanto na extrusora, por este motivo o material é fragmentado em partes menores (Fig. 3).



Fig. 2



Fig. 3

- Extrusão

A extrusão foi realizada com uma extrusora monorrosca com três zonas de aquecimento. O macarrão de saída da matriz da extrusora passava por um banho de resfriamento em água corrente e, em seguida, por um granulador.

A extrusora foi utilizada para o reprocessamento do polipropileno reciclado.

- Preparação dos compósitos

Foram preparados compósitos com 5, 10 e 15 partes de pó de ostras, com 100 partes de polipropileno reciclado, e foram misturados em um misturador de alta velocidade para que seja uma mistura homogênea e uniforme.

- Moldagem dos corpos de prova por injeção

No processo de moldagem por injeção, os granulados plásticos contidos numa tremonha alimentam, através de uma abertura no cilindro de injeção, a superfície de um parafuso em rotação que os empurra em direção ao molde. A rotação do parafuso faz com que os granulados entrem em contato com as paredes aquecidas do cilindro, provocando o seu amolecimento (fusão) devido ao calor de compressão, do atrito e das paredes quentes do cilindro. Quando na extremidade do parafuso se atinge uma quantidade suficiente de material plástico fundido, o parafuso para e, com um movimento do tipo de um “empurrão”, introduz um “jato” de plástico fundido, através de um sistema de gitagem, nas cavidades de um molde fechado.

O parafuso mantém a pressão aplicada ao material plástico que é introduzido durante um curto intervalo de tempo na cavidade do molde (macho e fêmea), que está fechado e tem o desenho que dará seu formato final; o contato com as paredes internas do molde arrefecido com água permite uma queda brusca de temperatura do fundido, que se solidifica formando a peça final. Finalmente, o molde é aberto e a peça é ejetada por meio de ar ou pela ação de molas ejetoras. O molde é depois fechado e fica pronto para outro ciclo (Smith, 1998)

CARACTERIZAÇÃO

- Índice de fluidez

O Índice de fluidez ou MFI (Melt Flow Index) é um modo de caracterizar uma resina, definido como o peso em gramas de termoplástico que é extrudado através de um capilar padrão sob uma carga fixa durante um determinado tempo, conforme norma ASTM D 1238.

O índice de fluidez dos extrudados, apresentado na tabela 5.2, aumentou com o número de ciclos, sugerindo que ao longo do reprocessamento o material sofre degradação que leva à quebra de cadeias, que diminui o peso molecular do polímero e consequentemente, a viscosidade, aumentando o índice de fluidez (Martins e De Paoli, 2002a).

Composição (partes de pó de ostras com 100 partes de PP)	MFI(g/10min)
0	8,905
5	9,020
10	9,407
15	10,08

Tabela 1

- Ensaio de impacto

Os ensaios de impacto normalmente fornecem resultados com maior dispersão que, por exemplo, ensaios de tração. No entanto, avalia a resposta do material em uma solicitação que produz uma deformação extremamente rápida e, portanto, tem características muito importantes para determinadas aplicações. Os ensaios foram feitos (tabela 2) conforme norma ASTM D256-10.

Composição (partes de pó de ostras com 100 partes de PP)	Energia(J)	Energia f(espessura)(J/m)	Energia f(área)(J/m ²)
0	0,0665	23,6	2,08
5	0,0668	19,2	1,94
10	0,0658	19,9	1,88
15	0,0686	20,9	2,05

Tabela 2

-Ensaio de dureza

Foi utilizado um equipamento Shore D para obtenção dos valores (tabela 3)

Composição (partes de pó de ostras com 100 partes de PP)	Shore D
0	70,7
5	70,8
10	71,1
15	71,2

Tabela 3

BIBLIOGRAFIA:

- 1) University of Belfast.
- 2) Jafelice, D.A., **CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO RECICLADO E FIBRA DE COCO**. 2013 (paginação) Dissertação (Mestrado) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo 21 jun. 2011. Disponível em:

http://tede.mackenzie.com.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=2256 acesso em: 29 out. 2014.

3) Mesquita A. S., **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE EMBALAGENS ANTIESTÁTICAS PARA COMPONENTES ELETRONICOS À BASE DE POLI (TETREFTALE DE ETILENO) CARREGADO COM NEGRO DE FUMO**. 2014, p. 41 Dissertação (Mestrado) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo 13 jun. 2014. Disponível em: http://tede.mackenzie.com.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=3177 acesso em: 28 out. 2014.

4) ONU, **População mundial deve atingir 9.6 bilhões de pessoas em 2050, diz novo relatório da ONU**, 2013, <http://www.onu.org.br/populacao-mundial-deve-atingir-96-bilhoes-em-2050-diz-novo-relatorio-da-onu/> acesso em: 27 out. 2014.

5) Petrielli F. A. S., **VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA DA UTILIZAÇÃO COMERCIAL DAS CONCHAS DE OSTRAS DESCARTADAS NA LOCALIDADE DO RIBEIRÃO DA ILHA, FLORIANÓPOLIS, SANTA CATARINA**. 2008, p. 26 Dissertação (Pós-Graduação) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, abr. 2008. Disponível em: <http://www.projetoconchas.ufsc.br/upload/arquivos/1219177116.PDF> acesso em: 30 out. 2014.

6) Piva A. M.; Wiebeck H., **Reciclagem do Plástico**. São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2004.

7) Regis, T.M. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS A PARTIR DE POLIPROPILENO RECICLADO, RESÍDUOS DE BORRACHA DE PNEU E CARBONATO DE CÁLCIO**. 2011 p. 22-23 Dissertação (Mestrado) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo 2011. Disponível em: http://tede.mackenzie.com.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=2256 acesso em: 28 out. 2014.

8) Rezende, R.B.C., **CARACTERIZAÇÃO DA RESINA PROVENIENTE DA RECICLAGEM PÓS INDUSTIRAL DE EMBALAGENS STAND-UP POUCH**. 2014 p.36-37 Dissertação (Mestrado) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo 2011. Disponível em: http://tede.mackenzie.com.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=3216 acesso em: 29 out. 2014.

9) Sant'Anna F. S. P. et al., **Valorização dos Resíduos da Maricultura**, Projeto de Pesquisa, Disponível em: <http://www.projetoconchas.ufsc.br/upload/arquivos/1219176842.PDF> acesso em: 30 out. 2014

10) Shiroma L. **EFEITO DA COMPOSIÇÃO E TAMANHO DE PARTÍCULAS DE RESÍDUOS DE PINUS NAS PROPRIEDADES DE COMPÓSITO DE POLIPROPILENO**, 2010 P 7-8, Dissertação (Mestrado) –Universidade estadual de Campinas, Campinas 26 fev. 2010. Disponível em: http://tede.mackenzie.com.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=3216 acesso em: 29 out. 2014.

- 11) Smith, WF. Princípios de ciência e Engenharia dos materiais. McGraw-Hill Companies, 3a edição, Lisboa, 1998.
- 12) Zanin, M.; Mancini, S.D. **Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia.** São Carlos: EdUFSCar, 2004.

Contatos: alexandre.laur@yahoo.com.br e nilsonpereira060@gmail.com