

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Andréa Graf Pedroso

Orientadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

Co-orientador: Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE MANUFATURA
DE PLACAS DE COMPÓSITOS DE POLIÉSTER
INSATURADO/FIBRAS DE VIDRO PÓS-CONSUMO E RESINA
DE POLIÉSTER INSATURADO**

TESE DE DOUTORADO



1150052697



T/UNICAMP P343d

CAMPINAS, AGOSTO DE 2002

V _____
TOMBO BC/ 52097
PROC 124103
C _____ D _____ X _____
PREÇO 2511,00
DATA 13/03/03
Nº CPD _____

CM00180298-2

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

P343d Pedroso, Andréa Graf
Desenvolvimento de um processo de
manufatura de placas de compósitos de poliéster
insaturado/fibras de vidro pós-consumo e resina
de poliéster insaturado / Andréa Graf Pedroso. --
Campinas, SP: [s.n], 2002.

Orientadora: Tesesa Dib Zambon Atvars.
Co-orientador: Derval dos Santos Rosa.

Tese (doutorado) – Universidade
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Compósitos de poliéster insaturado com
fibras de vidro. 2. Reciclagem. 3. Propriedades
mecânicas. I. Atvars, Teresa Dib Zambon.
II. Rosa, Derval dos Santos. III. Universidade
Estadual de Campinas. IV. Título.

Aos meus pais Francisco (In memoriam) e Lyzetti

Aos meus irmãos

Ao meu filho Bruno

Ao André

E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria.

I Coríntios 13,2

AGRADECIMENTOS

À professora Teresa, meus agradecimentos especiais, pela orientação, constante apoio, dedicação e amizade.

Ao professor Derval dos Santos Rosa, pela *co-orientação*, amizade e por colocar à minha disposição os seus conhecimentos.

À Fundação CPqD, representado pelo diretor técnico Sebastião Sahão Júnior, pelo suporte técnico.

Ao José Eduardo Volponi, da Fundação CPqD, pelas análises por DSC e treinamento no DMTA.

Ao pessoal do laboratório Marcelo, Sahori, Tatiana e Walmir, pela amizade e bom humor.

À CAPES e ao CNPq pela concessão das bolsas de Doutorado.

À FAEP pelo Auxílio-Ponte.

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE MANUFATURA DE PLACAS
DE COMPÓSITOS DE POLIÉSTER INSATURADO/FIBRAS DE VIDRO
PÓS-CONSUMO E RESINA DE POLIÉSTER INSATURADO**

Autor: Andréa Graf Pedroso

Orientadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

Co-orientador: Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa

RESUMO

O armazenamento de compósitos pós-consumo de poliéster insaturado e fibras de vidro tem um impacto negativo sobre o meio ambiente devido ao longo tempo de vida da resina e das fibras e a alta razão volume/massa destes resíduos. Este trabalho propõe uma alternativa para o processo de reciclagem de artefatos feitos com compósitos de poliéster insaturado/fibras de vidro, que envolve a dispersão do resíduo moído na resina virgem. O artefato pós-consumo foi grosseiramente triturado na ordem de manter a máxima habilidade de reforço das fibras de vidro. Resina de cura à temperatura ambiente foi empregada. Ensaio de flexão e impacto foram realizados para otimizar as condições de processamento e o processo de manufatura. Melhoras significativas em acabamento superficial, resistência à flexão e resistência ao impacto das placas feitas com resíduo moído e resina de poliéster foram obtidas através de prensagem e aquecimento das placas a 40 °C e 50 °C durante a cura. Foram utilizados dois tipos de aditivos como uma tentativa de melhorar as propriedades mecânicas das placas manufaturadas com o artefato moído e resina de poliéster insaturado: um agente de acoplagem silano e um dispersante orgânico. Ensaio de flexão e impacto, e análises dinâmico-mecânicas demonstraram que o agente de acoplagem aumentou as propriedades mecânicas enquanto o dispersante diminuiu estas propriedades, comparado ao material sem aditivos. Uma análise parcial do custo do processo de reciclagem foi feita. Foi observado que a reciclagem de protetores telefônicos é economicamente viável além de diminuir o impacto ambiental causado por estes artefatos

pós-consumo. Embora tenha sido utilizado um artefato específico, a metodologia de reciclagem desenvolvida pode ser estendida para outros artefatos pós-consumo ou resíduos industriais de poliéster insaturado/fibras de vidro.

**DEVELOPMENT OF A PROCESS FOR THE MANUFACTURING SHEETS
USING POST-CONSUMER UNSATURATED POLYESTER RESIN/GLASS
FIBER COMPOSITES AND UNSATURATED POLYESTER**

Author: Andréa Graf Pedroso

Adviser: Teresa Dib Zambon Atvars

Co-adviser: Derval dos Santos Rosa

ABSTRACT

The storage of post-consumer unsaturated polyester/glass fiber composites impacts negatively on the environment due to its persistence (long lifetime of both the glass fiber and the resin) as well as the high volume/weight ratio of the residues. This work proposes an approach for the recycling process of artifacts made of these polyester/glass fiber composites that involves the dispersion of the ground composite in raw polyester resin. The disabled artifact is roughly triturated in order to maintain the maximum reinforcement ability of the glass fibers. Room temperature resin curing was employed. Flexural and impact tests were performed to optimize the processing conditions and the manufacturing process. Significant improvement in texture, flexural strength and impact resistance of sheets made of ground material and unsaturated polyester resin were achieved by pressing and heating the sheets at 40 °C and 50 °C during curing. Two types of additives were employed as an attempt to improve the mechanical properties of sheets manufactured with ground post-consumer composite and virgin unsaturated polyester resin: a silane coupling agent and an organic dispersant. Flexural and impact tests, and dynamic mechanical analyses demonstrated that the coupling agent increased the mechanical properties while the dispersant decreased these properties compared to material without additives. A recycling cost partial analysis was done. It was observed that telephone protector caps recycling is economically viable besides of decreasing the environmental impact caused by post-consumer protector caps. Although we used an specific artifact, the methodology can

be extended to different types of post-consumer materials or industrial scraps made of unsaturated polyester/glass fibers.

Curriculum Vitae

I - FORMAÇÃO

Mestrado em Engenharia Química, Unicamp (1994-1997)

Título: “Reciclagem de poliamida 6 reforçada com fibra de vidro”

Orientadora: Profa. Dra. Lúcia Helena Inocentini Mei

Co-orientador: Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

Graduação em Engenharia de Materiais, UFSCar (1989-1994)

II - EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Manufatura de Brinquedos Estrela S.A., Estágio, 03-08/1993

Departamento de Química – UFSCar - Iniciação Científica - 1993

“Caracterização Elétrica de Varistores à Base de SnO₂”

Prof. Dr. Elson Longo

Departamento de Engenharia de Materiais – UFSCar – 2º semestre/1993

Monitoria junto à disciplina “Introdução a Materiais Poliméricos”

III - PUBLICAÇÕES

1- A. G. Pedroso, D. S. Rosa, T. D. Z. Atvars, “**The role of additives in the manufacture of sheets of unsaturated polyester and post-consumer unsaturated polyester /glass fiber composites: mechanical and dynamic mechanical properties**”, *Journal of Applied Polymer Science* (submetido).

2- A. G. Pedroso, D. S. Rosa, T. D. Z. Atvars, “**Manufacture of sheets using post-consumer unsaturated polyester resin/glass fiber composites**”, *Progress in Rubber, Plastics & Recycling Technology*, 18 (2002) 111-125.

3- Sahori B. Yamaki, Andréa G. Pedroso e Teresa D. Z. Atvars, “**O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (físico-química)**”, *Química Nova*, 25 (2002) 330-334.

4- A. G. Pedroso, L. H. F. Mei, J. A. M. Agnelli, D. S. Rosa, “**The influence of the drying process time on the final properties of recycled glass fiber reinforced polyamide 6**”, *Polymer Testing*, 21 (2002), 229-232.

5- A. G. Pedroso, L. H. I. Mei, J. A. M. Agnelli, D. S. Rosa, **“Properties that characterize the propagation of cracks of recycled glass fiber reinforced polyamide 6”**, *Polymer Testing*, 18 (1999), 211-215.

III.1 - Pedido de Patente

“Compósitos de termoplásticos reciclados com fibras de bromeliáceas”

Márcia A. Silva Spinacé, Andréa Graf Pedroso e Marco-A De Paoli

Pedido de patente protocolizada no Instituto de Propriedade Industrial (INPI) em 20/03/02 sob o nº 201.054-2 (patente requerida).

IV - Trabalhos apresentados em congresso (últimos 3 anos)

1- A. G. Pedroso, M. G. A. Silva, D. S. Rosa, T. D. Z. Atvars, **“The influence of the additives in the preparation of the composites manufactured from the post-consumer public telephone weather protector caps/ unsaturated polyester”**, International Conference on Advanced Materials Processing Technologies – AMPT’01, 18-21 September, 2001, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés, Spain.

2- Andréa G. Pedroso, Maurício A. G. Silva, Derval S. Rosa, Teresa D. Z. Atvars, **“Uma análise parcial do custo do processo de reciclagem de protetores telefônicos”**, 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, IX International Macromolecular Colloquium, 11 a 15 de novembro de 2001, Gramado, RS.

3- Márcia A. S. Spinacé, Katlen Allganer, Flávio A. Bastos, Andréa G. Pedroso, Marco-A. de Paoli, **“Efeito do teor e tratamento superficial de fibra curauá sobre as propriedades mecânicas de compósitos com polipropileno reciclado”**, 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, IX International Macromolecular Colloquium, 11 a 15 de novembro de 2001, Gramado, RS.

4- Márcia A. S. Spinacé, Andréa G. Pedroso e Marco-A De Paoli, **“Composites of Curauá – Recycled Polypropylene: Effect of Content and Surface Treatment of Fibers”**, VII International Conference on Advanced Materials – ICAM 2001, August 26th – 30th, 2001, Cancún, QR, México.

5- Andréa G. Pedroso, Teresa D. Z. Atvars, Derval S. Rosa, **“Reciclagem de protetores telefônicos à base de poliéster/fibras de vidro”**, 1º Congresso em Ciência de Materiais da Região Sul-SULMAT’2000, 12 a 16 de Setembro de 2000, Joinville, SC.

6- T. D. Z. Atvars, M Tavalhini, M. Christoff, S. B. Yamaki, W. Corradini, E. A. Prado, T. D. Martins, M. C. P. Cruz e A. G. Pedroso, **“Alguns processos fotofísicos e fotoquímicos aplicados à ciência de polímeros”**, 5º Congresso Brasileiro de Polímeros, 7 a 10 de novembro de 1999, Águas de Lindóia.

ÍNDICE GERAL

	Pg.
I – INTRODUÇÃO	1
II – OBJETIVO.....	3
III - INTRODUÇÃO TEÓRICA	4
III.1 - Reciclagem de polímeros	5
III.2 - Resinas de poliéster insaturado	7
III.2.1 - Relação estrutura-propriedades das resinas de poliéster insaturado	10
III.3 - Compósitos de resinas de poliéster insaturado reforçado com fibras de vidro (PIRFV)	11
III.3.1 - Alguns processos de fabricação de compósitos de resina poliéster e fibras de vidro	14
III.3.2 - Interface matriz-reforço	17
III.3.2.1 - Agentes de acoplagem silano.....	19
III.3.3 - Reciclagem de compósitos de poliéster insaturado reforçado com fibras de vidro ..	23
IV – PARTE EXPERIMENTAL	32
IV.1- Etapa 1: Caracterização inicial de uma amostra de protetor telefônico	33
IV.1.1 - Material utilizado	33
IV.1.2 - Métodos utilizados	33
IV.1.2.1 - Determinação dos teores de resina e carga através de calcinação.....	33
IV.1.2.2 - Distribuição de comprimento das fibras de vidro	34
IV.1.2.3 - Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	34
IV.1.2.4 - Análise termogravimétrica (TGA)	35
IV.1.2.5 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	35
IV.1.2.6 - Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).....	35
IV.1.2.7 - Ensaio de flexão	36
IV.1.2.8 - Ensaio de impacto Izod com entalhe	36
IV.2 - Etapa 2: Caracterização da resina de poliéster insaturado.....	37
IV.2.1 - Material utilizado	37
IV.2.2 - Métodos utilizados	38
IV.2.2.1 - Medidas de viscosidade	38
IV.2.2.2 - Cura da resina	38
IV.2.2.3 - Reação de cura	39
IV.2.2.4 - Caracterização da resina curada	39

IV.3 - Etapa 3: Desenvolvimento de um processo para a confecção de placas utilizando-se protetores telefônicos pós-consumo	40
IV.3.1 - Materiais utilizados	40
IV.3.2 - Métodos utilizados	41
IV.3.2.1 - Retalhação do protetor telefônico	41
IV.3.2.2 - Moagem de amostras do protetor telefônico	42
IV.3.2.3 - Análise granulométrica dos materiais moídos	42
IV.3.2.4 - Tratamento superficial do material moído	42
IV.3.2.5 - Preparação das placas a base de protetor telefônico moído/resina de poliéster insaturado	43
IV.3.2.5.a - Avaliação dos processos de incorporação: manual e mecânica	45
IV.3.2.5.b - Avaliação do processo de moagem: moinho de facas e moinho de martelo	46
IV.3.2.5.c - Otimização do processo de preparação das placas	47
IV.3.2.6 - Caracterização das placas	49
IV.4 - Etapa 4: Análise parcial do custo e de aplicações do material compósito obtido na Etapa 3	50
IV.4.1 - Análise parcial do custo do processo	50
IV.4.2 - Análise de aplicações práticas das placas obtidas	51
IV.4.2.1 - Medidas de densidade relativa	51
IV.4.2.2 - Medidas de absorção de água	52
V - RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
V.1- Resultados e discussão da etapa 1 (Caracterização inicial de uma amostra de protetor telefônico	53
V.1.1 - Teores de resina e carga obtidos por calcinação	53
V.1.2 - Distribuição de comprimento das fibras de vidro	53
V.1.3 - Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	54
V.1.4 - Análise termogravimétrica (TGA)	57
V.1.5 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	59
V.1.6 - Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)	59
V.1.7 - Ensaios mecânicos de flexão e impacto	61
V.2 - Resultados e discussão da etapa 2 (Caracterização da resina Resapol 10-116)	62
V.2.1 - Medidas de viscosidade	62
V.2.2 - Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	63
V.2.3 - Análise termogravimétrica (TGA)	65
V.2.4 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	66

V.2.5 - Análise térmica dinâmico mecânica (DMTA)	68
V.2.6 - Ensaio mecânicos	70
V.3 - Resultados e discussão da etapa 3 (Desenvolvimento de um processo a para a confecção de placas utilizando-se resíduos de protetor telefônico/resina de poliéster insaturado)	71
V.3.1 - Análise granulométrica dos materiais moídos	71
V.3.2 - Reação de cura da resina Resapol 10-116 carregada com protetor telefônico moído	73
V.3.2 - Ensaio mecânicos.....	74
V.3.3 - Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)	84
V.4- Resultados e discussão da etapa 4 (Análise parcial do custo e de aplicações práticas do material compósito obtido no item 3)	90
V.4.1 - Análise parcial do custo de manufatura das placas	90
V.4.2 - Análise de aplicações práticas do material compósito obtido	93
V.4.2.1 - Medidas de densidade	93
V.4.2.2 - Medidas de absorção de água	95
VI - DISCUSSÃO GERAL	97
VII - CONCLUSÕES	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100
APÊNDICE I - LEGISLAÇÃO EUROPÉIA SOBRE A RECICLAGEM DE RESÍDUOS	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da reação química para a formação de uma molécula de poliéster insaturado	8
Figura 2 - Esquema das possíveis reações de copolimerização do poliéster com estireno: (a) reticulação intermolecular: (a) UP-ST-UP e (b) UP-UP; ciclização intramolecular: (c) UP-ST-UP e (d) UP-UP; ramificação: (e) UP-ST; homopolimeirização do ST: (f) ST-ST ...	9
Figura 3 - Artefato sendo produzido pelo processo <i>Hand-Lay-up</i>	16
Figura 4 - Esquema do processo de laminação contínua	17
Figura 5 - Estrutura superficial da fibra de vidro tratada com silano	21
Figura 6 - Esquema das etapas do desenvolvimento do trabalho	32
Figura 7 –Estrutura química do silano	41
Figura 8 – Fluxograma das etapas para a obtenção das placas confeccionadas com resíduo moído/resina de poliéster insaturado	44
Figura 9 - (a) Agitador mecânico em forma de disco circular, (b) Agitador preso à furadeira para misturar a formulação	46
Figura 10 - Distribuição dos comprimentos das fibras de vidro após a calcinação da amostra de protetor telefônico	54
Figura 11 - Espectro na região do infravermelho da resina utilizada no protetor telefônico ..	55
Figura 12 - Curva de TGA obtida para amostra do protetor telefônico	58
Figura 13 - Curva de DSC de uma amostra de protetor telefônico	59
Figura 14 - Curva de DMTA de uma amostra de protetor telefônico	60
Figura 15 - Viscosidade em função da temperatura para a resina Resapol 10-116	63
Figura 16 –Espectro na região do infravermelho da resina de poliéster insaturado (Resapol 10-116)	64
Figura 17 - Curva de TGA da resina Resapol 10-116 curada	65
Figura 18 - Curva de DSC para resina Resapol 10-116 curada	66
Figura 19 - Curvas obtidas por DSC para a cura dinâmica da Resapol-10-116 e para a cura residual da resina curada (cura a temperatura ambiente, 1 hora e pós-cura a 60 °C, 24 horas).....	67
Figura 20 - Curva de DMTA da resina Resapol 10-116	69
Figura 21 - Distribuição de tamanhos das partículas dos protetores telefônicos moídos através de: a) moinho de facas e b) moinho de martelo	72
Figura 22 - Curvas obtidas por DSC para a cura dinâmica da resina carregada com material moído e para a cura residual da resina carregada com material moído e curada (cura a 50 °C, 1 hora e pós-cura a 60 °C, 24 horas)	74
Figura 23 - Fotografias das placas preparadas com material moído/resina na proporção 60/40 e processadas em diferentes condições: a. sem prensagem, b. prensada a temperatura ambiente e c. prensada a 50 °C	79
Figura 24 - Resistência à flexão para diferentes formulações, com proporção moído/resina 60/40	81
Figura 25 - Resistência ao impacto para diferentes formulações, com proporção moído/resina 60/40	81

Figura 26 - Log $E' \times T$ para a resina pura e para as amostras contendo 60% (m/m) de material moído e 70% (m/m) de material moído	85
Figura 27 - Log $E'' \times T$ para a resina pura e para as amostras contendo 60% (m/m) de material moído e 70% (m/m) de material moído	85
Figura 28 - Tan $\delta \times T$ para a resina pura e para as amostras contendo 60% (m/m) de material moído e 70% (m/m) de material moído	86
Figure 29 - Log $E' \times T$ para formulações contendo 60% de material moído, 60% moído/4% Busperse, 60% moído/1% silano, e 60% moído tratado com silano alcoólico	89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades de BMC contendo SMC reciclado	25
Tabela 2 - Amostras preparadas para a avaliação dos processos de incorporação e do tipo de moinho	47
Tabela 3 - Amostras preparadas para a otimização do processo de preparação das placas ...	48
Tabela 4 - Amostras preparadas utilizando-se dispersante Busperse 47 e agente de acoplagem silano diretamente na resina antes de se iniciar a mistura, e resíduo moído pré-tratado com o agente de acoplagem silano	49
Tabela 5 - Comparação dos principais picos de absorção no infravermelho para resinas poliéster	56
Tabela 6 - Valores obtidos por DSC de temperatura de início de cura (T_i), temperatura na qual a exoterma é máxima ($T_{máx}$) e calor liberado durante a reação (J/g)	68
Tabela 7 - Valores de T_g , obtidos por DSC e DMTA, do protetor telefônico e da resina Resapol 10-116 curada	70
Tabela 8 - Resistência à flexão (σ_F) e resistência ao impacto (R_i) do protetor telefônico e da resina Resapol 10-116	70
Tabela 9 - Valores obtidos por DSC de temperatura de início de cura (T_i), temperatura na qual a exoterma é máxima ($T_{máx}$) e calor liberado durante a reação (J/g)	74
Tabela 10 - Resistência à flexão (σ_F) para as diferentes formulações de material moído/resina de poliéster insaturado	75
Tabela 11 - Resistência à flexão (σ_F) e resistência ao impacto (R_i) para as formulações preparadas utilizando-se material moído em moinho de facas, misturadas através de agitador mecânico e prensadas com pressão de 1,5 MPa	78
Tabela 12 - Resistência à flexão (σ_F) e resistência ao impacto (R_i) para as diferentes formulações prensadas a 1,5 MPa, 50°C, durante 30 minutos	80
Tabela 13 - Valores de temperatura onde $\tan \delta$ e E'' são máximos para as diferentes formulações prensadas a 1,5 MPa, 50°C, durante 30 minutos	87
Tabela 14 - Custo do processo para a reciclagem de um protetor telefônico (7 kg) e obtenção de 1,9 m ² de placa com 4 mm de espessura	90
Tabela 15 - Resistência à flexão (σ_F), resistência ao impacto (R_i) e custo do m ² das placas obtidas a partir de diferentes composições e temperaturas de prensagem	92
Tabela 16 - Resistência à flexão (σ_F), módulo de rigidez sob flexão (E) e densidade para a resina, amostras contendo 60% de material moído, e aglomerado e compensado comerciais	94
Tabela 17 - Resistência à flexão (σ_F), módulo de rigidez sob flexão (E) e absorção de água para a resina, amostras contendo 60% de material moído, e aglomerado e compensado comerciais	95

I - INTRODUÇÃO

As resinas de poliéster insaturado são um dos materiais termofixos mais utilizados na fabricação de compósitos [1-3]. O interesse comercial em compósitos de poliéster reforçado com fibras de vidro é principalmente devido a sua alta razão resistência-peso e seu baixo custo. Uma utilização destes compósitos, no Brasil, é a fabricação de protetores de telefones públicos (“orelhões”). No ano de 1997, havia aproximadamente 121.000 telefones públicos instalados na planta telefônica do estado de São Paulo e, para a manutenção deste número, eram consumidos cerca de 3.000 protetores/mês, sendo que 2.000 eram produtos novos e aproximadamente 1.000 eram recuperados [4]. Considerando o levantamento preliminar, pode-se constatar que existem gastos com: o preço médio de cada protetor; o preço da mão-de-obra de substituição; o preço da recuperação de um protetor; o gasto referente ao transporte dos protetores e o preço do armazenamento dos protetores não recuperados. Outro fator de grande relevância no problema é que estes protetores telefônicos têm apresentado um baixo tempo de vida (aproximadamente 1 ano) e, além disso, quando inutilizados de sua função, são armazenados e não passam por qualquer processo de reutilização, permanecendo por longos períodos de tempo de armazenamento devido a sua difícil degradabilidade sob condições atmosféricas. Diante desta grande quantidade de material descartado, considerando que cada protetor apresenta cerca de 7-8 kg e dado o impacto ambiental negativo de sua forma de descarte atual, surge a necessidade de resolução do problema ambiental, sendo uma possibilidade a reutilização na forma de um artefato alternativo. A reciclagem dos protetores telefônicos acarretaria em: 1. Uma

economia de matéria-prima virgem e de energia na produção do produto reciclado; 2. Uma redução do lixo a ser enterrado ou armazenado, o que promove uma economia de área de aterro, aumentando a vida útil deste e evitando assim, que novas áreas sejam destinadas a aterros e armazenamento de resíduos; 3. Seleção mais adequada dos tipos de resíduos misturados nos aterros, com uma melhor adequação da degradabilidade.

Portanto, tendo em vista o grande volume destes artefatos descartados, deve-se buscar uma forma de tornar a sua reciclagem economicamente viável já que a mesma é desejável para diminuir o impacto negativo no ambiente da atual forma de descarte.

Embora este levantamento tenha sido realizado com base em protótipos telefônicos, estes são apenas uma fração da grande quantidade de artefatos feitos com poliéster insaturado e fibras de vidro.

II - OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo desenvolver um processo de reciclagem de um compósito de poliéster insaturado e fibras de vidro pós-consumo, utilizando-o na fabricação de um compósito alternativo, em forma de placas.

III - INTRODUÇÃO TEÓRICA

A idéia de aproveitar resíduos é motivada pelos seguintes fatores [5]: necessidade de poupar e preservar recursos naturais; redução do volume de resíduos a transportar, tratar e dispor; diminuição da carga poluente enviada ao ambiente; aumento da vida útil dos locais de disposição de resíduos (aterro sanitário e aterro industrial); redução do custo de gerenciamento dos resíduos, com menores investimentos em instalações de tratamento e disposição final; recuperação econômica, ainda considerada não muito significativa; redução da poluição/contaminação ambiental e dos problemas de saúde pública e social decorrentes; maior competitividade e reprodutividade, no caso de empresas.

O gerenciamento ambiental dos resíduos sólidos resume-se em três R's : Reduzir, Reutilizar e Reciclar [6]:

- reduzir o montante de embalagens relativamente consideradas desnecessárias , e adoção de práticas que reduzam a toxicidade dos resíduos sólidos urbanos;
- reutilizar produtos reutilizáveis, manter e reparar produtos duráveis. Reusar sacos, contêineres e outros recipientes;
- reciclar produtos recicláveis. Selecionar produtos feitos com material reciclado.

III.1 - Reciclagem de polímeros

Por razões econômicas, sociais e ambientais, a reciclagem de materiais poliméricos é de fundamental importância e é objeto de muita pesquisa e atenção pública. A resistência química e biológica dos polímeros faz com que sua disposição em depósitos e aterros sanitários seja cada vez mais difícil por várias razões; entre elas podemos citar: as áreas disponíveis ao redor das cidades são cada vez mais raras [7, 8], a existência de uma grande diferença entre o tempo médio de decomposição entre os tipos diferentes de resíduos e a toxicidade ou agressividade ambiental dos produtos de decomposição gerados.

No Brasil, a reciclagem de plásticos vem crescendo em média 15% ao ano, desde 1990. O setor de reciclagem de polímeros tem despertado um forte interesse que está impulsionando o aparecimento de diversas ações efetivas no setor. Tais ações, com objetivos comerciais, técnico-científicos e ecológicos, têm ocorrido por iniciativa de instituições, empresas, meios de comunicação e da pressão de movimentos organizados da nossa sociedade e envolvem as instituições acadêmicas, os fabricantes de equipamentos para reciclagem de polímeros, as empresas comerciais, as prefeituras de algumas cidades brasileiras e as várias associações diretamente relacionadas com a área de reciclagem [9]. Em países mais desenvolvidos, estas práticas foram implementadas há mais tempo e a sociedade demanda iniciativas cada vez mais drásticas e leis cada vez mais rígidas. O Apêndice 1 mostra algumas leis de países europeus, relativas à reciclagem de resíduos.

Em 1990, a American Society for Testing and Materials (ASTM) publicou um guia

padrão sob designação ASTM D 5033-90 [10] que classifica a reciclagem de plásticos em quatro categorias:

- reciclagem primária: envolve o processamento do resíduo gerando um produto com características similares ao produto original.
- reciclagem secundária: envolve o processamento do resíduo plástico gerando materiais com características diferentes daquelas do produto plástico original.
- reciclagem terciária: envolve a produção de substâncias químicas básicas e combustíveis, a partir de resíduo plástico.
- reciclagem quaternária: recupera a quantidade de energia do resíduo plástico através de incineração.

Os materiais poliméricos são classificados em termoplásticos e termofixos, baseados nas mudanças físicas que ocorrem quando estes estão sujeitos ao aquecimento ou resfriamento. Termoplásticos são materiais que se tornam amolecidos quando aquecidos, são moldados com aplicação de pressão quando no estado amolecido e solidificam quando resfriados. Desde que estas mudanças são físicas e nenhuma mudança química ocorre, o processo é reversível e pode ser repetido. Termofixos são materiais que inicialmente podem ser amolecidos, moldados e então irreversivelmente endurecidos na temperatura ambiente ou quando aquecidos uma primeira vez. Os termofixos são sólidos que se decompõem com o reaquecimento. O processo de endurecimento, ou cura, é uma reação química conhecida pela formação de muitas ligações cruzadas. Entre os principais polímeros termofixos estão incluídas as resinas de poliéster insaturado. Os poliésteres insaturados são geralmente usados como matriz de compósitos reforçados com fibras de vidro. Uma utilização destes

compósitos, no Brasil, é a fabricação de protetores de telefones públicos (“orelhões”).

III.2 - Resinas de poliéster insaturado

O poliéster insaturado (UP) é um polímero produzido pela reação de alcoóis e ácidos polifuncionais. A estrutura de um poliéster insaturado é composta geralmente de três componentes básicos: ácidos saturados, ácidos insaturados e glicóis, como mostrado na Figura 1. O ácido insaturado (C), geralmente ácido maleico ou ácido fumárico, proporciona insaturações (duplas ligações) dentro da cadeia polimérica, as quais serão pontos reativos durante o processo de cura da resina. O ácido saturado (A) é responsável pela distância entre as insaturações ao longo da cadeia poliéster, e o glicol (B) proporciona o meio para a reação de esterificação e a formação de ligação entre ácidos saturados e insaturados.

O polímero de cadeia linear formado é dissolvido em um monômero polimerizável, geralmente o estireno, e o material resultante é chamado resina poliéster. A resina pode ser curada, formando um polímero termofixo reticulado, através de um processo de poliadição, com o auxílio de um iniciador. Às vezes, o iniciador é ativado por um composto chamado ativador. É usual (embora incorreto) chamar o iniciador usado para curar a resina de “catalisador”. Similarmente, o ativador é chamado de “acelerador” [12]. Os iniciadores, tais como hidroperóxido de cetona ou peróxido de benzoíla, são ativados através de calor, aceleradores metálicos multivalentes ou promotores de amina aromática terciária, decompondo-se em radicais livres e então iniciando a reação de copolimerização em cadeia

via radical livre [13]. O sistema de cura a temperatura ambiente normalmente usado inclui iniciadores hidroperóxidos de metil-etil-cetona com ativadores de sais metálicos tais como naftanato ou octoato de cobalto [13]. A dissociação de hidroperóxidos em radicais livres a temperatura ambiente envolve reações de óxido-redução. Sistemas de iniciador redox envolvendo derivados de sais metálicos são efetivos com derivados de hidroperóxido orgânico, isto é, MEK-P.

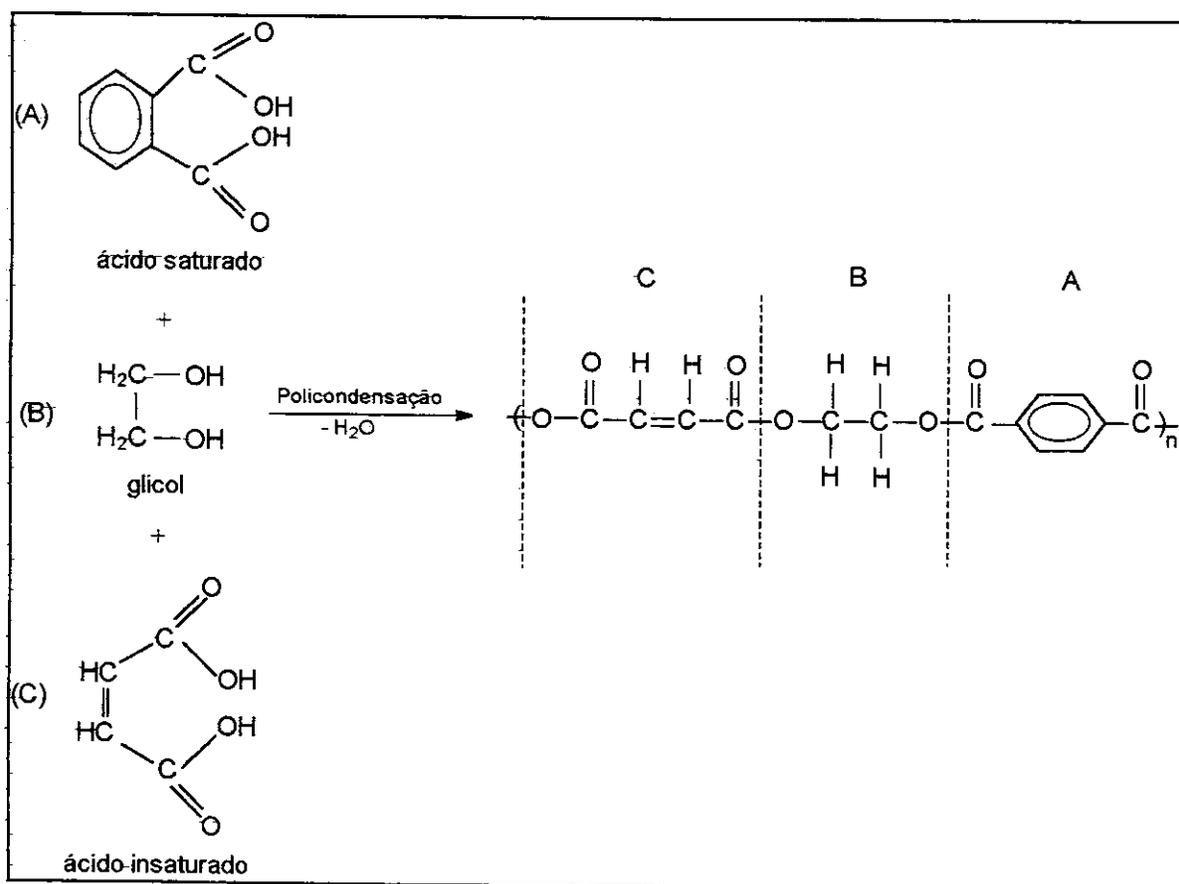


Figura 1 - Esquema da reação química para a formação de uma molécula de poliéster insaturado [11].

A reação de cura da resina poliéster insaturado (UP) é uma copolimerização em cadeia via radical livre entre o monômero de estireno (ST) e a molécula de poliéster

insaturado [14]. Na cura podem ocorrer reações entre: 1. ST-ST, 2. ST-UP e 3. UP-UP, como mostrado na Figura 2.

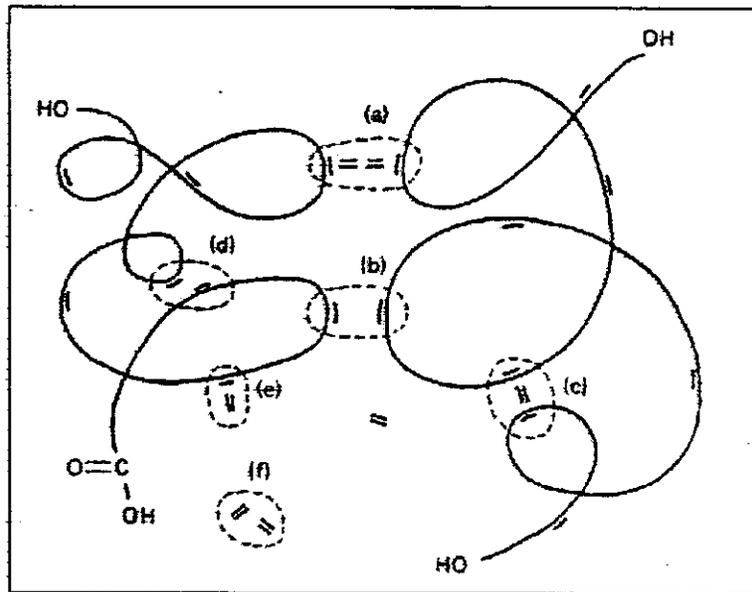


Figura 2 - Esquema das possíveis reações de copolimerização do poliéster com estireno: (a) reticulação intermolecular: (a) UP-ST-UP e (b) UP-UP; ciclização intramolecular: (c) UP-ST-UP e (d) UP-UP; ramificação: (e) UP-ST; homopolimerização do ST: (f) ST-ST [14].

Existem vários tipos de ácidos saturados, insaturados e glicóis empregados na obtenção do poliéster insaturado, gerando diferentes tipos de produtos: poliésteres ortoftálicos, poliésteres isoftálicos, entre outros. As formas comuns de poliésteres insaturados são os tipos isoftálico, ortoftálico e tereftálico [15]. O anidrido ftálico (ou ácido isoftálico) é tipicamente utilizado na formulação de poliéster insaturado convencional, isto é, poliésteres isoftálico ou ortoftálico. Apesar de o poliéster tereftálico apresentar uma estrutura reticulada mais uniforme, maior resistência mecânica, rigidez e tenacidade do que os poliésteres isoftálico e ortoftálico, ele não é normalmente utilizado, pois o ácido tereftálico, que produz o poliéster tereftálico, apresenta alto custo e possui um alto ponto de

fusão o que acarreta em dificuldades de síntese. As resinas preparadas com ácido ortoftálico são consideradas de uso geral.

As propriedades mais importantes dos poliésteres insaturados incluem: fácil manuseio, cura rápida da resina, estabilidade dimensional, e geralmente, boas propriedades físicas e elétricas.

III.2.1 - Relação estrutura-propriedades das resinas de poliéster insaturado

As propriedades destes polímeros dependem basicamente do tipo de monômero usado na síntese e das conformações de cadeia da macromolécula formada. A conformação da cadeia depende de forças secundárias que, por sua vez, dependem da composição da cadeia, das condições de processamento, da massa molar e da distribuição da massa molar. As modificações mais importantes do poliéster insaturado podem ser obtidas mudando-se a estrutura da cadeia do pré-polímero (antes da cura) [16]. Isto é efetuado facilmente quando se inicia com diferentes alcoóis e ácidos, e também mudando-se a proporção de duplas ligações na cadeia principal.

O aumento do comprimento de cadeia no pré-polímero aumenta consideravelmente a resistência química do material devido à diminuição da quantidade de grupos hidrofílicos finais (-OH e -COOH).

A temperatura de transição vítrea (T_g) depende das substâncias químicas usadas na síntese do pré-polímero e do monômero vinílico usado na fabricação da resina. Além dos efeitos químicos, a T_g também aumenta com o aumento da massa molar do pré-polímero.

III.3 - Compósitos de resinas de poliéster insaturado reforçado com fibras de vidro (PIRFV)

Há muitas definições do que seja um material compósito. Uma definição mais específica pode ser a seguinte: “Um material compósito é constituído de um sistema de materiais formados pela mistura ou combinação de dois ou mais macroconstituintes diferindo em forma e/ou composição química e que sejam essencialmente insolúveis entre si” [17]. A origem da conjugação de materiais, em sua maior parte, teve como aplicação aspectos estruturais, que se refere a capacidade de auto-sustentação do material. Neste contexto, a resistência mecânica tornou-se um dos principais requisitos para a utilização de materiais conjugados ou compósitos.

A principal função da matriz polimérica é dispersar ou aglomerar a fase reforçante, e, quando submetida a uma tensão mecânica, deve deformar o necessário a fim de distribuir e transferir as tensões para o componente de reforço. Daí surge a propriedade estrutural do compósito.

Devido à resina de poliéster insaturado apresentar alguns inconvenientes em

aplicações estruturais, costuma-se utilizá-la juntamente com alguns tipos de materiais que servirão de reforço para a resina, aumentando consideravelmente as suas propriedades físicas. Entre os reforços, os mais utilizados são a fibra de carbono, a fibra de vidro e a fibra de Kevlar. A fibra de Kevlar é mais utilizada na indústria aeroespacial, a fibra de carbono por ser de elevado custo é pouco utilizada, e a fibra de vidro é universalmente utilizada [18].

Os tipos de fibras de vidro mais utilizadas são [18]:

Manta: É preparada a partir de fios cortados, unidos quimicamente e de forma aleatória. Possui boa resistência mecânica e é ideal para peças onde se deseja um controle rígido da espessura.

Roving - Fio contínuo: São fios longitudinais contínuos ou picotados por meio de picotadeiras. O fio contínuo possui melhores características físicas devido à distribuição de força longitudinal, o que não acontece com o fio picotado.

Woven Roving: É o fio roving tecido por um tear especial. Fornece boas características físicas com menor peso.

Tecido: Os tecidos são fabricados com fios torcidos e trançados. São empregados principalmente como última camada do compósito para dar melhor acabamento superficial, ou resistência mecânica.

Entre as principais aplicações das resinas de poliéster insaturado reforçada com fibras de vidro estão incluídas: cascos de navio, partes automotivas, produtos de consumo

tais como cadeiras, boxes de banheiro, telhas, etc.

Algumas cargas são usadas para diminuir o custo e modificar as propriedades do polímero. Elas podem ser usadas para tenacificação, reforço, plastificação, resistência à abrasão, estabilidade ambiental, e como retardante de chama. Características da carga tais como módulo de elasticidade, tamanho de partícula, distribuição de tamanho de partícula, área superficial, composição química, molhabilidade, tratamento superficial e geometria da partícula contribuem para as propriedades do artefato final. Artefatos moldados de compósitos de poliéster reforçado com fibras podem sofrer empenamento, além de aparecerem vazios internos e trincas devido à contração da resina de 7-10% durante a cura [16].

As cargas tendem a aumentar o módulo de flexão, temperatura de distorção térmica, e degradar outras propriedades físicas. O reforço diminui a fragilidade e aumenta a resistência mecânica e a rigidez do material [19, 20]. Em compósitos de poliéster insaturado, o reforço é colocado durante a reação de formação de ligações cruzadas, antes que ocorra a gelificação. O compósito polímero reforçado com fibra de vidro é usualmente denominado *fiberglass* [21].

As propriedades mecânicas de um compósito com fibras curtas são fortemente influenciadas pelos comprimentos destas fibras. Comprimento crítico da fibra (L_c) é um comprimento tal que uma força suficiente possa ser transferida através da interface fibra-matriz, sem que haja separação desta interface [22]. Para um dado diâmetro de fibra, se a

fibra é menor do que o comprimento crítico, não há área superficial suficiente para a tensão de cisalhamento transmitir a carga requerida e a fibra se separa da matriz. O comprimento crítico é proporcional ao diâmetro da fibra e, para fibras de diferentes diâmetros, é usual referir-se em termos de razão de aspecto (comprimento/diâmetro) crítica [22]. Uma má adesão interfacial aumenta o comprimento crítico da fibra [23]. Embora algumas teorias mostrem que L_c pode corresponder a razões de aspecto tão baixas quanto 10, valores experimentais de L_c são muito maiores e requerem razões de aspecto de 100 ou até 1000.

III.3.1 - Alguns processos de fabricação de compósitos de resina poliéster e fibras de vidro

São vários os processos de fabricação de compósitos de resina poliéster com fibras de vidro. Em todos estes processos, a resina termofixa, dissolvida num solvente apropriado, faz a impregnação das fibras de reforço. A cura é realizada tanto a temperatura ambiente como em prensas ou moldes pré-aquecidos (dependendo do processo de fabricação: BMC, SMC), sendo que o tempo de cura deste último pode variar com a espessura e com o tipo de material, utilizando temperatura e pressões adequadas [21]. Quando a fabricação de artefatos de poliéster insaturado reforçado com fibras de vidro é feita usando-se baixas temperatura e pressão, o processo é chamado de laminação, e quando se usa alta temperatura e/ou alta pressão, o processo é conhecido como moldagem [24].

Entre os métodos de processamento mais utilizados na manufatura de compósitos de

poliéster com fibras de vidro podemos citar [18, 25]:

Obtenção de compostos SMC - *Sheet Molding Compounds*: Os compostos SMC consistem de uma mistura de resina (resina e outros componentes tais como iniciadores, pigmentos, etc.), cargas e fibras de vidro. Formulações típicas de compostos SMC consistem, aproximadamente, de 1/4 de mistura de resina, e 3/4 de cargas e fibras de vidro. O material é prensado entre dois filmes transportadores e estocados na forma de placas. Antes da moldagem, os filmes transportadores são removidos e descartados.

Obtenção de compostos BMC - *Bulk Molding Compounds*: Os compostos BMC consistem de uma mistura de resina similar a do SMC, mas normalmente contém mais cargas e menos fibras de vidro. O processo de mistura resulta numa dispersão tridimensional das fibras de vidro, com fibras menores, quando comparado com a estrutura bidimensional do SMC.

Hand-Lay-up ou Laminação pelo Processo Manual: Este processo envolve uma ou várias camadas de fibras reforçantes, que são impregnadas sucessivamente com resina de poliéster e curadas formando uma única estrutura reforçada ou “laminada” [25]. É o processo mais utilizado para a obtenção de móveis, pequenos barcos, capotas, pára-lamas e peças pequenas em geral. Apresenta como vantagem principal o baixo investimento e a simplicidade de manuseio. Porém, como desvantagem apresenta dependência total da mão-de-obra no que se refere à qualidade final, produção diária, etc. A resina empregada deve ter média reatividade, média viscosidade e ser pré-acelerada. Os protetores telefônicos usados neste estudo são compósitos laminados. A Figura 3 mostra um artefato sendo produzido pelo processo *Hand-Lay-up*. [18].

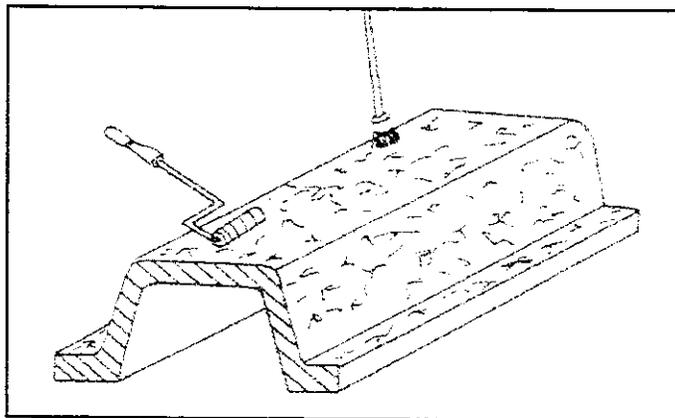


Figura 3 - Artefato sendo produzido pelo processo *Hand-Lay-up* [18].

Spray-up – Processo a Pistola ou por atomização: A resina e as fibras de vidro são despejadas simultaneamente sobre a superfície do molde através de uma pistola. Utiliza-se o fio roving picotado.

Prensagem a frio: Utiliza-se prensas de baixa tonelagem devido a pressão de trabalho de 10kgf/cm^2 , e molde do tipo macho/fêmea (punção/matriz). A manta é colocada na matriz do molde, adiciona-se resina previamente acelerada e catalisada e aciona-se a prensa fazendo-se união da punção/matriz. Neste processo utiliza-se até 50%, em massa, de cargas, e resina de média reatividade e baixa viscosidade.

Laminação contínua: Neste processo é utilizado um equipamento que consiste numa esteira coberta por um filme de celofane ou terfane (filme de poliéster) onde o fio roving é picotado e em seguida é adicionada resina pelo processo *hand-lay-up*. Este laminado é coberto novamente por um filme de celofane ou terfane e puxado através de cabos sobre uma matriz (molde) sofrendo um tensionamento constante, onde passa por um a estufa para acelerar a cura e em seguida é cortado num tamanho previamente estabelecido, automaticamente. Este processo é específico para a produção de telhas, painéis lisos, de

forma contínua, aumentando significativamente a produtividade. A Figura 4 mostra o esquema do processo de laminação contínua.

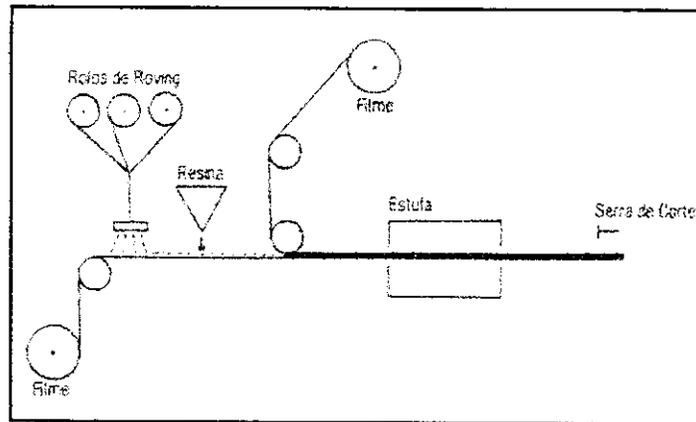


Figura 4 - Esquema do processo de laminação contínua [18].

III.3.2 - Interface matriz-reforço

Diferentes fatores contribuem para a melhora das propriedades de um artefato produzido a partir de um material compósito. Fatores de fundamental importância são a molhabilidade do reforço pela resina e a adesão do reforço à matriz, levando à transferência de carga, por cisalhamento, de um reforço para outro, através da matriz. Quanto mais uniforme e contínuo for o processo de impregnação do reforço pela matriz, melhores serão as propriedades do produto; já uma impregnação ruim formará vazios que, junto com a falta de adesão, prejudicará as propriedades do material [26].

A interface é a região onde ocorre o contato íntimo entre o reforço e a matriz

polimérica e, portanto, a região interfacial é a principal responsável pela transferência de solicitação mecânica da matriz para o reforço. Esta interface precisa também ser estável durante a vida do material, e isto constitui seu requisito físico-químico. A adesão inadequada entre as fases envolvidas na interface poderá provocar o início de falhas, comprometendo o desempenho do compósito. Sob tal situação, é usual discutir o contato íntimo entre a fibra e a matriz em termos do conceito de molhabilidade. Particularmente no caso de compósitos de matrizes poliméricas, um contato íntimo a nível molecular entre o reforço e a matriz produz forças intermoleculares, com formação ou não de ligações químicas entre os componentes. Este contato íntimo requer que a matriz, em forma de líquido, molhe o reforço. Molhabilidade é o termo usado para descrever a extensão com que um líquido se espalha sobre uma superfície sólida [27].

Normalmente, uma boa molhabilidade implica que o ângulo de contato entre um líquido e um sólido é zero ou tão próximo de zero que o líquido se espalha sobre o sólido facilmente, e não molhabilidade significa que o ângulo é maior que 90° , de modo que o líquido tende a se aglomerar formando uma esfera sobre a superfície e desliza sobre ela facilmente [28]. O ângulo de contato depende da natureza das superfícies, se tem ou não gases adsorvidos ou filmes de óxidos presentes, etc. A rugosidade da superfície diminui o ângulo de contato, enquanto gases adsorvidos aumentam o seu valor. Impurezas deliberadas nas fases líquida ou sólida, ou uma reação química entre as fases, podem afetar a molhabilidade. Portanto, para se estudar os fenômenos de molhabilidade, deve-se determinar as características da interface e como elas são afetadas pela temperatura, difusão, tensão residual, etc.

Um dos fatores que favorece a interação interfacial é o fenômeno de contração que a matriz polimérica sofre durante a sua cura (termofixos) ou a sua solidificação. A contração proporciona um estado de pressão quase isostática sobre o reforço. Este estado favorece a aproximação de ambas as superfícies e aumenta a interação intermolecular ou interatômica. Se não houver formação de ligações intermoleculares fortes ou ligações interatômicas, o ancoramento é o único processo de interação. Uma região chamada “interfase” entre a matriz e o reforço pode ser considerada quando certas interações aparecem. Isto ocorre naturalmente em reforços rugosos ou porosos se existe afinidade química entre o reforço e a matriz [20].

A formação de vazios e a baixa adesão fibra-matriz, resultante de uma baixa molhabilidade, levam a propriedades mecânicas reduzidas e acabamento superficial de baixa qualidade. A quantidade de vazios em compósitos UP/fibra é influenciada pelos seguintes fatores [29]: bolhas iniciais na resina matriz, formação de vazios durante a impregnação, e crescimento de vazios ou encolhimento durante a cura. Uma das principais razões para a formação de vazios é aprisionamento mecânico de ar durante a impregnação da resina.

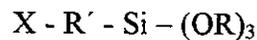
III.3.2.1 - Agentes de acoplamento silano

Uma melhora na adesão interfacial pode ser obtida tratando-se a carga com agentes de acoplamento silano ou quando estes agentes forem adicionados diretamente à

composição durante a mistura do polímero e reforço para dar um tratamento *in situ* do reforço [30, 31].

Os agentes de acoplamento silano mudam a interface entre um substrato inorgânico e um polímero orgânico. Seu uso resulta em uma melhora da ligação interfacial e, conseqüentemente, um aumento das propriedades mecânicas. Outros benefícios obtidos são o aumento na molhabilidade, melhor acabamento superficial, redução da viscosidade da mistura e a dispersão melhorada das fibras em polímeros líquidos [31-34].

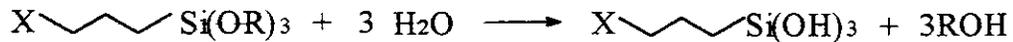
O agente silano apresenta a seguinte estrutura química geral [35]:



O grupo X é um grupo organofuncional, R' é uma ligação curta do tipo alquilenos entre o silício e o grupo organofuncional, e RO é o grupo hidrolizável que reage com a água para formar silanol. O grupo X liga-se à matriz; e o grupo Si – OR transforma-se, após hidrólise, em Si–OH, que se liga ao grupo hidroxila das fibras.

Para ligar um dado polímero a um reforço mineral, o agente silano é selecionado tal que tenha um grupo funcional apropriado [36]. A ligação ao polímero pode ser por copolimerização ou pela formação de um reticulado polimérico interpenetrante.

Durante a aplicação de um agente de acoplamento silano os grupos alcóxi ligados ao silício hidrolisam, ou com a água adicionada ou a partir da água residual na superfície inorgânica, formando silanóis, através da seguinte reação [31]:



Na interface entre as fibras de vidro e o agente de acoplamento silano, os grupos hidroxilas dos silanos e aqueles da superfície da fibra de vidro podem reagir um com o outro através de ligação siloxano ou ligação hidrogênio, como mostrado na Figura 5, que indica o processo de adesão do agente de acoplamento silano sobre as fibras de vidro [37].

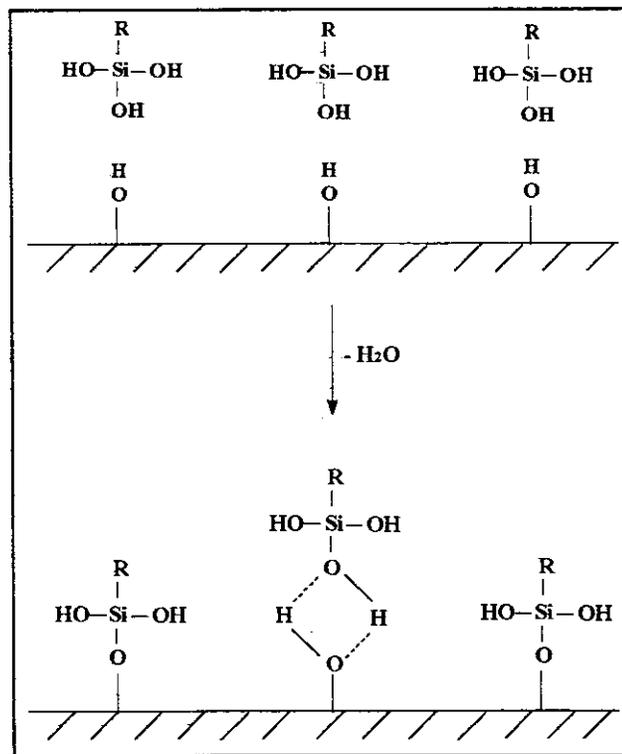


Figura 5 - Estrutura superficial da fibra de vidro tratada com silano [37].

Em compósitos de poliéster, fatores tais como estrutura química, teor de estireno e tipo de tratamento de acoplamento influenciam na molhabilidade. Sellitti e colaboradores [26] observaram que a adesão interfacial e a performance mecânica são melhores para as amostras reforçadas com fibras contendo agente de acoplamento solúvel em estireno.

Vipulanandan e colaboradores [32] estudaram as características de flexão de compósitos de poliéster reforçado com fibras de vidro e carregados com partículas (areia), onde fibras e partículas foram tratadas com solução aquosa contendo 2% de γ -MPS (3-metacriloxipropiltrimetoxissilano). A melhora nas propriedades do compósito não reforçado pode ser obtida pela adição das fibras de vidro, tratamento com silano, ou ambos. O tratamento silano aumentou a trabalhabilidade do sistema devido, provavelmente, à modificação da superfície da carga. Esta modificação tornou a carga mais lisa e portanto aumentou a fluidez do polímero levando a uma melhor dispersão dos constituintes. O uso de agregados e fibras tratados com silano melhorou a resistência à flexão.

Merkabia e colaboradores [34] estudaram a influência de agregados (areias), fibras de vidro e agente de acoplamento sobre a resistência compressiva e características de flexão de uma argamassa de poliéster. Sistemas com agregados tratados com silano γ -MPS mostraram mais do que 66% de aumento na resistência à compressão e 35% de aumento na resistência à flexão, quando comparados aos sistemas não tratados. A adição de fibras de vidro aumenta a resistência e a tenacidade da argamassa de poliéster, e o tratamento silano das fibras ajuda a uma melhora adicional destas propriedades. A função do silano não foi somente a de melhorar a interface da areia com o poliéster pela formação de um reticulado interpenetrante que promove a adesão, mas também aumentar a consistência da mistura atuando, portanto, como um agente de molhamento para espalhar uniformemente a poliéster durante a mistura. Os sistemas mostraram um aumento de resistência à flexão quando areia e fibra foram tratadas com silano. O agente de acoplamento silano teve um maior efeito sobre a resistência à compressão do que sobre a resistência à flexão.

No trabalho de Bignozzi e colaboradores [38], foram preparadas amostras de argamassas de poliéster utilizando-se 3% de borracha reciclada, como carga. As amostras preparadas com cargas recicladas mostraram características mecânicas menores do que a amostra de controle, a qual continha somente areia como agregado. A adição de cargas orgânicas recicladas aumentou a porosidade das amostras. O uso de agregados tratados com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano aumentou as propriedades mecânicas dos novos compósitos e diminuiu a porosidade, levando a materiais mais compactos. O agente de acoplagem atuou principalmente como um agente de molhamento.

A adição do agente de acoplagem à resina, particularmente quando efetuada em resinas reforçadas com mais de 60 % em massa de fibras de vidro, leva a um aumento da resistência mecânica [35]. O agente dissolvido na resina deve primeiramente se difundir para a superfície da fibra e então se acoplar a ela de forma eficaz.

III.3.3 - Reciclagem de compósitos de poliéster insaturado reforçado com fibras de vidro

Devido ao fato dos termofixos serem irreversivelmente endurecidos pelo processo de cura, as técnicas de reciclagem destes materiais são mais limitadas, comparadas aos materiais termoplásticos. Elas incluem a incorporação de material moído em sistemas termoplásticos ou termofixos, recuperação da matéria-prima via hidrólise ou glicólise, recuperação de substâncias químicas via pirólise ou recuperação de energia (calor) através

de incineração [39-43].

A maioria das aplicações para a reciclagem de resinas termofixas está entre duas grandes categorias: resina termofixa moída e misturada com ligantes adesivos, e resina termofixa moída misturada como carga em matrizes termoplásticas ou termofixas não-curadas. No primeiro caso, uma grande quantidade de material termofixo é ligada por uma pequena quantidade de adesivo. No segundo exemplo, uma menor quantidade de termofixo é adicionado como carga numa quantidade relativamente grande de termoplástico. Neste caso, o composto resultante exibe as propriedades da matriz modificada pela carga termofixa [39].

Nos últimos anos, alguns estudos foram desenvolvidos para a reutilização de refugos moídos, de resinas de poliéster insaturado, como carga em compostos termofixos e em formulações de materiais termoplásticos. Os refugos, em sua maior parte, foram obtidos de moldados SMC e utilizados em formulações de moldados BMC ou em termoplásticos. No trabalho de Graham e colaboradores [44], o refugo curado foi retalhado e granulado em duas etapas. Dois tamanhos de material foram explorados: uma fração grosseira que passou por uma peneira de 9,5 mm, e uma fração fina que passou por uma peneira de 4,8 mm. Ambos foram adicionados em novas formulações, substituindo 10 e 20 %, em massa, da carga padrão e as resinas formuladas foram moldadas por compressão. Os resultados das propriedades dos novos compostos estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades de BMC* contendo SMC* reciclado [44].

	BMC a partir de material virgem	BMC com SMC moído grosseiro		BMC com SMC moído fino	
		10	20	10	20
% de SMC moído	0	10	20	10	20
Resistência à tração (MPa)	27,9	16,1	14,5	17,3	16,1
Módulo de tração (GPa)	13,1	9,9	9,2	12,7	10,2
Elongação (%)	0,44	0,68	0,34	0,22	0,14
Módulo de flexão (GPa)	10,5	9,8	9,4	10,2	9,2
Resistência ao impacto Izod, com entalhe (J/m)	270	270	158	209	221
Resistência ao impacto Izod, sem entalhe (J/m)	361	278	183	276	301

Pela Tabela 1, observam-se perdas da resistência à tração e do módulo de tração com a incorporação do moído grosseiro, enquanto a incorporação de moído fino levou a perdas menores destas propriedades. Valores de resistência ao impacto também foram menores com a adição de material moído, sendo que o material grosseiro também se mostrou mais desvantajoso, pelo menos em níveis de adição de 20%. Os resultados mostraram que o refugo moído está atuando como carga não reforçante.

Butler [45] utilizou refugo moído de poliéster no tamanho de 200 mesh (30 μ m) como substituto do carbonato de cálcio na proporção de até 88 partes de material moído para 100 partes de resina. Limitações na viscosidade impediram o uso de maiores quantidades. Testes mecânicos da pasta moldada e do SMC indicaram que a adição do material moído teve pouco efeito sobre as propriedades mecânicas, especialmente quando usado em proporções baixas. Para maiores quantidades, houve algum decréscimo das

propriedades, mas não afetou severamente a performance do material. Por outro lado, proporções acima de 30 partes de material moído para 100 partes de resina alteraram desfavoravelmente a qualidade superficial do material.

Figueiredo [46] preparou formulações de BMC contendo várias quantidades de SMC moído e em diferentes granulometrias, e composições de polipropileno com SMC moído. Observou que a utilização do material reciclado em SMC deve ser feita apenas com o uso de partículas com tamanho inferior a 208 μm , em virtude da interferência das partículas maiores no processo causando possíveis perfurações e rasgos nos filmes de polietileno que é usado como veículo de condução da pasta de SMC. A utilização de material reciclado em termoplásticos deverá exigir o uso do termoplástico virgem, pois se o mesmo já contiver termoplástico reciclado, irá dificultar a umectação dos granulados, em função do menor índice de fluidez do termoplástico. Os resultados das propriedades mecânicas obtidas em BMC produzidos a partir de material reciclado sofreram uma redução. Para uma grande gama de aplicações, esta redução não é significativa. Quanto ao polipropileno, obteve-se uma melhora em algumas propriedades mecânicas, como o aumento do módulo, embora tenha perdido em elasticidade e resistência ao impacto. A aparência superficial de ambos, termofixo e termoplástico, produzidos com material reciclado, não é a mesma do convencional e é tanto menos lisa quanto maior for o conteúdo de granulados.

Risson e colaboradores [21] estudaram a recuperação de resíduos de laminados de poliéster/fibras de vidro provenientes do processo de laminação à pistola (spray-up) sendo

gerado no setor de corte de rebarbas. O material moído foi utilizado na produção de moldados BMC compostos de resina, aditivos, carga mineral, fibra de vidro e resíduo moído. Os ensaios mecânicos demonstraram que a incorporação do resíduo moído resultou em um decréscimo nas propriedades de flexão, impacto e dureza. A resistência à tração pode ter um aumento dependendo da quantidade de resíduo incorporado.

Petterson e colaboradores [47] utilizaram duas frações de SMC pós-consumo moído: Uma fração em pó com intervalo de tamanho de 200 μm até 1 mm, e uma fração fibrosa com tamanho de até 500 μm . O moído adicionado às formulações continha iguais proporções de material em pó e material fibroso. Um aumento da resistência à flexão e uma leve diminuição do módulo de flexão foram obtidos para SMC contendo 10% de moído. O BMC teve suas propriedades mecânicas reduzidas quando foi adicionado 30% de moído. Quando se moldou peças SMC contendo material moído como substituinte do carbonato de cálcio, notou-se uma redução na condutividade térmica do material e, portanto, houve um atraso no início da reação de cura.

Compósitos de poliéster insaturado com fibras de vidro, moídos em granulometria fina (15-20 μm), foram utilizados na composição de argamassas [48] e estudou-se a resistência mecânica a longo prazo deste material, pois temia-se que as fibras de vidro e o poliéster pudessem ser degradados devido aos ingredientes alcalinos do cimento. Os ensaios mostraram que o material é estável mesmo para longos períodos de tempo (equivalente a 75 anos de exposição ao ar livre).

A pirólise pode ser considerada um método alternativo de reciclagem de materiais plásticos e é especialmente apropriada para compósitos termofixos que não podem ser remoldados. No processo de pirólise, a parte orgânica do material é decomposta em produtos de baixa massa molar, líquidos ou gases, os quais podem ser utilizados como combustíveis ou fontes de substâncias químicas, enquanto os componentes inorgânicos tais como a fibra de vidro e o CaCO_3 , permanecem inalterados e podem ser utilizados em outros compósitos ou outros materiais plásticos [49].

No processo de pirólise do poliéster, as substâncias orgânicas são decompostas a 760°C na ausência de oxigênio [50]. Após o processo alcançar a temperatura, usando combustível externo, o sistema torna-se auto-sustentável a partir da energia produzida pela pirólise e o excesso de gás e óleo pode ser recuperado. O resíduo obtido é usado como carga em novas formulações de compósitos poliméricos, concretos e telhas.

A incineração não é considerada um método de reciclagem apropriado para compósitos termofixos com fibras de vidro, pois o alto teor de carga inorgânica e o baixo teor de resina da maioria dos compósitos tornam-os materiais com baixo valor calorífico [41, 49].

Existem várias patentes sobre a reciclagem de compósitos de poliéster insaturado/fibras de vidro. Elas incluem: 1. reciclagem química da resina poliéster, onde o material obtido pode ser usado para sintetizar novas resinas de poliéster insaturado [51, 52]; 2. produção de carbono ativado por termólise [53] e por pirólise [54]; 3. descrição de

sistemas de moagem que minimizam os gastos com energia utilizada durante o processo e com o custo de equipamento [55], e 4. reciclagem do compósito através da moagem e incorporação em novos sistemas compósitos [56-61].

Na patente de König e colaboradores [56] é descrita uma mistura contendo 10-50 % de resina, 5-80 % de resíduo de compósito polímero termofixo/fibras de vidro pulverizado, 0-50 % de cargas e 0-20 % de aditivos. O resíduo pulverizado consiste de partículas lamelares ou alongadas com comprimento médio de até 20 mm, e contém 5-20% de partículas finas (maiores do que 0,07 mm) e mais do que 50 % de fibras de vidro, recobertas com plástico, maiores do que 0,5 mm O compósito é produzido pela mistura dos componentes em misturadores usuais e prensagem quente.

A patente Gehring e Gehrig [57] descreve um método de moagem feito em duas etapas: a primeira pré-trituração à seco e a segunda uma moagem úmida para obter tamanho de partícula médio menor do que 10 mm. O material moído é misturado com resina curável e outros aditivos. O método pode ser utilizado para a reciclagem de SMC e BMC, sem as desvantagens de alto consumo de energia e abrasão das máquinas.

A patente de Gehrig e Hornbach [58] descreve um processo de reciclagem utilizando resíduo moído contendo menos do que 3 % de material fino (abaixo de 0,1 mm). O processo envolve a mistura de 25-65 % de material moído com fibras reforçantes e outros aditivos. A mistura é colocada num molde e então é feita a injeção de uma resina curável. O molde é fechado na espessura do artefato requerido, ocorrendo o deslocamento

de ar residual e de excesso de resina. O processo pode ser usado para produzir pallets, gabinetes, peças de caminhão, etc.

A patente de Bartkowski e colaboradores [59] descreve a produção de artefatos moldados por compressão, utilizando resíduo SMC e BMC. O processo envolve: (a) pulverização do resíduo; (b) separação das fibras recuperadas e fração pulverizada; (c) tratamento com agente de acoplamento das fibras recuperadas; (d) mistura da fração pulverizada com agentes de molhamento; (e) incorporação da fração pulverizada na pasta de resina substituindo uma parte da carga original; (f) adição das fibras tratadas substituindo parte da fibra original e (g) homogeneização do composto. As propriedades técnicas obtidas dos moldados são semelhantes as do SMC original.

Desta revisão da literatura produzida por pesquisadores brasileiros ou do exterior, verifica-se que, em geral, utiliza-se o material moído, com granulometrias diferentes. O novo compósito gerado é analisado através de suas propriedades mecânicas e morfológicas. Como as propriedades dependem fortemente da granulometria, não resta a dúvida que, nestes processos de moagem, está se destruindo a principal característica da fibra de vidro, que resulta das suas propriedades bidimensionais. Um dos objetivos centrais do presente trabalho toma como base o estudo de um processo alternativo de pré-processamento do material a ser reciclado, que mantenha, na medida do possível, as propriedades bidimensionais da fibra de vidro e, portanto, garanta *a priori* parte das propriedades estruturais do compósito, e que gaste menos energia com a trituração.

Neste trabalho, amostras do compósito pós-consumo foram moídas e misturadas com resina de poliéster insaturado virgem, para a preparação de placas. As variáveis estudadas foram: tipo de moinho, granulometria do protetor moído, proporção protetor moído/resina, método de mistura da formulação, prensagem e temperatura de prensagem das placas, tratamento do material moído com agente de acoplamento silano e, finalmente, a incorporação de agente silano e de dispersante nas formulações. As placas foram caracterizadas através de inspeção visual, ensaios mecânicos de flexão e impacto e análise térmica dinâmico-mecânica. Na formulação das placas, foi utilizado o mesmo tipo de resina contida na formulação do protetor telefônico, mantendo, assim, a mesma composição em relação ao protetor telefônico. Este procedimento permite que outros ciclos de reciclagem possam ser obtidos, sem que haja modificações na composição do artefato produzido

IV - PARTE EXPERIMENTAL

Este trabalho foi dividido em 4 etapas, como mostrado no esquema da Figura 6.

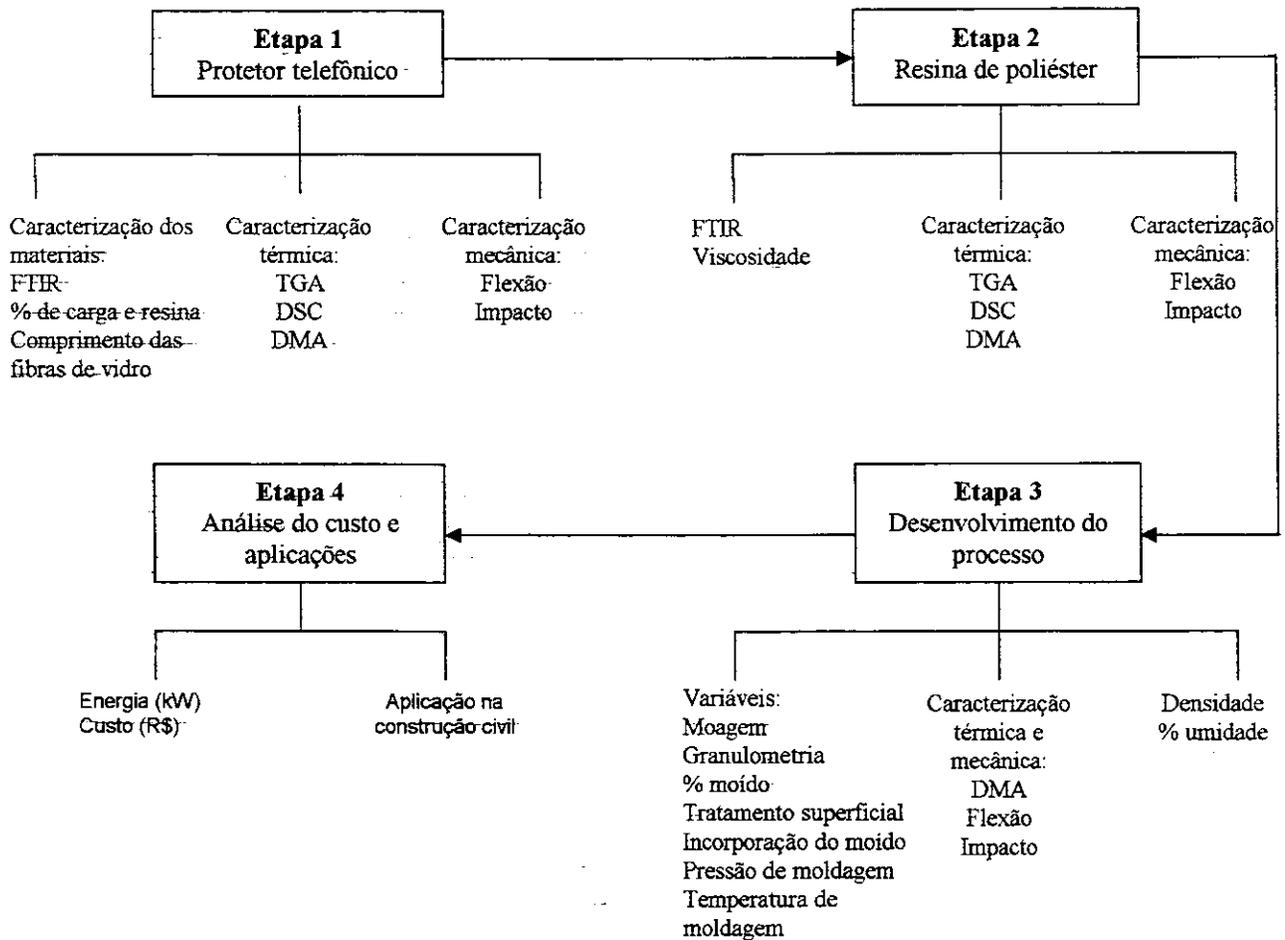


Figura 6 - Esquema das etapas do desenvolvimento do trabalho.

ETAPA 1

Caracterização inicial de uma amostra de protetor telefônico

IV.1.1 - Material utilizado

O material utilizado foi um protetor telefônico (orelhão) pós-consumo retirado da planta telefônica do estado de São Paulo, fornecido pela Fundação Centro de Pesquisa de Desenvolvimento em Telecomunicações (CPqD).

IV.1.2 - Métodos utilizados

Os métodos utilizados nesta etapa visaram a caracterização de um protetor telefônico pós-consumo, o qual foi o material base de todo o estudo restante.

IV.1.2.1 - Determinação dos teores de resina e carga através de calcinação

Os teores de material inorgânico e de resina do protetor telefônico foram obtidos através da calcinação, a temperatura de 550 °C durante 4 h, de 3 amostras de massas

conhecidas (aproximadamente 30 g). Após a calcinação, a massa de cada amostra, referente à parte inorgânica, foi determinada por gravimetria, e o teor de resina foi determinado através da diferença entre a sua massa total e a massa de teor inorgânico.

IV.1.2.2 - Distribuição de comprimento das fibras de vidro

Calcinou-se uma amostra de protetor telefônico com dimensões de 15 × 15 cm, a uma temperatura de 550°C durante 8 h. Mediu-se, com o auxílio de uma régua, o comprimento de 250 fibras que mantiveram suas extremidades intactas, e determinou-se o comprimento médio e a distribuição do comprimento das fibras de vidro.

IV.1.2.3 - Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A análise foi feita por ATR, na região entre 4000 e 650 cm^{-1} , utilizando-se um Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Modelo Magna System 550 – da Marca Nicolet acoplado ao microscópio Inspect IR Spectra-Tech com ponteira de cristal de silício e penetração 2,3 μm .

IV.1.2.4 - Análise termogravimétrica (TGA)

A análise por TGA foi realizada, em duplicata, utilizando um equipamento TA Instruments 5100 Módulo TGA 2050, no intervalo de temperatura de 0 até 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em fluxo de argônio. A massa de amostra utilizada em cada corrida foi de aproximadamente 15 mg.

IV.1.2.5 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise por DSC foi realizada em um equipamento TA Instruments 2100 Módulo DSC 910, calibrado com índio, no intervalo de temperatura de -50 até 300 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min; após uma primeira corrida a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, ambas em fluxo de nitrogênio. A massa de amostra utilizada em cada corrida foi de aproximadamente 12 mg.

IV.1.2.6 - Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

A análise por DMTA foi realizada, em duplicata, em um equipamento MK III – Rheometric Scientific, em modo de flexão, no intervalo de temperatura de 20 até 120 °C, a uma taxa de aquecimento de 2°/min, com amplitude de deformação igual a 0,2 mm e

freqüência igual a 1 Hz. As análises foram realizadas em corpos-de-prova com dimensões de $30 \times 10 \times 4,0$ mm.

IV.1.2.7 - Ensaios de flexão

Os ensaios mecânicos de flexão foram realizados segundo a norma ASTM D-790-90 [62], método I (sistema de carregamento em três pontos), em corpos-de-prova com dimensões de $127 \times 12,7 \times 4,0$ mm. Os ensaios foram realizados numa Máquina Universal de Ensaios EMIC, modelo DL-2000, a uma velocidade de 5,0 mm/min. Os valores de resistência à flexão foram determinados através dos valores médios e estimativa do desvio-padrão de cinco corpos-de-prova.

IV.1.2.8 - Ensaios de impacto Izod com entalhe

Os ensaios de impacto foram realizados segundo a norma ASTM D 256-93a [63], método A (Izod com entalhe), em corpos-de-prova com dimensões de $63,5 \times 12,7 \times 4,0$ mm, e entalhe em V de 3 mm de profundidade, utilizando-se um equipamento CEAST modelo Resil 25. Os valores de resistência ao impacto foram obtidos através dos valores médios e estimativa do desvio-padrão de dez corpos-de-prova para cada amostra.

ETAPA 2

Caracterização da resina de poliéster insaturado

IV.2.1 - Material utilizado

O material utilizado foi resina de poliéster insaturado do tipo ortoftálica de cura a frio (Resapol 10-116) fornecida pela Indústria Resana S.A. Vários critérios, *mostrados em Resultados e discussão*, foram empregados na escolha desta resina: i. Temperatura de transição vítrea (T_g) semelhante, após a cura, com a da resina utilizada no protetor telefônico; ii. Estrutura química similar a da resina utilizada no protetor telefônico, a qual foi determinada por FTIR, e iii. Possibilidade de cura a temperatura ambiente, como normalmente empregada na manufatura de protetores telefônicos. Peróxido de metil etil cetona (MEK-P) comercial foi empregado como iniciador. De acordo com a ficha técnica do fornecedor, a resina Resapol 10-116 é “pré-acelerada”, isto é, contém ativadores, os quais não são especificados pelo fornecedor.

IV.2.2 - Métodos utilizados

Os métodos utilizados nesta etapa visaram a caracterização da resina de poliéster insaturado escolhida para ser utilizada na confecção de placas contendo protetor telefônico pós-consumo moído/resina poliéster insaturado.

IV.2.2.1 - Medidas de viscosidade

As medidas de viscosidade foram realizadas em um viscosímetro Cone Plate marca Brookfield modelo CAP 2000 L, com rotação de 900 RPM, no intervalo de temperatura de 20 até 75 °C.

IV.2.2.2 - Cura da resina

A cura da resina foi realizada adicionando-se 1,5 % m/m do iniciador peróxido de metil-etil-cetona (MEK-P). A mistura resina/MEK-P foi despejada em um molde de alumínio em forma de placa, com dimensões de 20 × 20 × 0.32 cm, e permaneceu no molde durante 1 h à temperatura ambiente. Em seguida foi retirada do molde e submetida a uma pós-cura a 60 °C durante 48 h.

IV.2.2.3 - Reação de cura

Com o objetivo de determinar o grau de cura da resina em determinadas condições, cinéticas de reação foram conduzidas em um equipamento TA Instruments 2100 Módulo DSC 910, calibrado com índio, na faixa de temperatura de 20 °C até 260 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °/min. O calor de reação de cada amostra foi calculado a partir da área sob a curva de DSC. O grau de cura da resina foi determinado pela razão H_R/H_T , onde H_T é a quantidade de calor envolvida durante a cura da resina e H_R é o calor de reação residual da amostra curada.

IV.2.2.4- Caracterização da resina curada

A resina de poliéster insaturado curada foi caracterizada através espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) e ensaios mecânicos de flexão e impacto, seguindo os mesmos procedimentos citados na Etapa 1 deste trabalho.

ETAPA 3

Desenvolvimento de um processo para a confecção de placas utilizando-se protetores telefônicos pós-consumo

Esta etapa compreendeu o desenvolvimento de uma metodologia adequada para a preparação de compósitos à base de protetor telefônico pós-consumo moído/resina de poliéster insaturado. A avaliação desta metodologia baseou-se nos resultados dos ensaios mecânicos e da análise do aspecto visual de cada formulação.

IV.3.1- Materiais utilizados

Foram utilizados um protetor telefônico pós-consumo fornecido pela Fundação CPqD (caracterizado na Etapa 1), resina de poliéster insaturado do tipo ortoftálica Resapol 10-116 fornecida pela Indústria Resana S.A. (caracterizada na Etapa 2), iniciador peróxido de metil-etil-cetona (MEK-P), dispersante Busperse 47 fornecido pela Buckman Laboratórios Ltda e agente de acoplagem Z-6030 (3-metacriloxipropiltrimetoxissilano) fornecido pela Dow Corning.

A estrutura química do Z 6030 está mostrada na Figura 7.

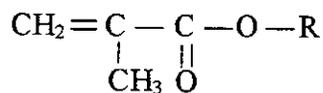


Figura 7 - Estrutura química do silano.

Onde: $\text{R} = (\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

O dispersante Busperse 47 é um aditivo não-iônico, *anti-floating*, umectante e dispersante, o que confere melhor fluidez aos sistemas poliméricos carregados com sólidos [64].

IV.3.2- Métodos utilizados

Os métodos utilizados nesta etapa visaram: 1. a moagem de amostras do protetor telefônico pós-consumo e a caracterização deste material moído; 2. a preparação de placas à base de protetor telefônico pós-consumo moído/resina poliéster insaturado e a caracterização destas placas.

IV.3.2.1 - Retalhagem do protetor telefônico

Utilizou-se uma serra de fita vertical para metal marca ARTRAN modelo AR-280. O protetor foi retalhado em pedaços com dimensões de aproximadamente 4×4 cm.

IV.3.2.2 - Moagem de amostras do protetor telefônico

Utilizou-se dois tipos de moinho: um moinho de três facas rotatórias da Marca Rone Modelo MFA 1302 e um moinho de martelos da Empresa Gauss.

IV.3.2.3 - Análise granulométrica dos materiais moídos

A análise granulométrica foi realizada com um agitador de peneiras TYLER modelo Ro-tap, peneirando-se o material moído em peneiras-padrão de 6,3; 4,8; 2,4; 1,2; 0,6; 0,3 e 0,15 mm. A quantidade de material retido em cada peneira foi determinada por gravimetria.

IV.3.2.4 - Tratamento superficial do material moído

O material moído foi tratado com o agente de acoplamento silano Z-6030, utilizando-se dois procedimentos diferentes: 1. O material moído ficou imerso em solução aquosa contendo 1% v/v de silano durante 24 h. Em seguida secou-se o material a 90 °C durante 24 h; 2. O material moído ficou imerso em solução alcoólica contendo 1,0 % v/v de silano durante 24 h. Em seguida secou-se o material a 90 °C durante 2 h.

IV.3.2.5 - Preparação das placas à base de protetor telefônico moído/resina de poliéster insaturado

Esta parte do trabalho foi realizada avaliando-se: a) o processo de incorporação do resíduo moído; b) o tipo de moagem do resíduo; c) o teor de resíduo moído e d) uma posterior otimização do processo mais adequado para a preparação das placas através das variáveis: pressão de prensagem das placas, temperatura de prensagem, utilização de agente de acoplamento silano e de dispersante. Um fluxograma geral de obtenção das placas está representado na Figura 8.

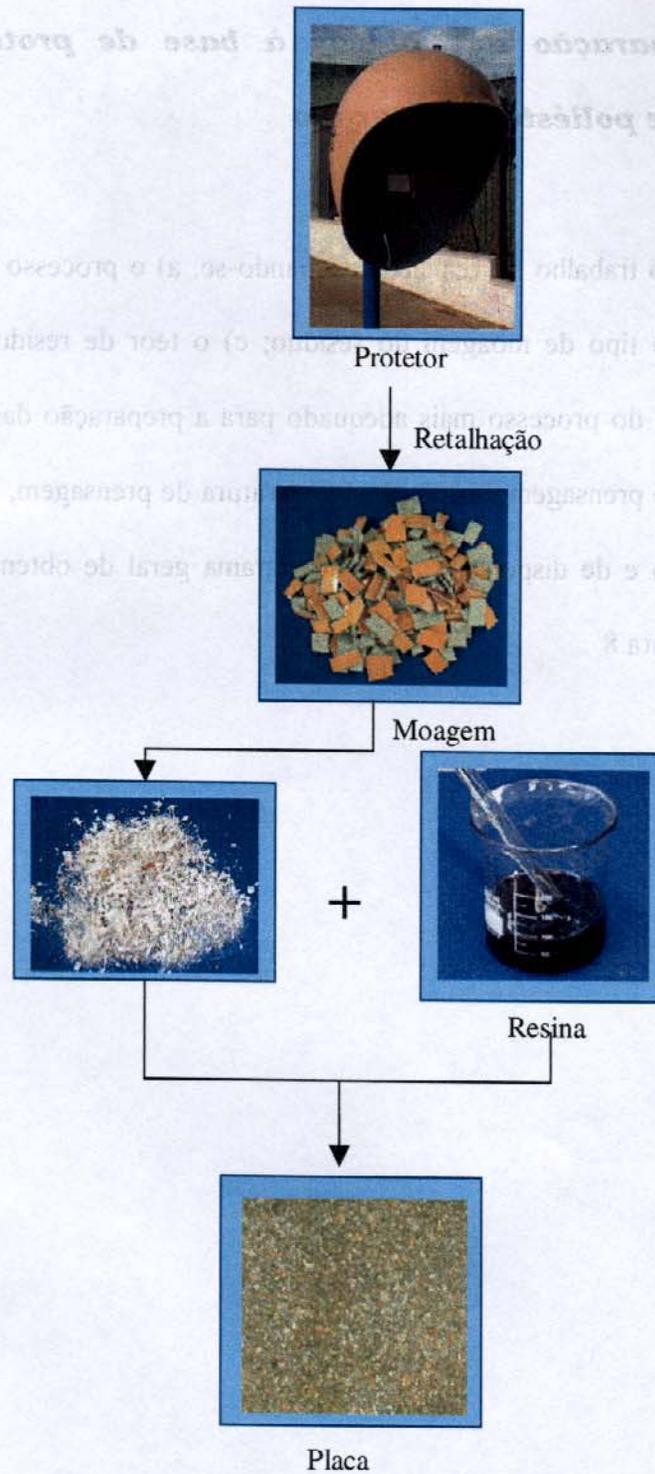
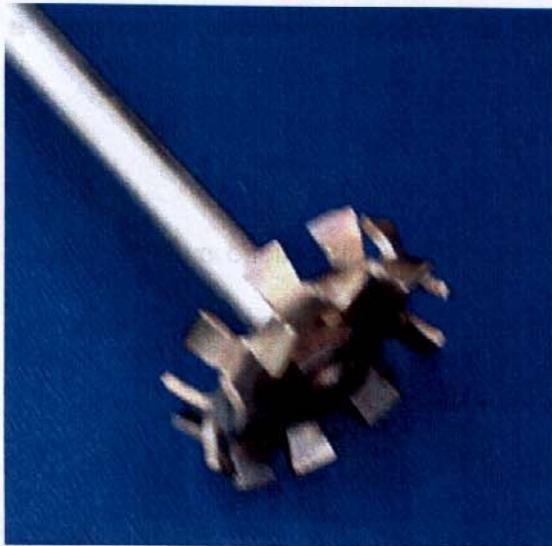


Figura 8 - Fluxograma das etapas para a obtenção das placas confeccionadas com resíduo moído/resina de poliéster insaturado.

IV.3.2.5.a - Avaliação dos processos de incorporação: manual e mecânica

Foram preparadas placas, em diferentes proporções (m/m) resíduo moído/resina de poliéster insaturado, utilizando-se o resíduo moído em moinho de martelo, como mostrado na Tabela 2. No processo de mistura manual, as composições 1-3 foram misturadas manualmente com o auxílio de uma “colher de cozinha”. No processo de mistura mecânica as formulações 4-9 foram misturadas, durante aproximadamente 3 minutos, com o auxílio de um agitador mecânico em forma de disco circular, feito na própria instituição, o qual foi encaixado em uma furadeira de parede com potência de 400 watts. O agitador mecânico e uma ilustração do método de mistura mecânica estão ilustrados na Figura 9. Após os processos de mistura, as formulações foram despejadas no molde de alumínio onde permaneceram durante 1 hora. Em seguida foram retiradas do molde e submetidas à pós-cura a 60 °C durante 48 horas.



(a)



(b)

Figura 9 - (a) Agitador mecânico em forma de disco circular, (b) Agitador preso à furadeira para misturar a formulação.

IV.3.2.5.b - Avaliação do processo de moagem: moinho de facas e moinho de martelo

A partir dos resultados das amostras 1-9, padronizou-se o método de mistura com agitação mecânica para a preparação das próximas formulações. Foram preparadas as amostras 10 e 11, utilizando-se material moído em moinho de facas e agitação mecânica.

Na Tabela 2 estão mostradas as amostras preparadas para a avaliação do método de mistura e do tipo de moinho.

Tabela 2- Amostras preparadas para a avaliação dos processos de incorporação e do tipo de moinho.

Amostra	Método de mistura	Tipo de moinho	Proporção moído/resina (m/m)
1	Manual	Martelo	5/95
2			10/90
3			15/85
4	Mecânica	Martelo	5/95
5			10/90
6			15/85
7			30/70
8			50/50
9			60/40
10	Mecânica	Facas	50/50
11			60/40

IV.3.2.5.c - Otimização do processo de preparação das placas

A partir dos resultados das amostras 1-11, padronizou-se o método de mistura com agitação mecânica e a moagem através do moinho de facas para a preparação das formulações mostradas na Tabela 3. A otimização do processo de preparação das placas foi feita avaliando-se as variáveis: prensagem das placas, temperatura de prensagem, utilização de agente de acoplamento silano e de dispersante. As placas foram preparadas em diferentes proporções (m/m), de resíduo moído/resina de poliéster insaturado e 1,5% (m/m em relação à resina) de MEK-P. As formulações foram misturadas com agitador mecânico. Após os

processos de mistura, as formulações foram colocadas num molde de alumínio e prensadas com pressão de 1,5 MPa durante 30 minutos em três temperaturas: ambiente, 40 °C e 50 °C. A pressão foi retirada e as placas permaneceram no molde por mais 30 minutos à temperatura ambiente. As placas foram removidas do molde e submetidas à pós-cura durante 48 horas a 60 °C. Em algumas formulações, mostradas na Tabela 4, foram também adicionados diferentes teores de dispersante Busperse 47 (m/m em relação à formulação total) e em outras foi adicionado 1% de agente de acoplagem silano (m/m em relação ao material moído) diretamente na resina antes de se iniciar a mistura. Outras formulações foram ainda preparadas usando-se o residuo moído pré-tratado com o agente de acoplagem silano.

Tabela 3- Amostras preparadas para a otimização do processo de preparação das placas.

Amostra	Temperatura de prensagem (°C)	Proporção moído/resina (m/m)
12	Ambiente	50/50
13		60/40
14		70/30
15		80/20
16	40	60/40
17		70/30
18		80/20
19	50	60/40
20		70/30
21		80/20

Tabela 4-Amostras preparadas utilizando-se dispersante Busperse 47 e agente de acoplagem silano diretamente na resina antes de se iniciar a mistura, e resíduo moído pré-tratado com o agente de acoplagem silano.

Amostra	% dispersante (m/m)	Tratamento com silano	Silano adicionado à mistura	Proporção moído/resina (m/m)
22	2	---	---	60/40
23				70/30
24	4	---	---	60/40
25				70/30
26	---	---	1	60/40
27				70/30
28	---	Solução aquosa	---	60/40
29	---	Solução alcoólica	---	60/40

IV.3.2.6 - Caracterização das placas

As placas foram caracterizadas através de ensaios mecânicos de flexão e impacto, seguindo os mesmos procedimentos citados na Etapa 1. Em algumas placas, análises por DMTA também foram realizadas seguindo os mesmos procedimentos citados na Etapa 1.

ETAPA 4

Análise parcial do custo e de aplicações práticas do material compósito obtido na Etapa 3

Esta etapa teve como objetivo avaliar o custo de manufatura das placas que apresentaram maiores valores de propriedades mecânicas combinado com maiores proporções de material moído, e comparar algumas das suas propriedades com as de materiais disponíveis comercialmente.

IV.4.1 - Análise parcial do custo do processo

Cada etapa do processo foi avaliada em termos de custo de energia para a reciclagem e incorporação de um protetor telefônico em resina de poliéster virgem, para a manufatura de placas. O valor do metro quadrado (m²) para placas com aproximadamente 4 mm de espessura foi então obtido, considerando-se o custo de energia gasta e da resina virgem. Esta análise foi feita obtendo-se a potência (em kilowatts) de cada equipamento utilizado no processo multiplicada pelo tempo (em horas) de uso e pela tarifa de energia elétrica não residencial (industrial, baixa tensão) referente ao mês 07/2002 (em R\$). No caso da prensagem à temperatura de 50 °C durante 30 minutos, o tempo utilizado para o cálculo de energia da prensa foi o tempo médio observado no qual o controlador de temperatura

permaneceu ligado durante a prensagem. O processo de pós-cura não foi considerado no cálculo de energia, pois esta etapa geralmente não é utilizada em escala industrial.

IV.4.2 - Análise de aplicações práticas do material obtido

Com a finalidade de comparar algumas propriedades das placas obtidas na Etapa 3 deste trabalho, com materiais comerciais, medidas de resistência à flexão, densidade relativa e absorção de água foram realizadas em amostras das placas e de aglomerado e compensado de madeira comerciais com, aproximadamente, as mesmas espessuras das placas obtidas na Etapa 3 e seguindo os mesmos procedimentos para a realização das análises.

IV.4.2.1 - Medidas de densidade relativa

As medidas de densidade relativa foram realizadas de acordo com a norma ASTM D 792-91 [65], pesando-se os corpos-de-prova, com dimensões de $15 \times 15 \times 4$ mm, dentro e fora da água. Os valores de densidade relativa foram obtidos através dos valores médios e estimativa do desvio-padrão de quatro corpos-de-prova para cada amostra.

IV.4.2.2 - Medidas de absorção de água

As medidas de absorção de água foram realizadas segundo a norma ASTM D 570-95 [66] pesando-se os corpos-de-prova, com dimensões de $76,2 \times 25,4 \times 4,0$ mm, antes e após a imersão em água destilada durante 2 e 24 h, a 23°C . Os ensaios foram realizados utilizando-se uma balança analítica com sensibilidade de 0,0001 g. Os valores do aumento em massa dos corpos-de-prova após a imersão foram obtidos através dos valores médios e estimativa do desvio-padrão de quatro corpos-de-prova para cada amostra.

V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 - Resultados e discussão da etapa 1 (Caracterização inicial de uma amostra de protetor telefônico)

V.1.1 - Teores de resina e carga obtidos por calcinação

Os teores, em massa, de carga inorgânica e de resina do protetor telefônico pós-consumo foram 38% e 62%, respectivamente.

V.1.2 - Distribuição de comprimento das fibras de vidro

A curva de distribuição dos comprimentos das fibras de vidro de uma amostra do protetor telefônico utilizado neste trabalho está representada na Figura 10. As fibras de vidro apresentaram dois comprimentos bastante distintos, um comprimento em torno de 2,5 cm e o outro comprimento em torno de 5,0 cm. Como as duas distribuições dos comprimentos das fibras de vidro foram bem estreitas e bastante distintas uma da outra, não faz sentido uma discussão em relação ao comprimento médio das fibras de vidro.

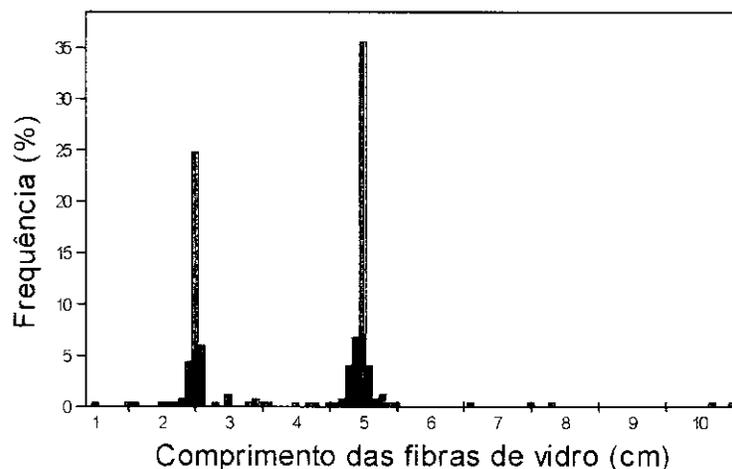


Figura 10 - Distribuição dos comprimentos das fibras de vidro após a calcinação da amostra de protetor telefônico.

V.1.3 - Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Na Figura 11 é mostrado o espectro na região do infravermelho da resina utilizada na fabricação do protetor telefônico e a Tabela 5 mostra as designações de cada pico encontrados na literatura [67, 68] e obtidos no espectro da Figura 11.

De acordo com Paauw e Pizzi [68], o componente ftálico pode se apresentar como diferentes isômeros, todos com bandas bem definidas na região de $1710-1750\text{ cm}^{-1}$ (C=O) e na região de $1250-1300\text{ cm}^{-1}$ (C-O-). O anel orto-di-substituído do anidrido ftálico apresenta uma banda bastante característica, em $740-745\text{ cm}^{-1}$. Esta banda é característica do anidrido ftálico não reagido. Resíduos isoftálico e tereftálico podem ser facilmente distinguidos pelas

bandas em $665\text{-}685\text{ cm}^{-1}$ e $870\text{-}880\text{ cm}^{-1}$. Os ácidos dibásicos são os componentes dos poliésteres mais fáceis de identificar por FTIR. Apresentam uma banda bastante característica em 1724 cm^{-1} correspondente ao grupo $\text{C}=\text{O}$, característico do éster.

Plastificantes tal como metacrilato ou butilacrilato de metila estão frequentemente presentes em resinas de poliésteres insaturados. O acrilato apresenta bandas características em 812 e 1125 cm^{-1} [68].

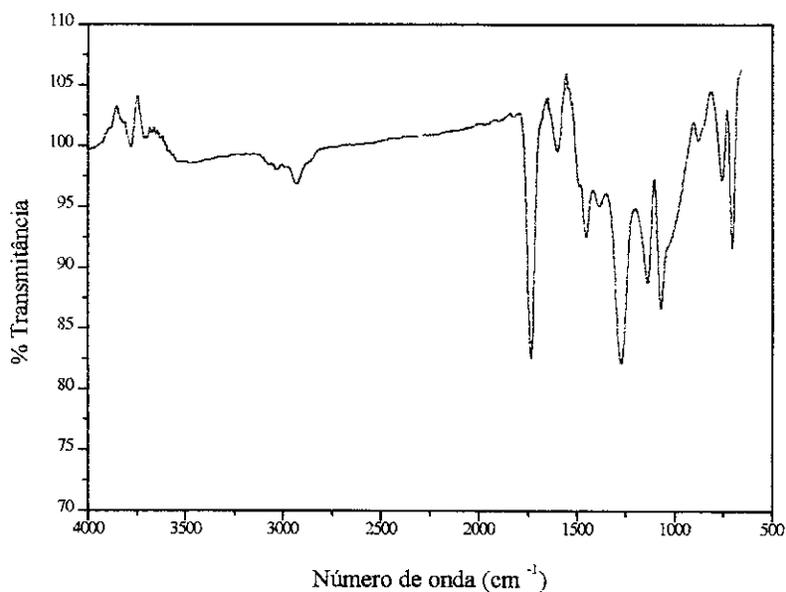


Figura 11 - Espectro na região do infravermelho da resina utilizada no protetor telefônico.

Tabela 5 - Comparação dos principais picos de absorção no infravermelho para resinas poliéster.

	Pico (cm^{-1}) encontrado na literatura [67, 68]	Pico (cm^{-1}) da resina do protetor telefônico
Estiramento C=O característico do éster	1720 - 1725	1727
Anel aromático do estireno derivado do anidrido ftálico e do estireno	1601	1602
Anel aromático orto-di-substituído	1490 - 1520	1493
Estireno	1452	1448
C-O- do anidrido ftálico	1250 - 1300	1264
Acrilato	1125	1129
Anel aromático do anidrido ftálico e do estireno	1070	1066
Anel aromático orto-di-substituído do anidrido ftálico (resíduo ftálico)	740 - 745	747

Comparando-se o espectro, obtido por FTIR, da resina utilizada no protetor telefônico com a literatura [67, 68], observou-se que a resina utilizada na fabricação do protetor telefônico apresenta as bandas características de resina de poliéster insaturado do tipo ortoftálica. A banda bastante intensa observada na região de 1727 cm^{-1} é correspondente ao estiramento C=O bastante característico do poliéster. As bandas de baixa intensidade nas regiões 1602 , e 1066 cm^{-1} são características de núcleos aromáticos derivados do anidrido ftálico e do estireno. A banda na região de 1493 cm^{-1} é característica do anel aromático orto-di-substituído. A banda na região de 1448 cm^{-1} representa banda característica do estireno. Na região de 1264 cm^{-1} tem-se a absorção característica do grupo

(C-O-) do componente ftálico. Em 1129 cm^{-1} encontra-se uma banda relacionada ao estiramento C-O do acrilato. Em 747 cm^{-1} observa-se uma banda característica do anel orto-di-substituído do anidrido ftálico residual.

V.1.4 - Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 12 mostra as curvas de perda de massa e da sua derivada primeira para uma amostra do protetor telefônico. Determinou-se o teor de estireno e voláteis livres, através do valor da perda de massa a temperatura de $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura esta maior que a do ponto de ebulição do estireno, cujo valor é de $145,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ [69]. Os cálculos dos teores de estireno e voláteis livres foram realizados sobre o valor de 59% de resina obtido pela análise por TGA do protetor telefônico (valor final de material orgânico obtido para a amostra). O teor de estireno e voláteis livres obtido foi de aproximadamente 1,5%, sugerindo que a resina utilizada no protetor teve um alto grau de cura.

Através da Figura 12, observou-se que a temperatura na qual a velocidade de degradação da matriz polimérica do protetor telefônico é máxima, obtida a partir das derivada primeira da curva termogravimétrica, é de aproximadamente 387°C . Pode-se observar pela curva de TGA que a resina apresentou três etapas distintas de degradação: aproximadamente 210 , 387 e $515\text{ }^{\circ}\text{C}$. Budrugeac e colaboradores [70] observaram, por análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA), que a degradação térmica da resina de poliéster ocorre em três intervalos de temperatura (I, II e III). A

primeira mudança é exotérmica e as outras duas são endotérmicas. Na primeira mudança exotérmica, oxigênios moleculares reagem com átomos de carbono terciário dos grupos estiril gerando um hidroperóxido que se decompõe em benzaldeído e hidroxiésteres insaturados. As etapas II e III da degradação envolvem cisão das cadeias macromoleculares, com a geração de ácido ftálico, anidrido ftálico, ésteres de propilenoglicol, dióxido de carbono, metano, hidrogênio e propileno.

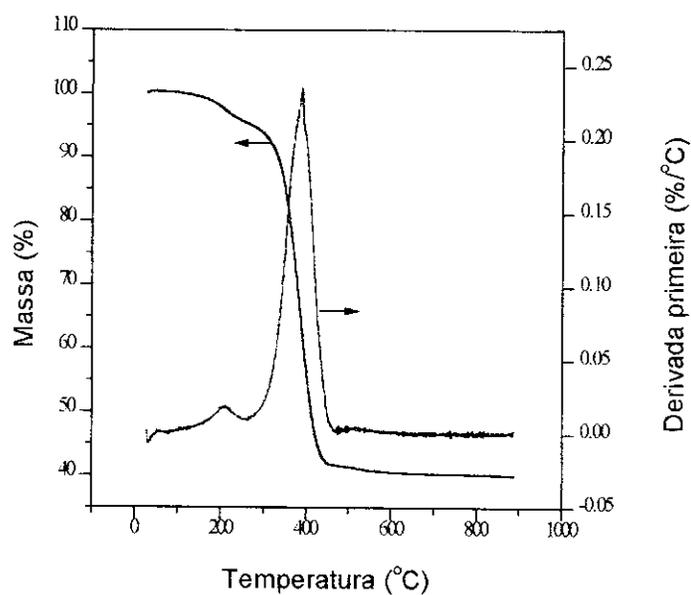


Figura 12 - Curva de TGA obtida para amostra do protetor telefônico.

V.1.5 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Através do ponto de inflexão da curva obtida por DSC, mostrada na Figura 13, observou-se que a temperatura de transição vítrea da matriz polimérica é aproximadamente 82°C. Observou-se, também, uma pequena descontinuidade da curva à temperatura de aproximadamente 40 °C.

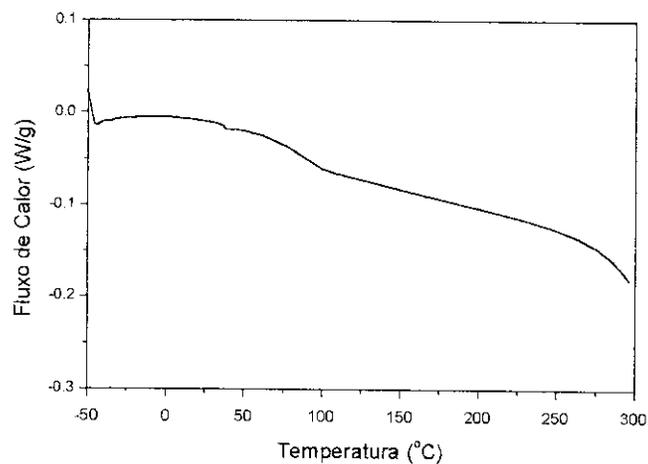


Figura 13 - Curva de DSC de uma amostra de protetor telefônico.

V.1.6 - Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

Em análises dinâmico-mecânicas, os valores da transição vítrea T_g podem ser definidos como a temperatura onde: 1. a tangente de perda ($\tan \delta$) é máxima; 2. o módulo de perda (E'') é máximo; 3. o ponto de inflexão no qual ocorre uma queda significativa do

módulo de armazenamento (E') [71]. A Figura 14 mostra as curvas de $\tan \delta \times T$ e de $E'' \times T$ obtidas por análise de DMTA de uma amostra do protetor telefônico. Considerando-se valor máximo de $\tan \delta$ como a temperatura de transição vítrea (T_g), esta foi de aproximadamente 94 °C. Porém, quando se considerou o máximo de E'' como o valor de T_g , esta foi de aproximadamente 82 °C, a qual mostrou maior concordância com o valor de T_g obtido por DSC.

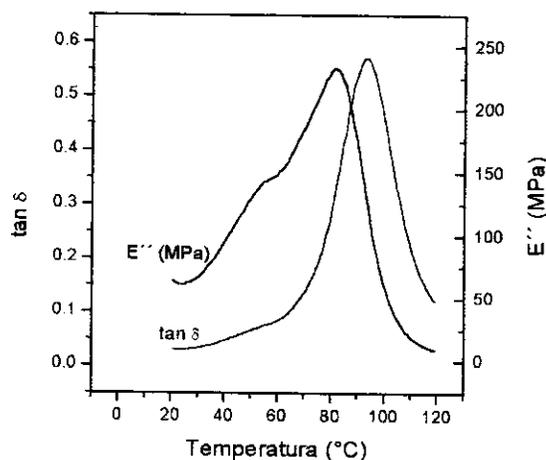


Figura 14 - Curva de DMTA de uma amostra de protetor telefônico.

Na curva de $E'' \times T$ da Figura 14, nota-se um ombro em aproximadamente 55 °C. Comportamento semelhante foi observado na curva obtida por DSC mostrada na Figura 13, a qual mostrou uma pequena descontinuidade, em aproximadamente 40 °C.

Existem diferentes teorias para explicar a presença deste ombro: I. A reação de copolimerização entre o poliéster insaturado e o estireno resulta na formação de uma estrutura heterogênea através de reações intramoleculares fortes e separação de fases [72].

Durante a cura da resina formam-se microambientes, com diferentes composições e diferentes densidades de ligação cruzada, como consequência da diminuição da miscibilidade com o crescimento das cadeias moleculares. A estrutura reticulada também contribui para a segregação de fase porque a sua capacidade de inchamento diminui com o aumento da densidade de ligação cruzada, resultando em uma exclusão de monômeros, oligômeros e polímeros. Então a presença do ombro sugere que a resina UP consiste de pelo menos 2 fases, uma de UP reticulado e uma fase rica em poliestireno [73]; 2. De acordo com Vilas e colaboradores [74], $\tan \delta$ mostra, em muitos casos, dois picos denotados de α' e α , em ordem crescente de temperatura. Eles sugerem uma cura adicional da amostra de resina de poliéster devido ao aumento da temperatura quando se realiza o experimento de DMTA. De acordo com isto, a T_g do material curado inicialmente pode ser determinada como o primeiro máximo mostrado no espectro ($T_{\alpha'}$) e o pico α correspondente a T_g do material totalmente curado. A transição α' normalmente aparece como um ombro da transição α .

V.1.7 - Ensaio mecânicos de flexão e impacto

Os valores de resistência à flexão e resistência ao impacto com entalhe obtidos para o protetor telefônico foram $83,1 \pm 16,1$ MPa e 352 ± 97 J/m, respectivamente.

V.2 - Resultados e discussão da etapa 2 (Caracterização da resina Resapol 10-116)

V.2.1 - Medidas de viscosidade

Medidas de viscosidade da resina em função da temperatura foram realizadas utilizando-se um viscosímetro Brookfield e os dados estão representados na Figura 15. O perfil da curva mostra uma diminuição da viscosidade quando a amostra foi aquecida até aproximadamente 30 °C, com um aumento adicional da viscosidade a maiores temperaturas.

O aumento da viscosidade a temperaturas maiores do que 30 °C é atribuído ao início do processo de polimerização da resina que, como previamente mostrado, deveria ser curada a temperatura ambiente. Como será visto no item Resultados e Discussão da Etapa 3, a dependência da viscosidade com a temperatura foi bastante importante para o processo de preparação das placas. A diminuição do seu valor próximo a 30 °C resultou em uma melhor molhabilidade do material moído pela resina e em temperaturas maiores do que 30 °C houve uma aceleração do processo de cura. Estes dados mostraram que o processo de cura das placas é significativamente melhorado a temperaturas maiores do que 30 °C e que a melhor condição de processamento deve resultar da correlação sinérgica entre a temperatura e o vazamento da mistura através das junções do molde sob pressão, no início do processo de cura dentro do molde. Maiores temperaturas (que aceleram o processo de cura) diminuem a viscosidade e a resina vaza através das junções do molde. Portanto, a otimização da preparação das placas deve considerar os efeitos opostos da temperatura: o aumento da

polimerização e da velocidade de reticulação (efeito desejável) e a diminuição da viscosidade, levando ao vazamento das misturas do molde (efeito indesejável), embora necessária para que ocorra um bom molhamento do material moído, melhorando o acabamento superficial das placas e aumentando as suas propriedades mecânicas.

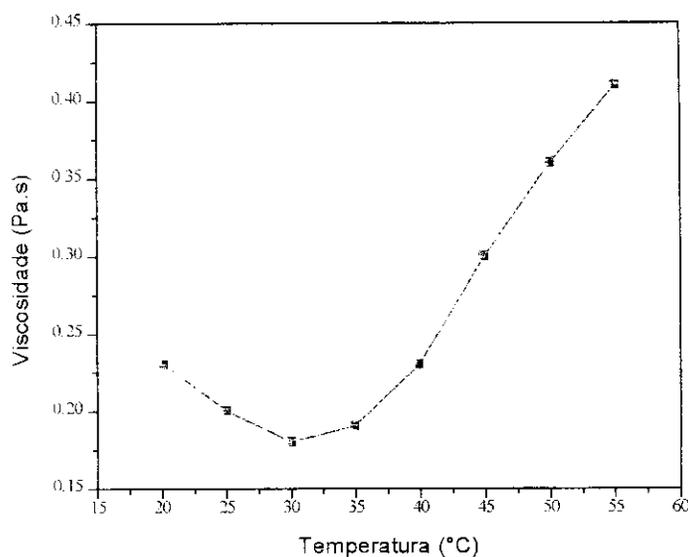


Figura 15 - Viscosidade em função da temperatura para a resina Resapol 10-116 (sem iniciador MEK-P).

V.2.2 - Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Na Figura 16 está mostrado o espectro obtido na região do infravermelho para a resina Resapol 10-116.

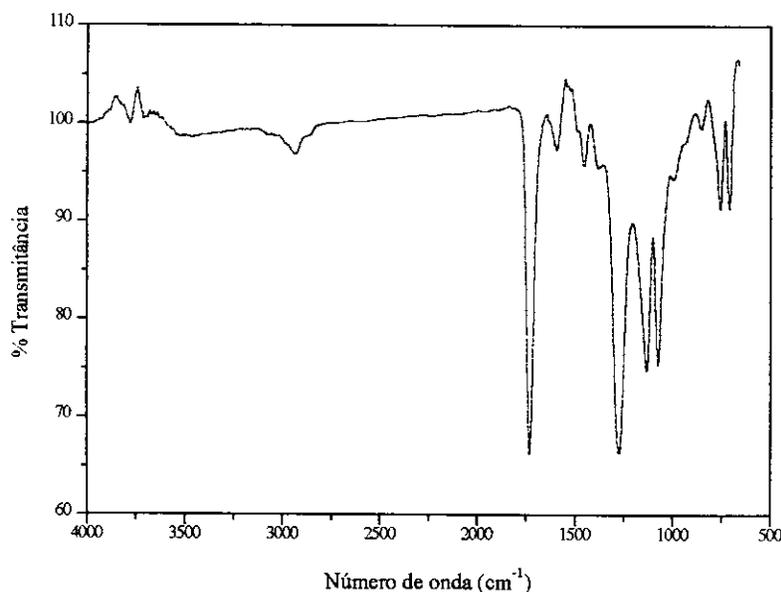


Figura 16 - Espectro na região do infravermelho da resina de poliéster insaturado (Resapol 10-116).

Comparando-se os espectros na região do infravermelho obtidos para a resina utilizada no protetor telefônico e para a resina Resapol-10116, pode-se observar que ambas apresentam estruturas químicas bastante semelhantes. O espectro da Figura 16 apresenta as bandas características de resina de poliéster insaturado do tipo ortoftálica [67, 68], como já descrito anteriormente para a Figura 11.

A resina Resapol 10-116 é uma resina ortoftálica comercial de baixo custo. Estas características foram decisivas na escolha da resina, pois desejava-se uma resina com propriedades químicas e mecânicas semelhantes às do protetor telefônico e de baixo custo para tornar a reciclagem viável economicamente.

V.2.3 - Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 17 mostra as curvas de perda de massa e da sua derivada primeira para uma amostra da resina Resapol 10-116 curada.

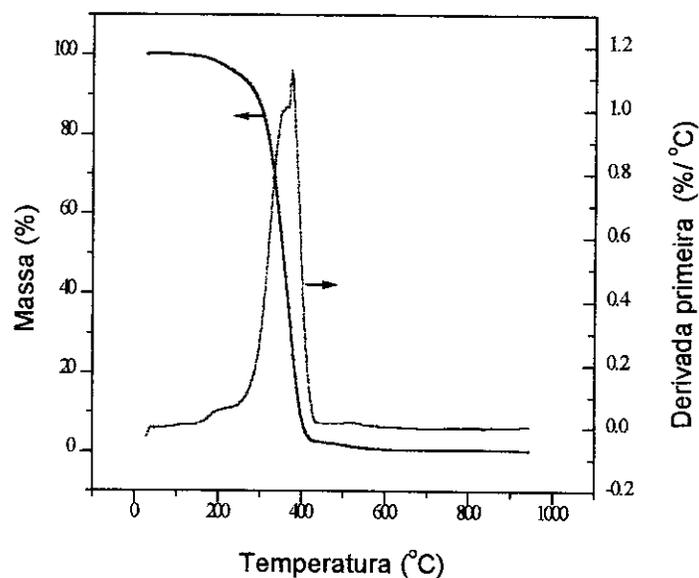


Figura 17 - Curva de TGA da resina Resapol 10-116 curada.

Através da análise termogravimétrica, determinou-se o valor de estireno e voláteis livres da resina curada, através do valor da perda de massa a temperatura de 170°C, temperatura esta maior que a do ponto de ebulição do estireno, cujo valor é de 145,2°C [69]. O teor de estireno e voláteis livres foi de aproximadamente 0,8%, sugerindo um alto grau de cura da resina nas condições utilizadas. Observou-se que a temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima é de aproximadamente 380°C, como mostrado na Figura 17. Pode-se observar pela curva de TGA que a resina apresentou três etapas distintas

de degradação: aproximadamente 200°C, 380°C e 519°C. Estes valores de temperaturas de degradação foram bastante próximos dos obtidos para a resina utilizada no protetor telefônico.

V.2.4 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 18 mostra a curva obtida por DSC, do segundo aquecimento, da resina Resapol 10-116 curada. Observou-se que a temperatura na qual ocorre uma inflexão da curva é 81 °C. Portanto, as temperaturas de transição vítrea (T_g 's) obtidas para as resinas do protetor telefônico (82 °C) e para a Resapol 10-116 (81 °C) apresentaram praticamente os mesmos valores.

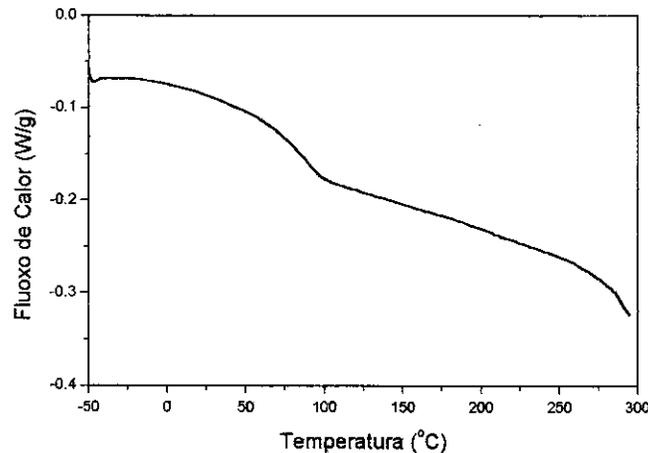


Figura 18 -Curva de DSC para resina Resapol 10-116 curada.

As curvas de cinética de reação obtidas por DSC estão mostradas na Figura 19 e a Tabela 6 mostra os valores das temperaturas de início de cura (T_i) e nas quais as exotermas são máximas ($T_{máx}$).

O grau de cura da resina curada à temperatura ambiente e que sofreu pós-cura a 60°C foi de 96 %. Através da Tabela 6, pode-se observar que a temperatura para iniciar a reação de cura residual da resina curada foi de aproximadamente 77 °C, cujo valor é próximo ao valor da T_g obtido por DSC, como mostrado na Figura 18. Quando a temperatura da amostra se aproxima da sua T_g , a mobilidade das cadeias poliméricas permite que ocorra a cura adicional, que até então estava impedida devido ao processo de vitrificação resultante do aumento da massa molar da resina durante a cura. Quando ocorre a vitrificação, a cinética de reação torna-se controlada por difusão, o que pode cessar a reação de cura antes que ela esteja completa [75].

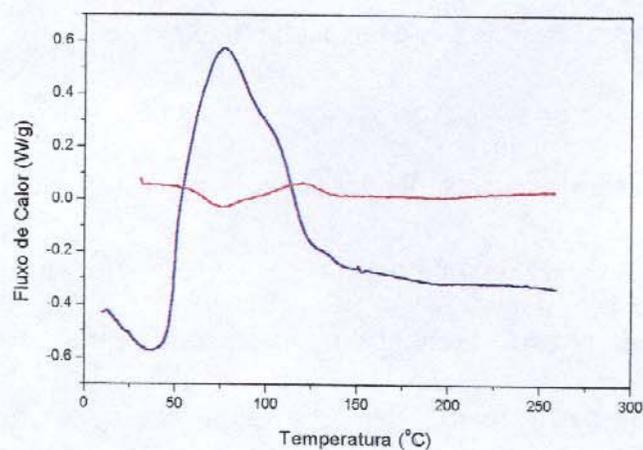


Figura 19 - Curvas obtidas por DSC para a cura dinâmica da Resapol-10-116 (—) e para a cura residual da resina curada (cura a temperatura ambiente, 1 hora e pós-cura a 60 °C, 24 horas) (—).

Tabela 6 - Valores obtidos por DSC de temperatura de início de cura (T_i), temperatura na qual a exoterma é máxima ($T_{m\acute{a}x}$) e calor liberado durante a reação (J/g).

	T_i (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	Calor liberado (J/g)
Cura	40	77	321
Cura residual	77	120	12

V.2.5 - Análise térmica dinâmico mecânica (DMTA)

Devido a faixa de temperatura de T_g em termofixos ser relativamente larga, pode ser inapropriado escolher a temperatura correspondente ao pico $\tan \delta$ como o valor de T_g , na qual o polímero já está num estado muito borrachoso, mostrando um módulo de armazenamento muito baixo. Em aplicações de engenharia, quando a T_g não é uma temperatura específica, o intervalo de T_g se estende do ponto de inflexão da curva E' até a temperatura onde $\tan \delta$ é máximo [76]. De acordo com a Norma ASTM D 4065-94 [77], o padrão recomendado para reportar T_g é a temperatura do pico E'' .

A Figura 20 mostra as curvas, obtidas através de análise por DMTA, $\tan \delta \times T$ e $E'' \times T$ para uma amostra da resina Resapol-10-116 curada e a Tabela 7 mostra os valores de T_g , da resina curada e do protetor telefônico, obtidos por diferentes métodos. Considerando-se o valor máximo de $\tan \delta$ como a temperatura de transição vítrea (T_g), esta foi de aproximadamente 93 °C, a qual concorda com o valor de T_g obtido para a resina do protetor telefônico através de análise por DMTA. Quando se considerou o máximo de E'' como o

valor de T_g , esta foi de aproximadamente 69 °C. Este valor foi menor do que o valor máximo de E'' obtido para o protetor telefônico (82 °C). Esta discrepância dos valores de T_g entre as amostras do protetor telefônico e da resina pura pode estar relacionada com as interações matriz-fibra no protetor telefônico (compósito), enquanto na resina pura não existem estas interações. A consideração da temperatura onde E'' é máximo como o valor de T_g do compósito mostrou-se mais adequada, do que a consideração do pico $\tan \delta$ como o valor de T_g , para mostrar a influência das fibras de vidro sobre a matriz polimérica da amostra do protetor telefônico. Neste caso, a fase reforçante (fibra de vidro com a superfície tratada com silano) forma ligações químicas com a resina, impedindo a mobilidade das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, aumentando o valor de T_g em relação à resina pura. Como no pico de $\tan \delta$, a matriz polimérica já está num estado bastante borrachoso, a interação matriz-fibra torna-se menos significativa do que no pico E'' .

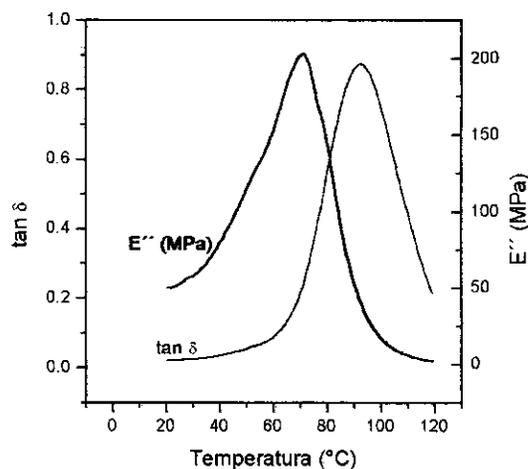


Figura 20 - Curva de DMTA da resina Resapol 10-116.

Tabela 7 - Valores de T_g , obtidos por DSC e DMTA, do protetor telefônico e da resina Resapol 10-116 curada.

	T_g (DSC) (°C)	T_g (tan δ) (°C)	T_g (E') (°C)
Protetor telefônico	82	94	82
Resapol 10-116	81	93	69

V.2.6 - Ensaio mecânicos

Os valores de resistência à flexão e resistência ao impacto obtidos para o protetor telefônico (Etapa 1) e para resina Resapol 10-116 curada à temperatura ambiente e que sofreu pós-cura a 60 °C estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resistência à flexão (σ_F) e resistência ao impacto (R_i) do protetor telefônico e da resina Resapol 10-116.

	σ_F (MPa)	R_i (J/m)
Protetor telefônico	83 ± 16	352 ± 97
Resapol 10-116	61 ± 6	10 ± 1

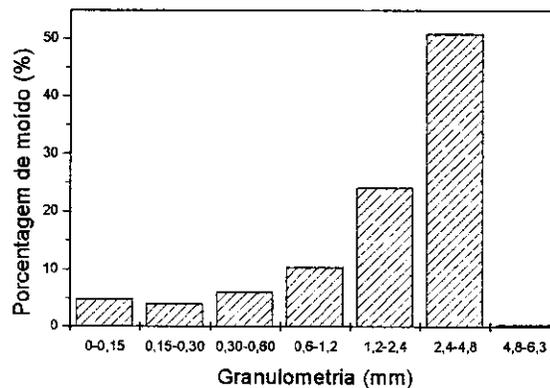
V.3 - Resultados e discussão da etapa 3 (Desenvolvimento de um processo para a confecção de placas utilizando-se resíduos de protetor telefônico/resina de poliéster insaturado)

V.3.1 - Análise granulométrica dos materiais moídos

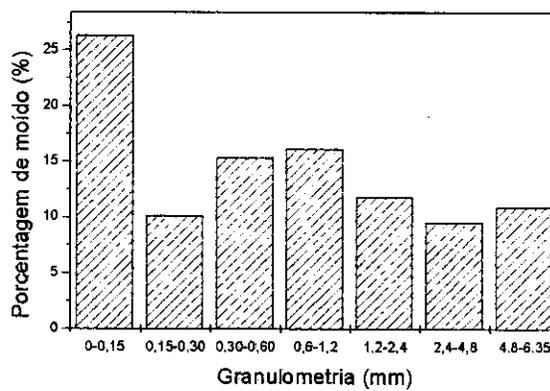
Os materiais moídos, em diferentes moinhos, apresentaram aparência heterogênea. Estes materiais são constituídos de resina, fibras de vidro e fibras de vidro recobertas com resina. As fibras de vidro recobertas com resina apresentam-se em forma de “caquinhos”. A Figura 21 mostra as distribuições de tamanho de partículas para os protetores moídos em moinho de facas (a) e moinho de martelo (b).

Observou-se que o moinho de facas proporcionou uma distribuição mais estreita de tamanho do material moído, tendo uma maior composição (m/m), de aproximadamente 50%, de partículas predominantemente entre 2,4 e 4,8 mm. Embora seja pequena a composição de grãos com dimensões de até 0,3 mm, isto representou uma fração volumétrica relativamente alta devido a baixa densidade do material. Já o moinho de martelo proporcionou uma quantidade bem maior (aproximadamente 26%) de partículas com tamanhos menores do que 0,15 mm, tornando-o menos adequado para a utilização em compósitos onde se deseja que este material atue como reforço. Somente 11% das partículas apresentaram tamanhos maiores do que 4,8 mm. Então, as maiores diferenças entre os dois métodos de moagem são o tamanho médio e a distribuição de tamanho das partículas. Em

ambos os casos, as partículas são bastante heterogêneas, sendo compostas de grãos de resina, fibras de vidro e material reforçado (fibras de vidro cobertas por resina). Embora as fibras de vidro sejam menores do que no material não moído, elas são mais longas do que em um material completamente pulverizado, o que refletirá em alguma característica reforçante ao invés de uma carga não reforçante.



(a)



(b)

Figura 21 - Distribuição de tamanhos das partículas dos protetores telefônicos moídos através de: a) moinho de facas e b) moinho de martelo.

V.3.2 - Reação de cura da resina Resapol 10-116 carregada com protetor telefônico moído

As características físicas e químicas da carga podem influenciar extensivamente não apenas nas propriedades da resina curada, mas também em sua processabilidade. A Figura 22 mostra as curvas obtidas por DSC para a cura dinâmica da resina carregada com material moído e para a cura residual da resina carregada com material moído, curada a 50 °C durante 1 h e que sofreu pós-cura a 60 °C durante 24 h. A Tabela 9 mostra os valores das temperaturas de início de cura (T_i) e nas quais as exotermas são máximas ($T_{m\acute{a}x}$). Observou-se que a incorporação de material moído não alterou o processo de cura, sendo bastante próximos os valores de T_i e $T_{m\acute{a}x}$ para a resina pura ($\cong 40$ °C e $\cong 77$ °C, respectivamente) e para a resina carregada ($\cong 40$ e 82 °C, respectivamente). Porém, o processo de cura residual da resina carregada e curada a 50 °C iniciou a uma temperatura bem mais elevada, 170 °C, e a exoterma apresentou um pico máximo em 204 °C, em contraste aos valores de 77 e 120 °C para T_i e $T_{m\acute{a}x}$, respectivamente, obtidos para a resina pura curada à temperatura ambiente e com as mesmas condições de pós-cura. A carga adicionada à resina pode retardar a reação de reticulação, pois reduz a mobilidade dos radicais livres [78], porém este efeito foi observado somente no processo de cura residual.

Os valores de entalpia de reação das resinas contidas nas amostras carregadas com material moído não foram calculados, pois não se pode garantir que as duas amostras apresentaram as mesmas proporções material moído/resina.

Tabela 9 - Valores obtidos por DSC de temperatura de início de cura (T_i), temperatura na qual a exoterma é máxima ($T_{m\acute{a}x}$) e calor liberado durante a reação (J/g).

	T_i (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
Cura	40	82
Cura residual	170	204

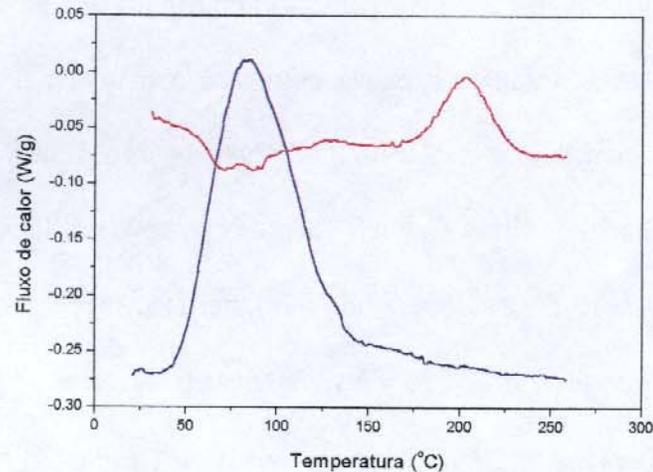


Figura 22 - Curvas obtidas por DSC para a cura dinâmica da resina carregada com material moído (—) e para a cura residual da resina carregada com material moído e curada (cura a 50 °C, 1 h e pós-cura a 60 °C, 24 h) (—).

V.3.2 - Ensaio mecânicos

A Tabela 10 mostra os teores de material moído possíveis de serem incorporados na resina e os resultados dos ensaios de flexão dos compósitos obtidos. Estes dados visaram à avaliação dos processos de incorporação (manual e mecânica) e do tipo de moinho mais adequado (martelo e facas). Nesta etapa, o teor máximo possível de material moído incorporado foi o fator de maior relevância na decisão de qual o processo e qual o tipo de

moinho deveria ser padronizado para as próximas etapas do trabalho, pois o objetivo era utilizar a maior quantidade possível de compósitos de poliéster/fibras de vidro pós-consumo na forma de material moído.

Tabela 10 - Resistência à flexão (σ_F) para as diferentes formulações de material moído/resina de poliéster insaturado.

Amostra	Método de mistura	Tipo de moinho	Proporção moído/resina (m/m)	σ_F (MPa)
1	Manual	Martelo	5/95	32 ± 8
2			10/90	33 ± 7
3			15/85	37 ± 3
4	Mecânica	Martelo	5/95	30 ± 6
5			10/90	29 ± 4
6			15/85	30 ± 6
7			30/70	30 ± 2
8			50/50	5 ± 2
9			60/40	*
10	Mecânica	Facas	50/50	9 ± 5
11			60/40	5 ± 3

*Não foi possível confeccionar os corpos de prova, pois as amostras apresentaram-se muito quebradiças.

Processos de incorporação: (manual e mecânica):

Manual: O método de mistura manual (amostras 1 a 3) mostrou possibilidades limitadas de adicionar uma quantidade maior do que 15 % de material moído devido à alta

viscosidade da mistura. As misturas foram heterogêneas e a dispersão do material moído na resina foi difícil. A qualidade da mistura é também altamente dependente da habilidade e força do operador. Como resultado, uma distribuição muito heterogênea do material na mistura foi produzida, com uma pronunciada diminuição da resistência à flexão (o maior valor foi de 37 ± 3 MPa) quando comparada à resina pura. A diminuição dos valores de resistência à flexão é atribuído à distribuição heterogênea do material moído na resina, em adição à fraca interação interfacial entre a resina curada e o material moído, o que causa ruptura mecânica na interface do compósito. Observou-se uma leve tendência ao aumento da resistência à flexão quando o teor de material moído foi de 15 %.

Mecânica: A agitação mecânica mostrou-se mais adequada, permitindo a incorporação de maiores teores de material moído na resina não curada, embora com menores valores de resistência à flexão. Neste caso, o fator limitante foi a molhabilidade do material moído pela resina, sendo possível a incorporação de até 50% de moído. Quando se utilizou maiores teores de material moído, as amostras tornaram-se muito quebradiças. Devido o processo de agitação mecânica permitir a incorporação de maiores teores de material moído, este protocolo foi padronizado para a preparação das próximas formulações.

Tipo de moinho (martelo e facas):

Observou-se que o resíduo moído no moinho de facas mostrou maior eficácia na fabricação das placas. Isto é devido à maior uniformidade de tamanho de partícula obtida

pelo moinho de facas O resíduo moído em moinho de martelos mostrou-se um pouco aglomerado e, como discutido nos resultados da análise granulométrica, apresentou uma alta quantidade de partículas pequenas, e conseqüentemente uma maior área superficial, tornando necessário um maior teor de resina para a impregnação do material moído. Quando se utilizou o material moído em moinho de facas, foi possível a incorporação de até 60% de moído enquanto o moído em moinho de martelo, a incorporação máxima possível foi de 50%. Portanto, optou-se pela moagem em moinho de facas.

A Tabela 11 mostra os resultados dos ensaios mecânicos de flexão e impacto que visaram à otimização do processo de cura sob pressão em três diferentes temperaturas (ambiente, 40 °C e 50 °C), utilizando-se a agitação mecânica da mistura e material moído obtido em moinho de facas.

Otimização através de prensagem em diferentes temperaturas:

Quando a prensagem das placas foi feita a 50 °C, notou-se, pelo aspecto visual, que estas apresentaram um melhor acabamento superficial, com uma textura uniforme, como mostrado na Figura 23. Isto foi devido à diminuição da viscosidade e aceleração do processo de cura da resina de poliéster, como discutido nos resultados de medidas de viscosidade, o que possibilitou a obtenção de amostras mais uniformes. As placas prensadas a 50 °C apresentaram maiores valores de resistência à flexão e resistência ao impacto. Este comportamento é atribuído a menor viscosidade da resina a 50 °C, o que proporciona uma melhor impregnação do material moído; e, também, à cura mais rápida da resina, não

havendo tempo suficiente para a separação entre o material moído e a resina não curada, o que acarreta em uma maior uniformidade do compósito. A partir destes resultados, decidiu-se padronizar para os próximos procedimentos a temperatura de prensagem em 50°C. As condições de pressão, tempo de prensagem, cura e pós-cura foram os mesmos.

Tabela 11 - Resistência à flexão (σ_F) e resistência ao impacto (R_i) para as formulações preparadas utilizando-se material moído em moinho de facas, misturadas através de agitador mecânico e prensadas com pressão de 1,5 MPa.

Amostra	Temperatura de prensagem (°C)	Proporção moído/resina (m/m)	σ_F (MPa)	R_i (J/m)
12	Ambiente	50/50	10 ± 8	25 ± 7
13		60/40	5 ± 1	16 ± 3
14		70/30	7 ± 1	14 ± 4
15		80/20	*	*
16	40	60/40	33 ± 2	60 ± 32
17		70/30	11 ± 2	24 ± 10
18		80/20	*	*
19	50	60/40	38 ± 4	70 ± 16
20		70/30	31 ± 6	65 ± 12
21		80/20	16 ± 5	49 ± 17

*Não foi possível confeccionar os corpos-de-prova, pois as amostras apresentaram-se muito quebradiças.

Os dados da Tabela 11 mostram que a amostra 19, com um teor de 60% de material moído, exibiu os maiores valores de propriedades mecânicas, aproximadamente 38 ± 4 MPa e 70 ± 16 J/m para a resistência à flexão e resistência ao impacto, respectivamente.

Comparado com $60,9 \pm 6,0$ MPa e 10 ± 1 J/m obtidos para a resina pura, observou-se que a resistência à flexão foi diminuída enquanto a resistência ao impacto foi significativamente aumentada. Quando compósitos carregados com fibras são submetidos a testes de impacto, ocorrem pelo menos dois mecanismos de dissipação de energia [23]: 1. As fibras são arrancadas da matriz e dissipam energia por fricção mecânica. 2. O rompimento da interface matriz-fibra dissipa energia, expandindo a região de concentração de tensão através de uma região maior, e tende a parar a propagação da trinca.

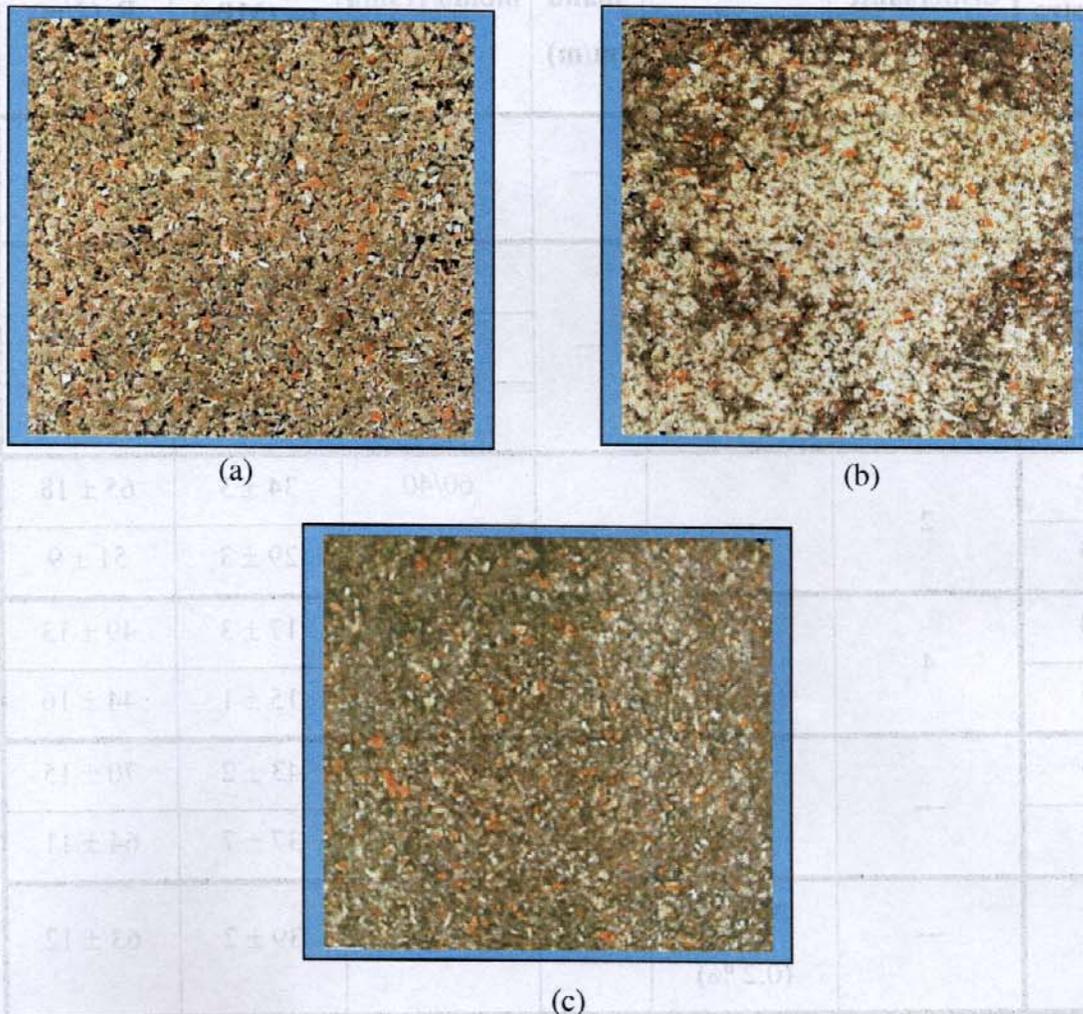


Figura 23 - Fotografias das placas preparadas com material moído/resina na proporção 60/40 e processadas em diferentes condições: a. sem prensagem, b. prensada à temperatura ambiente e c. prensada a 50°C ($\times 1/3$).

A Tabela 12 mostra os resultados que visaram à otimização do processo através do uso de agente de acoplagem silano e de dispersante, e as Figuras 24 e 25 mostram os valores de resistência à flexão e resistência ao impacto para as amostras com proporção moído/resina 60/40, contendo diferentes aditivos e material moído tratado com silano.

Tabela 12 - Resistência à flexão (σ_F) e resistência ao impacto (R_i) para as diferentes formulações prensadas a 1,5 MPa, 50 °C, durante 30 minutos.

Amostra	% dispersante (m/m)	Tratamento com silano em solução	% silano (m/m)	Proporção moído/resina (m/m)	σ_F (MPa)	R_i (J/m)
Resapol 10-116	---	---	---	---	65 ± 10	11 ± 1
19	---	---	---	60/40	38 ± 4	70 ± 16
20				70/30	31 ± 6	65 ± 12
21				80/20	16 ± 5	49 ± 17
22	2	---	---	60/40	34 ± 3	65 ± 18
23				70/30	29 ± 3	51 ± 9
24	4	---	---	60/40	17 ± 3	49 ± 13
25				70/30	15 ± 1	44 ± 16
26	---	---	1	60/40	43 ± 2	70 ± 15
27				70/30	37 ± 7	64 ± 11
28	---	Aquosa (0,2 %)	---	60/40	39 ± 2	63 ± 12
29	---	Alcoólica (0,2 %)	---	60/40	45 ± 4	63 ± 17

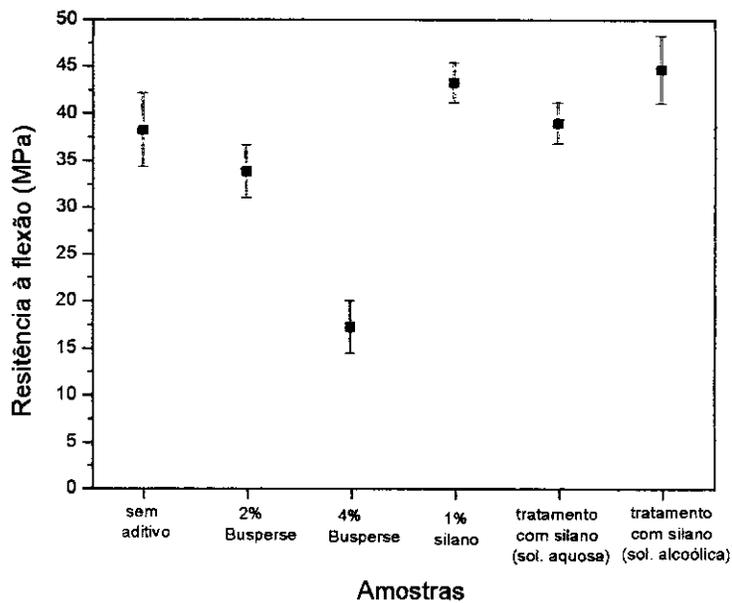


Figura 24 - Resistência à flexão para diferentes formulações, com proporção moído/resina 60/40.

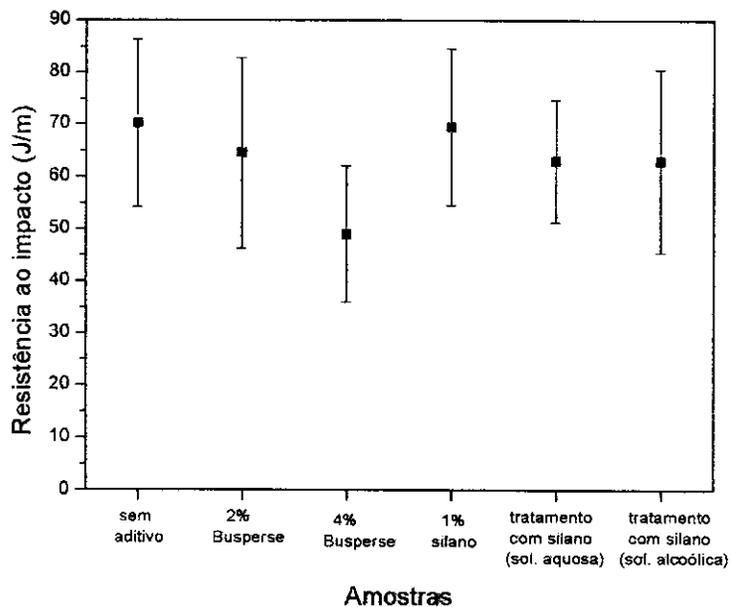


Figura 25 - Resistência ao impacto para diferentes formulações, com proporção moído/resina 60/40.

Teor de moído:

As amostras 19 a 21 mostraram que os maiores valores das propriedades mecânicas foram obtidos para teores de 60% e 70% de moído. Quando foram utilizados teores de resina maiores do que 40%, houve vazamento de resina no molde durante a prensagem. Portanto este teor de resina é o limite para o processo de prensagem a 50°C. Apesar dos altos valores de desvios-padrão, houve uma tendência (média) de maiores valores de propriedades mecânicas na amostra 19 (60% de moído) do que na amostra 20 (70% de moído). Estes altos valores de estimativa de desvio-padrão são esperados para materiais compósitos, onde a heterogeneidade dos corpos-de-prova é maior do que para os materiais monodispersos ou isotrópicos. Além disso, os altos valores de estimativa de desvio-padrão foram esperados para as placas e corpos-de-prova preparados por processo manual, o que causou pequenas variações de dimensão, quando comparados, por exemplo, com corpos-de-prova obtidos pelo processo de injeção. A dispersão dos dados foi maior para os ensaios de impacto do que para os ensaios de flexão, pois a propriedade de impacto é mais sensível às condições de ensaio e preparação dos corpos-de-prova. A razão para esta alta sensibilidade é a característica complexa dos mecanismos de iniciação e propagação de trincas.

Adição de dispersante:

A adição de dispersante diminuiu as propriedades mecânicas, e esta diminuição foi mais significativa para um maior teor de dispersante (4%). Esta diminuição acentuada pode estar relacionada com: 1. aumento da dispersão do material moído que atua como carga, levando a uma maior área de contato moído/resina. Se não há adesão na interface

moído/resina, a probabilidade de propagação de trincas aumenta quando o compósito sofre uma solitação mecânica, 2. se a solubilidade de dispersante na resina é alta, o dispersante deve interagir mais eficientemente com as partículas menores do material moído, pois estas pequenas partículas exibem uma maior área superficial. Porém, estas partículas pequenas não exercem função de agente de reforço; 3. a alta solubilidade do dispersante pode também induzir uma redução na temperatura de transição vítrea (T_g) da resina e, conseqüentemente, uma diminuição na rigidez do material é produzida, como será mostrado nos resultados das análises de DMTA.

Adição de agente de acoplamento silano:

Com o objetivo de avaliar se a superfície das fibras de vidro estavam recobertas ou livres de resina, após a moagem, foram realizadas análises por microespectroscopia FTIR (micro ATR) no material moído. Porém, estas análises não possibilitaram caracterizar os grupos funcionais da superfície do material moído e, então, optou-se pelo uso de agente de acoplamento silano. O γ -MPS, Z-6030, contém um grupo éster insaturado que pode participar na reação via radical livre da resina de poliéster insaturado, e por isso foi selecionado para modificar a superfície da fibra de vidro. A adição de silano diretamente à resina (amostras 26 e 27) causou um aumento da resistência à flexão, mas não alterou significativamente as propriedades de impacto. O tratamento do moído com solução alcoólica de silano (amostra 29) mostrou-se mais adequado do que o tratamento com solução aquosa (amostra 28). Esta maior eficácia do meio alcoólico pode estar relacionada com a facilidade da etapa de secagem após o tratamento. Porém, as análises

mecânicas das amostras revelaram que a adição de silano não aumentou as propriedades mecânicas como observado em outros sistemas, como, por exemplo, aqueles contendo fibras de vidro virgens [32-34]. A razão para tais resultados deve ser que o agente de acoplagem é eficiente para a modificação das superfícies das fibras de vidro virgens, mas não é eficiente para modificar a superfície das fibras de vidro recobertas com uma camada residual de resina. O material moído utilizado neste trabalho é composto de resina curada, fibras de vidro e fibras de vidro recobertas com resina. Como citado anteriormente, não foi possível avaliar as proporções de fibras recobertas e de fibras não recobertas por resina.

V.3.3 - Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

As Figuras 26, 27 e 28 mostram as curvas de $\text{Log } E' \times T$, $\text{Log } E'' \times T$ e $\text{tan } \delta \times T$, respectivamente, para a resina pura e amostras contendo 60 e 70 % (m/m) de material moído. A Tabela 13 mostra os valores de temperatura onde $\text{tan } \delta$ e E'' são máximos, para a resina pura e para várias formulações de resina/material moído.

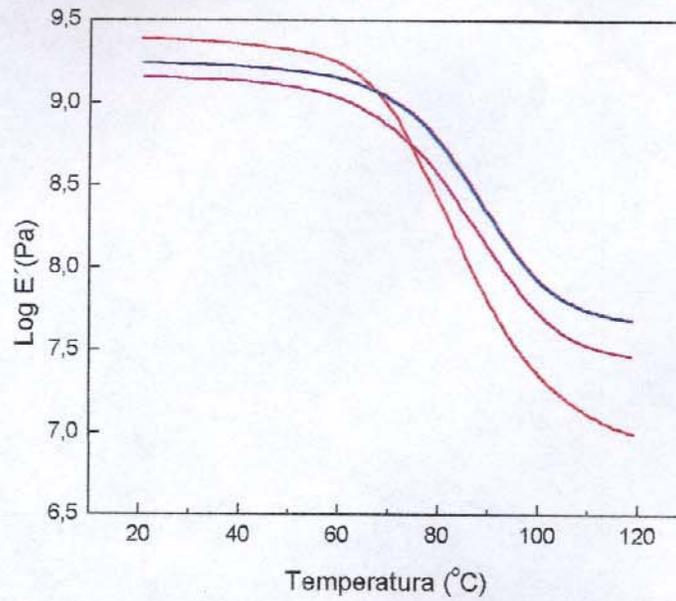


Figura 26 – Log E' \times T para a resina pura (—) e para as amostras contendo 60 % (m/m) de material moído (—, amostra 19) e 70 % (m/m) de material moído (—, amostra 20).

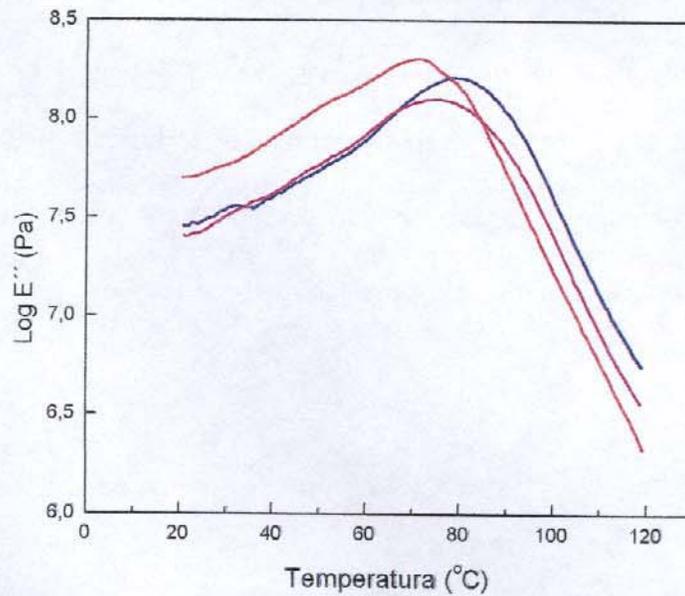


Figura 27 – Log E'' \times T para a resina pura (—) e para as amostras contendo 60% (m/m) de material moído (—, amostra 19) e 70 % (m/m) de material moído (—, amostra 20).

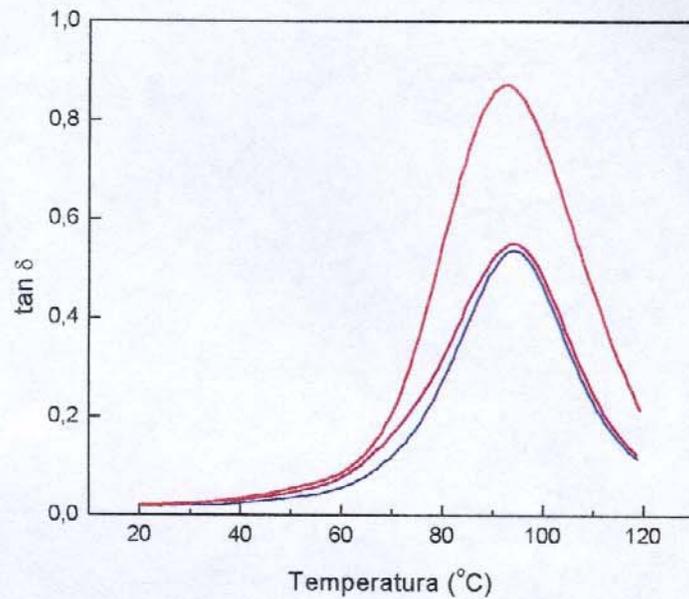


Figura 28 - $\tan \delta \times T$ para a resina pura (—) e para as amostras contendo 60 % (m/m) de material moído (—, amostra 19) e 70 % (m/m) de material moído (—, amostra 20).

A Figura 26 mostra que a adição de moído à resina causou uma diminuição de E' para valores abaixo de T_g , e um aumento de E' para valores acima de T_g . Este resultado vem do fato de que as cargas inorgânicas não se apresentam no mesmo estado do polímero, em temperaturas onde o polímero está no estado borrachoso. Conseqüentemente, no estado borrachoso, os valores de E' em compósitos são maiores do que o valor de E' do polímero sem carga [79].

Tabela 13 - Valores de temperatura onde $\tan \delta$ e E'' são máximos para as diferentes formulações prensadas a 1,5 MPa, 50°C, durante 30 minutos.

Amostra	% dispersante (m/m)	Tratamento com slano	% silano (m/m)	Proporção moído/resina (m/m)	T para $(\tan \delta)_{\text{máx}}$ (°C)	T para $E''_{\text{máx}}$ (°C)
Resapol 10-116	---	---	---	---	93 ± 0	69 ± 3
19	---	---	---	60/40	95 ± 1	79 ± 0
20	---	---	---	70/30	94 ± 0	74 ± 2
22	2	---	---	60/40	90 ± 2	74 ± 1
23	2	---	---	70/30	88 ± 1	69 ± 0
24	4	---	---	60/40	84 ± 2	66 ± 2
25	4	---	---	70/30	85 ± 2	61 ± 3
26	---	---	1	60/40	93 ± 0	76 ± 3
27	---	---	1	70/30	92 ± 1	72 ± 1
28	---	Solução aquosa	---	60/40	95 ± 2	80 ± 3
29	---	Solução alcoólica	---	60/40	96 ± 1	81 ± 1

A Figura 26 também mostra que a adição de material moído á resina também causou um deslocamento, para maiores temperaturas, do ponto de inflexão no qual ocorre uma queda significativa de E' . Desde que o ponto de inflexão está relacionado com T_g , este deslocamento implica que houve um aumento de T_g , isto é, houve uma diminuição da

mobilidade das cadeias poliméricas, induzida pelo material moído. Esta explicação é confirmada pelos valores de T_g obtidos através dos picos máximos de E'' , como mostrado na Figura 26 e descritos na Tabela 13.

A Figura 28 e a Tabela 13 mostram que as temperaturas correspondentes ao pico máximo de $\tan \delta$ não mostraram mudanças significativas quando material moído foi adicionado à resina. Como já descrito anteriormente, devido a faixa de temperatura de T_g em termofixos ser relativamente larga, torna-se inapropriado escolher a temperatura correspondente ao pico $\tan \delta$ como o valor de T_g , na qual o polímero já está num estado muito borrachoso mostrando um módulo de armazenamento muito baixo. Os dados da Tabela 13 também demonstram que a adição de dispersante (amostras 22 a 25) diminuiu os valores de T_g , indicando, como sugerido antes, que a resina foi plastificada por este aditivo. A Figura 28 mostra que o pico $\tan \delta$ diminuiu quando material moído foi adicionado à resina. Uma possível explicação para isto é que a altura do pico principal $\tan \delta$ foi uma medida relativa da quantidade de material envolvido com a transição vítrea [80].

A Figura 29 mostra curvas de $\text{Log } E' \times T$ para formulações contendo 60% de material moído, com diferentes tratamentos e aditivos.

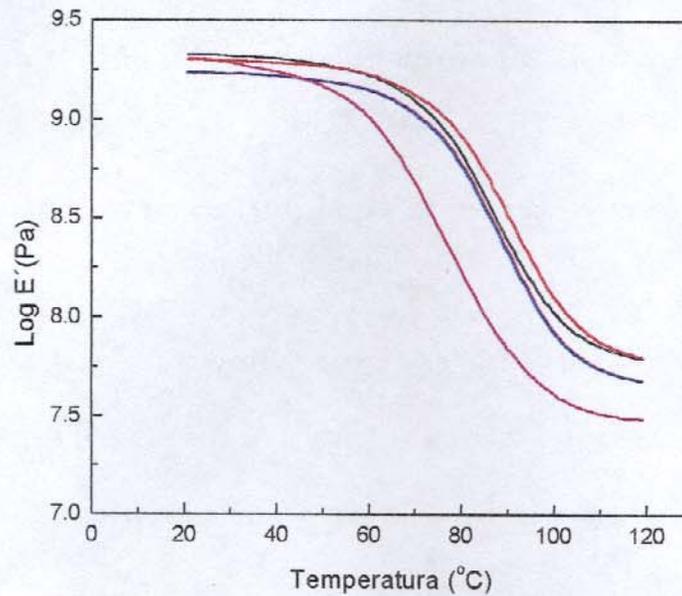


Figure 29 - Log E' \times T para formulações contendo 60% de material moído (—; amostra 19), 60% moído/4% Busperse (—, amostra 24), 60% moído/1% silano (—, amostra 26), e 60% moído tratado com silano alcoólico(—, amostra 29).

Quando o silano foi adicionado diretamente na resina (amostra 26) e quando o material moído foi previamente tratado com silano (amostra 29), houve um aumento de E' e um deslocamento do ponto de inflexão no qual ocorre uma queda significativa de E' para maiores temperaturas, indicando que houve uma melhora na interação interfacial. Portanto, as condições de processamento podem melhorar as propriedades mecânicas utilizando-se os mesmos aditivos. Estes resultados corroboram com os resultados obtidos nos ensaios mecânicos.

V.4 - Resultados e discussão da etapa 4 (Análise parcial do custo e de aplicações práticas do material compósito obtido no item 3)

V.4.1 - Análise parcial do custo de manufatura das placas

Para a confecção de uma placa com aproximadamente 4 mm de espessura, utilizando-se um molde de 20 × 20 cm (0,04 m²), foram necessários aproximadamente 150 g de protetor moído. Portanto, considerando-se a massa do protetor igual a 7 kg, foi possível a confecção de 47 placas (1,9 m²) a partir de um protetor telefônico. A Tabela 14 mostra o gasto, em reais, de energia de cada etapa do processo para a reciclagem de um protetor telefônico visando a manufatura de placas.

Tabela 14 - Custo do processo para a reciclagem de um protetor telefônico (7 kg) e obtenção de 1,9 m² de placa com 4 mm de espessura.

	Potência (kW)	Tempo (h)	Energia (kWh)	Custo (R\$)
Retalhação	0,66	1,5	0,99	0,23
Moagem	1,1	4	4,40	1,02
Agitação	0,4	2,35	0,94	0,22
Prensagem	2,8	1,43	4,00	0,92
Custo total				2,39

*Tarifa de energia não residencial (industrial, baixa tensão) em 07/2002 = 0,231290.

Na análise de custo do processo, não foi considerado o desgaste das facas do moinho. O fato das facas estarem desgastadas não influencia na moagem, pois esta é

realizada pelo impacto destas sobre os pedaços do protetor telefônico, e não pelo corte destes pedaços. O custo do protetor telefônico foi considerado zero, pois este resíduo é disponibilizado pela empresa após seu uso. O custo da resina Resapol-10-116 varia dependendo da quantidade a ser comprada, sendo R\$ 5,20/kg o valor máximo em 07/2002. É importante salientar que o valor do custo de cada processo assim como o custo final obtido neste trabalho apresentou-se superestimado devido aos seguintes fatores: 1. Os equipamentos e quantidades de material foram em escala de laboratório, o que apresenta um gasto de energia maior quando comparado à escala industrial por ser um processo quase “artesanal”; 2. os gastos de energia para a agitação e para a prensagem foram calculados multiplicando-se o tempo de um processo por 47 vezes, que é o número de placas confeccionadas a partir de um protetor telefônico; 3. a massa de cada protetor utilizada nos cálculos foi a mínima, isto é, 7 kg; 4. o custo da resina utilizado nos cálculos foi o valor máximo, isto é, para a compra da quantidade mínima, cujo valor é de R\$ 5,20/kg. Na Tabela 14 é mostrado que o custo para a obtenção de 7 kg de protetor telefônico moído (retalhação e moagem) é R\$ 1,25, portanto o custo de 1 kg deste material é R\$ 0,18.

A Tabela 15 mostra os valores de resistência à flexão, resistência ao impacto e o custo por m² de placas com diferentes proporções (60% e 70%) de protetor moído e prensadas em duas temperaturas diferentes (ambiente e 50 °C). Considerando-se as placas confeccionadas com teores de protetor moído iguais a 60 e 70%, são necessários 4,7 kg (R\$ 24,44) e 3-kg (R\$ 15,60) de resina, respectivamente, para a confecção de placas a partir de um protetor telefônico.

Tabela 15- Resistência à flexão (σ_F), resistência ao impacto (R_i) e custo do m^2 das placas obtidas a partir de diferentes composições e temperaturas de prensagem.

Temperatura	% moído	σ_F (MPa)	R_i (J/m)	Custo (RS/ m^2)
Ambiente	60	5 ± 1	16 ± 3	13,64
	70	7 ± 1	14 ± 4	8,98
50°C	60	38 ± 4	70 ± 16	14,12
	70	31 ± 6	65 ± 12	9,47

A Tabela 15 mostra que os valores obtidos para a resistência à flexão e resistência ao impacto foram maiores quando a prensagem das placas foi realizada à temperatura de 50 °C. Os resultados de resistência ao impacto indicam que a adição de resíduos provocou um aumento na propriedade quando comparado com a resina pura. A prensagem feita à temperatura de 50 °C aumentou consideravelmente os valores de resistência mecânica comparando-se com as placas prensadas à temperatura ambiente, sendo compensado pelo pequeno acréscimo (5,5 % e 3,5 % para as placas com 60 % e 70 % de moído, respectivamente) em gasto energético. A melhor relação propriedades mecânicas/custo foi para as placas confeccionadas com 70 % de protetor moído e prensadas a 50 °C. O fator de maior relevância em relação ao custo de material foi a resina, apesar de se ter trabalhado com uma resina de baixo custo. A análise de custo mostrou que o processo de moagem de protetores telefônicos é economicamente viável e pode diminuir consideravelmente o resíduo armazenado em aterros, o que sob o ponto de vista de preservação ambiental e melhorias para o ecossistema é não mensurável. Assim, sob este aspecto, haveria somente a

necessidade da avaliação da viabilidade técnico-econômica qualitativamente, como resultado de medidas pró-ativas para a continuidade de vida no Planeta!

V.4.2 - Análise de aplicações práticas do material compósito obtido

Com o objetivo de se comparar algumas propriedades das placas que apresentaram os maiores valores de propriedades mecânicas com materiais disponíveis comercialmente, foram feitas medidas de densidade e de absorção de umidade para as placas contendo 60% de material moído e para amostras de aglomerado e compensado disponíveis comercialmente e com espessuras próximas às das placas obtidas neste trabalho.

V.4.2.1 - Medidas de densidade

Os valores de resistência à flexão, módulo de rigidez sob flexão e densidade para as amostras contendo 60% de material moído, aglomerado e compensado comerciais estão mostrados na Tabela 16. Para as amostras de aglomerado e compensado, as medidas de densidade foram realizadas somente através de medidas de massa e volume ($d = m/V$), pois estas amostras absorvem umidade rapidamente quando submersas em líquidos, tornando inviável a análise pela norma ASTM 792-91.

Observou-se que a adição de agente de acoplagem silano, mantendo-se a proporção de material moído, tornou as amostras mais compactas. Portanto, o silano aumentou as propriedades mecânicas através de uma melhora da adesão interfacial material moído/resina, e aumentou a consistência da mistura, atuando como agente de molhamento que espalha uniformemente a resina de poliéster durante a mistura [34, 38].

As placas manufaturadas com material moído/poliéster insaturado apresentaram valores de resistência à flexão maiores comparadas ao aglomerado e menores comparadas ao compensado. Já os valores de módulo de rigidez sob flexão foram maiores comparados ao aglomerado e ao compensado. Os valores de densidade foram significativamente maiores para as placas manufaturadas com material moído/poliéster insaturado do que para as amostras de aglomerado e compensado.

Tabela 16 - Resistência à flexão (σ_F), módulo de rigidez sob flexão (E) e densidade (d) para a resina, amostras contendo 60% (19 e 20) de material moído, e aglomerado e compensado comerciais.

Amostra	Silano adicionado à mistura	Proporção moído/resina (m/m)	σ_F (MPa)	E (MPa)	d (ASTM D 792-91; g/cm ³)	d (m/V; g/cm ³)
19	—	60/40	38 ± 4	5046 ± 421	1,36 ± 0,03	1,27 ± 0,02
26	1	60/40	43 ± 2	5553 ± 446	1,40 ± 0,02	1,34 ± 0,03
Aglomerado	—	—	17 ± 4	950 ± 173	—	0,44 ± 0,03
Compensado	—	—	53 ± 2	4650 ± 195	—	0,97 ± 0,01

V.4.2.2 - Medidas de absorção de água

Os valores de resistência à flexão, módulo de rigidez sob flexão e absorção de água para as amostras contendo 60% de material moído, aglomerado e compensado comerciais estão mostrados na Tabela 17.

Tabela 17 - Resistência à flexão (σ_F), módulo de rigidez sob flexão (E) e absorção de água para a resina, amostras contendo 60% (19 e 20) de material moído, e aglomerado e compensado comerciais.

Amostra	Silano adicionado à mistura	% moído (m/m)	% resina (m/m)	σ_F (MPa)	E (MPa)	Absorção de umidade, 2 h (% massa)	Absorção de umidade, 24h (% massa)
19	---	60	40	38 ± 4	5046 ± 421	0,15 ± 0,04	0,28 ± 0,08
26	1	60	40	43 ± 2	5553 ± 446	0,22 ± 0,10	0,30 ± 0,05
Aglomerado	---	---	---	17 ± 4	950 ± 173	67,56 ± 2,42	88 ± 16
Compensado	---	---	---	53 ± 2	4650 ± 195	20,39 ± 1,37	41 ± 4

Observou-se que o aumento do teor de material moído à resina aumentou levemente o valor de absorção de umidade. No entanto, as placas manufaturadas com material moído/resina de poliéster insaturado apresentaram valores muito baixos de absorção de umidade enquanto o aglomerado e o compensado apresentaram valores excessivamente altos desta propriedade. Além disso, os valores das propriedades de flexão das placas manufaturadas com material moído/resina de poliéster insaturado foram bem maiores do que as do aglomerado. Estes resultados obtidos são bastante positivos, sugerindo a aplicação destas placas onde a umidade está presente, como por exemplo, na utilização como formas

para a cura de concreto na construção civil, as quais atualmente são feitas com aglomerado, e em armários para cozinha e outros móveis.

VI - DISCUSSÃO GERAL

- As placas manufaturadas a partir de protetores públicos pós-consumo/resina de poliéster insaturado apresentaram maior resistência ao impacto e menor resistência à flexão comparadas à resina pura. Estas propriedades mecânicas podem ser melhoradas pelos métodos de processamento;
- O moinho de facas apresentou um material moído mais adequado do que o moinho de martelo para a fabricação do novo compósito;
- O uso do processo de prensagem e o aumento da temperatura de prensagem favoreceram a homogeneização do novo compósito. A temperatura de prensagem foi o fator de maior relevância para obtenção das placas mais homogêneas, com maiores valores de propriedades mecânicas e bom aspecto visual;
- A prensagem à 50 °C aumentou consideravelmente os valores de resistência mecânica comparando-se com as placas prensadas à temperatura ambiente, sendo compensado pelo pequeno acréscimo em gasto energético;
- O uso de dispersante causou uma diminuição das propriedades mecânicas do compósito;
- O agente de acoplamento silano causou um leve aumento na resistência à flexão do compósito, não compensando, portanto, a sua utilização, pois aumentaria o custo do produto-final.

- A melhor relação propriedades mecânicas/custo foi para as placas confeccionadas com 70% de protetor moído e prensadas à temperatura de 50 °C;
- O fator de maior relevância em relação ao custo de material é a resina, apesar de se ter trabalhado com uma resina de baixo custo;
- O processo de reciclagem de protetores telefônicos mostrou-se viável e pode diminuir consideravelmente o resíduo armazenado em aterros;
- As propriedades dos produtos obtidos sugerem aplicações em paredes internas (divisórias), forros, placas para a construção civil, etc.,
- Embora o artefato usado neste trabalho foi protetor telefônico pós-consumo, grandemente empregado no Brasil, este processo de reciclagem pode ser utilizado para outros artefatos manufaturados com compósitos de poliéster insaturado/fibras de vidro feitos pelo processo de laminação manual.

VII - CONCLUSÕES

A obtenção de placas a partir de compósitos de poliéster insaturado e fibras de vidro pós-consumo e resina de poliéster insaturado foi possível e as suas propriedades sugerem aplicações em paredes internas (divisórias), forros, formas para a cura de concreto na construção civil, as quais atualmente são feitas com aglomerado de madeira, e em armários para cozinha e outros móveis. O processo de reciclagem de protetores telefônicos mostrou-se viável e pode diminuir consideravelmente o resíduo armazenado em aterros. Embora o artefato usado neste trabalho foi protetor telefônico pós-consumo, grandemente empregado no Brasil, este processo de reciclagem pode ser utilizado para outros artefatos manufaturados com compósitos de poliéster insaturado/fibras de vidro feitos pelo processo de laminação manual.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sonawala, S. P., Spontak, R. J., "Degradation kinetics of glass-reinforced polyesters in chemical environments", *J. Mater. Sci.*, 31 (1996) 4745.
2. Martin, J. L., "Kinetic analysis of an asymmetrical DSC peak in the curing of an unsaturated polyester resin catalysed with MEKP and cobalt octoate", *Polymer*, 40 (1999) 3451.
3. Vallete, L., Hsu, C-P., "Polyurethane and unsaturated polyester hybrid networks: 2. Influence of hard domains on mechanical properties", *Polymer*, 40 (1999) 2059.
4. Informativo Técnico Interno da Fundação CPqD, Plano de trabalho – Avaliação do Protetor Plástico para o Telefone Público – s/nº – (10/1997).
5. Wiebeck, H, Gunther, W. R., Ascitti, S. A., "Apostila: Tecnologia de Reciclagem do Plástico". São Paulo, 1996.
6. Alboreda, S., "Armazenamento dos materiais recicláveis provenientes da coleta diferenciada", Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 1997, 174p.
7. Yen, T. F., "Recycling and Disposal of Solids Wastes: Industrial, Agricultural, Domestic". 2ª ed., USA, Ann Arbor, 1975, 372p.
8. Incineração dos resíduos plásticos pode gerar energia, *Plástico Moderno*, Ago (1996), 2629.
9. Agnelli, J. A. M., "Reciclagem de Polímeros: Situação Brasileira". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Out-Dez (1996) 9.
10. ASTM D 5033-90, "Standard Guide -The development of standards relating to the proper use of recycled plastics". *Am. Soc. Test. Mat.*, Philadelphia, 1990.
11. Hage Jr., E., "Características do poliéster reforçado com fibras de vidro para aplicações em coletores solares térmicos", Dissertação de Mestrado, Campinas, 1978, 91p.
12. Parkin, B., "Unsaturated Polyesters" in *Polyesters*, V2, London, Iliffe, 1967, p. 11.

13. Encyclopedia of polymer science and Engineering V12, USA, John Wiley & Sons, 1988, p. 269.
14. Yang, Y. S., Lee, L. J., "Microstructure formation in the cure of unsaturated polyester resins", *Polymer*, 29 (1988) 1793.
15. Rebeiz K. S., Banko A. S., Nesbit S. M., Craft A. P., "Thermomechanical properties of unsaturated polyester resin based on recycled poly(ethylene terephthalate)", *J. Appl. Polym. Sci*, 56 (1995) 757.
16. Gungor G., "Unsaturated polyester resin (Overview)", *The Polymeric Materials Encyclopedia - CD ROM version*, CRC Press, 1996.
17. Hage Jr., E., "Apostila - Compósitos e Blendas Poliméricas". Campinas, 1989, 203 p.
18. Manual Básico do Poliéster Insaturado, Produtos Químicos Elekeiroz S.A.
19. Encyclopedia of Chemical Technology, 3^a ed., V18, John Wiley & Sons, 1982, p.576.
20. Jasso-Gastinel, C. F., "Unsaturated polyester (Polyester Composites)", *The Polymeric Materials Encyclopedia - CD ROM version*, CRC Press, 1996.
21. Risson, P., Vidor D., Carvalho, G. A., Zeni, M., Zatera, A. J., "Reaproveitamento de resíduos de laminados de fibra de vidro na confecção de placas reforçadas de resina poliéster", *Polimeros: Ciência e Tecnologia*, Jul/Set (1998) 89.
22. Carling, M. J., Willians, J. G., "Fiber length distribution effects on the fracture of short-fiber composites", *Polymer Composites*, 6 (1990), 307-313.
23. Nielsen L. E., Mechanical properties of polymers and composites, Marcel Dekker, New York, V2 (1974) p. 469.
24. "Encyclopedia of Chemical Technology", USA, John Wiley & Sons, 1982, V 18, p. 588.
25. Lawrence, J. R., "Polyester resins", Reinhold Publishing Corporation, NY, 1960, 251p.
26. Sellitti, C., Vargiu, S. Martuscelli, E. Fabbro, D., "Wettability of glass fibres with different sizings and their adhesion to unsaturated polyester matrices", *J. Mat. Sci*, 22 (1987) 3477.
27. Chawla, K. K., "Composite Materials: Science and Engineering". Springer-Verlag, New York, 1987, 292 p.

28. Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces". Wiley, New York, 5^a ed, 1990, 777p.
29. Lee, G.-W, Lee, N.-J., Lee, K.-J., Nam, J.-D., "Effects of surface modification on the resin-transfer moulding (RTM) of glass-fibre/unsaturated-polyester composites", *Composites Science and Technology*, 62 (2002) 9.
30. Plueddemann E. P., *Silane Coupling Agents*, 2^a ed., Plenum Press, New York, 1991, 253p.
31. Pape, P. G., "Silane Coupling Agents (Adhesion Promoters)", *The Polymeric Materials Encyclopedia - CD ROM version*, CRC Press, 1996.
32. Vipulanandan, C., Mebarkia, S., "Flexural strength, toughness, and fracture properties of polyester composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, 50 (1993) 1159.
33. Suzuki, Y., Maekawa, Z, Hamada, H. Yokohama, A., Sugihara, T., Hojo, M., "Influence of silane coupling agents on interlaminar fracture in glass-fiber fabric reinforced unsaturated polyester laminates", *J. Mater. Sci.*, 28 (1993) 1725.
34. Mebarkia, S., Vipulanandan, C., "Coupling agent and glass fibers in polyester mortar", *Polymer Engineering and Science*, 34 (1994) 1287.
35. Múnker, M., Holtmann, R., Michaeli, W., "Melhor adesão entre fibras e matriz aprimora os plásticos reforçados", *Plástico Industrial*, jan (2000), 88.
36. Plueddemann, E. P., in "Silanes, Surfaces and Interfaces" by Leyden D. E., VI, Gordon and Breach Science Publishers, Colorado, 1985.
37. Park, S-J., Jin, J-S., "Effect of silane coupling agent on interphase and performance of glass fibers/unsaturated polyester composites", *Journal of Colloid and Interface Science*, 242 (2001) 174.
38. Bignozzi, M. C., Saccani, A., Sandrolini, F., "New polymer mortars containing polymeric wastes. Part I. Microstructure and mechanical properties", *Composites Part A: Applied Science and Engineering*, Part A 31 (2000) 97.
39. Ehrig, R. J., "Plastics Recycling: Products and Process". New York:, Hanser, 1992, 289p.
40. Lewis P. R., "Yes – Thermosets can be recycled", *Plastics Engineering*, September (2000) 67.

41. "Recycling thermoset composites", *Reinforced Plastics*, 43 (1999) 64.
42. Patel, S. H., Gonsalves, K. E., Stivala, S. S., Reich, L., Trivedi, D. H., "Alternative procedures for the recycling of sheet molding compounds", *Advances in Polymer Technology*, 12 (1993) 35.
43. Yoon, K. H., DiBenedetto, A. T., Huang, S. J., "Recycling of unsaturated polyester resin using propylene glycol", *Polymer*, 38 (1997) 2281.
44. Graham, W. D., Jutte, R. B., *SPI Composites Institute*, Press Molders Conference, 2 May (1990) [citado em ref. 39].
45. Butler, K., *SPI Composites Institute*, 46 th Annual Conference, 18-21 Feb (1991) [citado em ref. 39].
46. Figueiredo, E. M., "Reciclagem de plásticos termofixos à base de resina poliéster reforçados com fibra de vidro", Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo-SP, 5-7 de novembro de 1991, p. 460.
47. Petterson, J., Nilsson, P., "Recycling of SMC and BMC in standard process equipment", *J. Therm. Comp. Mat.*, 7 (1994) 57.
48. Kojima, A., Furukawa, S., "Recycling of resin matrix composite materials VII: future perspective of FRP recycling", *Adv. Comp. Mat.*, 6 (1997), 215.
49. Torres, A., De-Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., Legarreta, J. A., Cabrero, M. A., González, A., Chomón, M. J., Gondra, K., "Recycling by pyrolysis of thermoset composites: characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained", *Fuel*, 79 (2000) 897.
50. "GM200 APVs and their use of composites", *Automotive Engineering*, May, V 98, n 5, (1990) 51.
51. Kubota, S., Ito, O., Miyamoto, H., "Chemical recycling of cured unsaturated polyester resin – by decomposing waste, reacting with glycol and acid and crosslinking recycled unsaturated polyester resin with other decomposed products", Patente WO9730113-A1, 1997.

52. Kubota, S., Ito, O., Miyamoto, H., "Recycling of unsaturated polyester resin to obtain glycolic raw material – by degrading polyester resin waste with glycol and opt., a catalyst under pressure", Patente EP693527-A1, 1996.
53. Kurimoto Iron Works Ltd., "Manufacture of activated carbon from waste plastic, for adsorbing chemical substance such as dioxin involves thermolysing mixture of calcium compound and waste plastic, acid treating carbide and steam activating", Patente JP2001048515-A, 2001.
54. Kurimoto Iron Works Ltd, "Manufacture of activated carbon used as absorbent, deodorant and soil conditioner – involves pyrolyzing fine granules of unsaturated polyester resin waste material to give carbide, then gas activating in presence of water vapor", Patente JP11217202-A, 2000.
55. Hanvey, C. L., "Recycling system for glass fiber waste for reuse as fiber glass melt ingredient or glass fiber reinforcement for composites, has scrap glass fiber supply, crusher, and air separator", Patente US6199778-B1, 2001.
56. Konig, U., Gehrig, H., Koenig, U., "Plastic moulding material for recycling thermosets – contains curable resin, crushed crosslinked reinforced thermosetting resin scrap, and possibly fillers and additives", Patente EP407925-A, 1991.
57. Gehring, H., Gehring, H., "Recycling plastic scrap containing reinforced thermoset resins – by pre-crushing, wet milling to specified particle size, mixing with fresh heat-curable resin etc. and curing to form moulded products", Patente EP517175-A1, 1992.
58. Gehrig, H., Hornbach, A., "Reusing plastic scrap e.g. SMC materials – by placing the ground scrap in mold, injecting curable resin, closing the mould to the required thickness and curing the resin", DE4026786-A, 1992.
59. Bartkowski, K. D., Wesslein, M., Mischo, H., Kuhfusz, R., Bartkowski, K., Kuehfusz, R., "Thermoset glass fibre polyester composite waste use in moulding – By crushing, separating, and adding sized fibre and powder treated with wetting agent to resin paste", Patente EP443051-A, 1991.

60. Isuzu Motors Ltd., "Recycling of thermosetting resin material – comprises pulverizing e.g. sheet mould compounding scrap, spraying powder evenly on thermoplastic resin sheet, passing between heated press rollers, and pelletising", Patente JP5084744-A, 1993.
61. Isuzu Motors Ltd., "Recycling of thermosetting resin material – comprise pressure-moulding waste resin in cylinder fitted with resin powder and cutting into rods or pellets", Patente JP5096540-A, 1993.
62. ASTM D 790-90, "Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials". *Am. Soc. Test. Mat.*, Philadelphia, 1990.
62. ASTM D 256-93b, "Standard test methods for determining the pendulum impact resistance of notched specimens of plastics", *Am. Soc. Test. Mat.*, Philadelphia, 1993.
64. Buckman Laboratórios Ltda., Ficha Técnica do Busperse 47.
65. ASTM D 792-91, "Standard test methods for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement", *Am. Soc. Test. Mat.*, Philadelphia, 1991.
66. ASTM D 570-95, Standard test method for water absorption of plastics", *Am. Soc. Test. Mat.*, Philadelphia, 1995.
67. Sanchez, E. M. S., "Resinas de poliéster insaturado: relação estrutura e propriedades. Influência da adição do copolímero poli(estireno-b-isopreno-b-estireno) nas propriedades mecânicas das resinas", Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 1996, 106p.
68. Paauw, M., Pizzi, A., "A FT-IR analysis method for simple unsaturated polyesters", *J. Appl. Polym. Sci.*, 42 (1991) 1377.
69. CRC Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide, PhD, 71st, CRC Press, Inc, 1990-1991.
70. Brudruga, P., Segal, E., Stere, E., Petre, A. L., "Thermal degradation of a styrenated unsaturated polyester resin", *Journal of Thermal Analysis*, 46 (1996) 1313.
71. Nielsen L. E., *Mechanical properties of polymers and composites*, Marcel Dekker, New York, V1 (1974), 255p.

72. Hsu, C. P., Lee, I. J., "Free-radical crosslinking copolymerization of styrene/unsaturated polyester resins: 1. Phase separation and microgel formation", *Polymer*, 34 (1993) 4496.
73. Sanchez, E. M. S., Zavaglia, C. A. C., Felisberti, M. I., "Unsaturated polyester resins: influence of the styrene concentration on the miscibility and mechanical properties", *Polymer* 41 (2000).
74. Vilas, J. L., Laza, J. M., Garay, M. T., Rodríguez, M., León, L. M., "Unsaturated polyester resins cure: kinetic, rheologic, and mechanical dynamical analysis. II. The glass transition in the mechanical dynamical spectrum of polyester networks", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 39 (2001) 146.
75. Kenny, J. M., Opalicki, M., "Processing of short fibre/thermosetting matrix composites", *Composites Part A*, 27 (1996) 229.
76. Li, G., Lee-Sullivan, P., Thring, R. W., "Determination of activation energy for glass transition of an epoxy adhesive using dynamic mechanical analysis", *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 60 (2000) 377.
77. ASTM D 4065-94, "Standard Practice for Determining and Reporting Dynamic Mechanical Properties of Plastics", *Am. Soc. Test. Mat.*, Philadelphia, 1994.
78. Paauw M., Pizzi A., "Some filler effects on cross-linking of unsaturated polyesters", *J. Appl. Polym. Sci*, 50 (1993) 1287.
79. Jyongsik, J., Jieun, Y., "A dynamic mechanical thermal analysis on allylester polymers and composites filled with alumina", *Appl. Polym. Sci*, 61 (1996) 2157.
80. Marcovich N. E., Reboredo M. M., Aranguren M. I., "Mechanical properties of woodflour unsaturated polyester composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, 70 (1998) 2121.
81. Bontoux, L., Leone, F., Nicolai, M., Papameletiou, D., "The recycling industry in the European Union: Impediments and Prospects", *IPTS*, Spain, 1996, 57p.

APÊNDICE I

Legislação europeia sobre a reciclagem de resíduos [81]

Annex II Packaging Waste: national measures and recycling - 1

Country	Legislation	Material Covered	Objectives	Economic operators and instruments
Austria	Packaging waste Ordinance into force October 1993, amended in 1995	Transport, packaging ⁶⁶ , sales and secondary packaging ⁶⁷	Recovery rate of 80% of the collected quantity by the year 2000	"ARA" system for collection and recovery of packaging waste financed by a fee per Kg. of packaging material (average amount of ECU 1.4/Kg plastic packaging.) Mandatory deposit on refillable plastic container
Belgium	Draft Eco-tax law 1607/83 modified 09/02/95	<ul style="list-style-type: none"> ◇ Beverage container (Draft Eco-tax law) ◇ Packaging waste (Fost-Plus) 	<ul style="list-style-type: none"> ◇ By the 2000 (draft law): glass, 80% recycling, plastic 70% recycling and metals 80% recycling. ◇ 50% of packaging recycled by the year 2001 (Fost-plus) ◇ Overall objective of 50% recycling. 	<ul style="list-style-type: none"> ◇ Ecotax on beverage container of about FB 15 (+20.5% VAT) ◇ "Fost-plus" system coordinates, promote and finance the selective collection of household waste financed by a fee per Kg. of approximately ECU 0.022/Kg.
Denmark	<ul style="list-style-type: none"> ◇ Law LB 623 1984 on beverage container ◇ Law LB 620 1984 on disposable plates, cups, etc. ◇ Action Plan for waste and recycling 1993/1997 	Household, Bulky, Garden, Park, Commercial, Industrial, Demolition and sewage sludge waste.		<ul style="list-style-type: none"> ◇ Charges on waste disposal, waste incineration, Nickel-cadmium batteries, beverage container. ◇ Ban on metal beverage metal cans. ◇ Deposit refund system on returnable beverage container (industrially governed)
Finland	<ul style="list-style-type: none"> ◇ Law on non-refillable containers (1975) ◇ Law on waste (1984) ◇ Agreement Environment Ministry / packaging companies (03.1995) 	All packaging waste	By the year 2001 reach a recycling rate of 70%-85% of packaging waste	<ul style="list-style-type: none"> ◇ Charges on non-refillable container. ◇ Voluntary deposit-refund system on plastic bottles. ◇ Shared Producer Responsibility
France	<ul style="list-style-type: none"> ◇ Decree 92-337 (April 1992) ◇ Law 13/07/82 ◇ Decree n°94-608 13/07/94 	<ul style="list-style-type: none"> ◇ Sales and secondary packaging⁶⁷ Household and industry packaging 	<ul style="list-style-type: none"> ◇ ECO-Emballages targets: ◇ 75% waste recovery by the year 2003 ◇ not less than 60% recovery of each of the material considered. 	<ul style="list-style-type: none"> ◇ "ECO-Emballages" scheme responsible of industry waste packaging, financed by a fee per packaging (average amount of ECU 0.0053 per packaging)

⁶⁶ Packaging facilitate handling and transport of sales packaging, Council Directive 94/62/EEC Art.3

⁶⁷ Packaging grouping of a certain number of sales packaging, Council Directive 94/62/EEC Art.3

Packaging Waste: national measures and recycling - 2

Country	Legislation	Measures	Recycling targets	Comments
Germany	<ul style="list-style-type: none"> ◇ Packaging Ordinance 1991 ◇ Packaging Ordinance 1996 draft amendment 	<ul style="list-style-type: none"> ◇ Transport packaging⁶⁶, sales and secondary packaging ◇ Packaging with dangerous goods (Draft) 	<p>From January 1988:</p> <ul style="list-style-type: none"> ◇ 72% recycling quotas for glass, aluminium and paper, 64% for plastic and compounds. ◇ 90% recycling quotas for aluminium, paper, plastic and compounds (draft amendment) 	<ul style="list-style-type: none"> ◇ Mandatory deposit refund system if recycling targets are not achieved and market share of refillable containers falls below 72% ◇ "DSD" system responsible for collection, sorting and recovery of used sales packaging, is financed by a fee per packaging (weight and volume dependent)
Greece	<p>Recycling decree in preparation.</p>	<p>All packaging waste</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◇ Government strategy targets: Recovery rate of 30% of packaging waste by the year 1999, 55% recycling of glass, 25% recycling of the other materials. ◇ Industry proposal: Overall 26% recycling rate of packaging waste, increase glass recycling of 50% and aluminium can recycling of 26%. 	<ul style="list-style-type: none"> ◇ "REPAK" scheme responsible for the planning and implementing of the recovery of the packaging waste. REPAK will be financed by initial flat-rate fee followed by a per material base charge. ◇ Proposed deposit refund system for products and packaging ◇ Proposed charges on bags at retail outlets.
Ireland	<ul style="list-style-type: none"> ◇ Strategy document "Recycling for Ireland" ◇ Waste Bill 1995 			<ul style="list-style-type: none"> ◇ Mandatory consortium ◇ Raw material charge of 10% on virgin PE sold for film production ◇ Waste disposal charges ◇ "ECOMBALLAGGIO" system, responsible for the coordination, promotion, financing of the recovery of packaging waste financed by a fee equal to the 5% of the net amount of the invoices delivered from producers and importers of material for packaging (draft decree 11/85) ◇ Deposit refund system if recovery rates are not achieved (Draft decree 11/85)
Italy	<ul style="list-style-type: none"> ◇ Decree n.475/1988 ◇ Decree n.427/1993 ◇ Draft decree November 1995, for the implementation of Directive 81/156, 91/699, 94/62 ◇ Draft proposal 09/05/96 "Legge Quadro in materia di rifiuti" 	<ul style="list-style-type: none"> ◇ Beverage container ◇ Waste, hazardous waste, packaging waste (draft decree 11/85) 	<ul style="list-style-type: none"> ◇ Recycling rate of glass 50%, aluminium 50%, Plastic 40% ◇ Packaging waste recovery rate of 45%, 16% recycling for each of the material (Draft decree 11/85) 	

Packaging Waste: national measures and recycling - 3

Country	Legislation	Packaging placed in the market	Recycling measures	Producer responsibility
Luxembourg Netherlands	Decree in preparation ◇ Packaging covenant 1991 ◇ Environmental Management Act 1993	All packaging placed in the market	◇ Packaging recycling from 25% to 60% by the year 2000, take back system to 90% of packaging by 2000 ◇ Reduce to nil the packaging waste going to landfill by the year 2000	◇ Voluntary agreements ◇ Producer responsibility (draft decree) ◇ Mandatory deposit refund system for plastic and glass bottles
Portugal	Decree n. 322/85 and Portaria 313/86 for the implementation of the Directive 84/62/EEC	All packaging placed in the market	◇ Recovery of 25% of packaging waste by recycling, composting and incineration with energy recovery by mid 2001 ◇ 50% recovery with 25% recycling and at least 15% recycling for each material by the end of 2005	◇ Shared responsibility ◇ Voluntary agreements
Spain Sweden	Decree in preparation ◇ Decree 349/1982 on beverage container ◇ Decree 336/81 on PET bottles ◇ Decree 180 82/83 on eco-cycle ◇ Producer responsibility Law October 94	All packaging waste	By the year 1987 should recycled or re-use: ◇ 50% of Aluminium and steel, 30% paper and plastic (except PET), 65% cardboard, 96% of glass bottles, 90% of wine and spirits bottles, 70% of different glass packaging ◇ 25% of all household waste to be recycled by the year 2000 (white paper)	◇ Producer responsibility ◇ Mandatory deposit refund system on refillable PET bottles (amount of ECU 0.42) and on one way PET bottles (average amount of ECU 0.15) ◇ Product charge on plastic packaging fillers and importers (ECU 0.158/Kg)
United Kingdom	White Paper on the Environment ◇ Industry proposal	All packaging waste	◇ 58% of packaging recovery by the year 2000: paper 66%, glass 57%, Aluminium 52%, Steel 37%, plastic 16% (Industry proposal)	◇ Shared responsibility ◇ Shared "first-use" (responsibility to the organisation that makes first use of packaging products) ◇ Landfill tax (average amount of ECU 5.3/tonne)