

ESTUDO SOBRE O TRATAMENTO DE RESÍDUOS DE COMPÓSITOS ESTRUTURAIS PRODUZIDOS COM FIBRA DE VIDRO E FIBRA DE CARBONO - UMA REVISÃO

D. F. Kersting ^{1*}, H. Wiebeck¹, F. J. Esper ²
Av. Prof. Mello Moraes nº 2463 -CEP 05508-030-Cidade Universitária -São Paulo–SP
daniel.kersting@usp.br

¹Escola Politécnica – Universidade de São Paulo – USP

²Centro Universitário Estácio-Radial de São Paulo

RESUMO

Este trabalho vem apresentar informações sobre os diferentes aspectos que envolvem o tratamento de materiais compósitos estruturais no Brasil e exterior. Inicialmente são apresentados tópicos sobre compósitos estruturais e seus principais constituintes. Em seguida são tratados tópicos sobre a viabilidade da reciclagem de materiais compósitos, e aspectos legais sobre reciclagem de compósitos no Brasil e exterior. Adotou-se por metodologia neste artigo o estudo dos processos já empregados comercialmente no país, e exterior, considerando-se a capacidade de transformar o resíduo de compósitos efetivamente em novos produtos. Também foram realizados estudos sobre processos em escala laboratorial, mas que por seus resultados apresentam-se promissores para o futuro. Por fim, dentre os principais resultados, tem-se uma síntese dos processos mais eficientes empregados a nível internacional, com destaque aos métodos que fazem uso integral do resíduo, reciclando completamente o compósito original.

Palavra chave: reciclagem, compósitos estruturais, fibra de vidro, fibra de carbono

INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos estruturais produzidos a partir de fibra de vidro e fibra de carbono são materiais especiais dentro da classe de materiais compósitos, comportando aplicações de engenharia como pás de aerogeradores, tanques para produtos químicos, vigas e pontes para auto-estradas, peças aeronáuticas, etc. A qualidade dos produtos desenvolvidos depõe a favor dos materiais compósitos estruturais, oferecendo tempos de uso superiores há 10 anos na maior parte das vezes. Apesar disso, como qualquer tipo de material, a vida útil se esgota, e uma destinação adequada deve ser feita. Os problemas começam a surgir quando grandes volumes de material começam a ser substituídos e os produtos com a sua vida útil esgotada não possuem uma destinação mais adequada. Peças de grande porte em menor quantidade (como pás eólicas, vigas e reforços para construção

civil, etc), e peças de pequeno porte em maior quantidade e diversidade (como peças automotivas, artigos esportivos) não possuem igualmente qualquer tipo de destinação que não aterros industriais e/ou sanitários. Apesar da tecnologia de materiais hoje proporcionar cada vez mais produtos para a substituição de materiais tradicionais, pouco tem sido realizado no sentido de proporcionar uma destinação mais nobre para materiais compósitos estruturais [1,2].

CONCEITOS E METODOLOGIA

Compósitos: Constituição - Compósitos são constituídos de duas partes: uma matriz, que pode ser um polímero, uma cerâmica ou outro material que sirva como meio agregante, e um outro material chamado reforço, que atua agregado à matriz e que fornece normalmente boa parte das propriedades especiais do compósito. Dentre os materiais que podem atuar como reforço tem-se fibras de vidro, carbono, polímeros e metais. Compósitos Estruturais são uma classe de materiais compósitos constituída de materiais homogêneos e reforços, cujas propriedades dependem também da geometria dos elementos constituintes entre si. Dentre as principais configurações existentes tem-se os compósitos estruturais do tipo laminar, e os compósitos estruturais do tipo sanduíche [3]. Como matriz, a maior parte dos compósitos produzidos faz uso de resinas termofixas. As resinas termofixas são materiais compostos de macromoléculas altamente ligadas umas às outras de forma a resultar em um polímero infusível e insolúvel a solventes comuns. Esta classe de polímeros, após passar por uma reação de cura, forma uma estrutura semelhante a uma rede tridimensional que não pode ser desfeita por uma simples adição de calor [4,5]. As principais resinas usadas comercialmente para compósitos são a resina poliéster e epóxi. Como reforços, a maior parte dos compósitos estruturais produzidos faz uso de fibras de vidro, ou fibra de carbono.

Viabilidade da Reciclagem e Metodologia - Como uma regra geral para reciclagem de qualquer material de engenharia, cada processo de reciclagem envolve uma cadeia de operações as quais uma depende da outra. Um problema em alguma etapa desta cadeia implica que o processo de reciclagem não poderá ser completado. Dentre os fatores relevantes para o funcionamento do processo tem-se os seguintes quatro pontos a seguir [7]:

- 1) Disponibilidade de resíduos de compósitos: este é a fonte de materiais

compósitos para reciclagem, que pode ser de consumidores de produtos que atingiram o final de sua vida útil (EOL, end-of-life), ou pode ser de resíduos de processos de produção. Materiais compósitos são de pequeno volume de produção e de geração de resíduos pós-consumo se comparados com metais e outros tipos de polímeros não compósitos. Isso levará a um limite de disponibilidade de resíduos de compósitos para execução de uma reciclagem economicamente viável;

2) Coleta e transporte dos resíduos: a coleta e transporte de produtos já consumidos (EOL products) é uma das etapas essenciais dentro de um sistema de reciclagem. Atualmente, a coleta de veículos usados (ELV, end-of-life vehicles) e aviões e peças de aviões usados (EOL aircrafts) é muito bem organizada em alguns países da Europa, sendo o transporte desses produtos para áreas apropriadas de tratamento dependente do tamanho. Para o caso de produtos eletrônicos pequenos e materiais para esporte e recreação, coletas incompletas, assim como baixas taxas de coleta, ainda são um problema;

3) Reprocessamento – reciclagem: essas podem ser através de processos físicos (mecânicos), térmicos, ou químicos, dependendo do tipo de material compósito. Esta etapa é o centro de toda a cadeia de operação do sistema de reciclagem. A maioria dos processos desenvolvida é resultado de pesquisas privadas. Infelizmente, a maioria das tecnologias disponíveis para reciclagem de compósitos possui dificuldades para determinar as condições para obter produtos com qualidade, seguir as legislações ambientais existentes, e operar dentro de condições economicamente viáveis. Existe uma considerável demanda por processos de separação mais eficientes, e que possam seguir as condições acima descritas; e

4) Mercado para produtos reciclados: o mercado exige produtos reciclados com qualidade e preços competitivos quando comparados com produtos virgens. O desafio atual é superar a perda de mercado para os produtos reciclados [7].

Aspectos Legais no Brasil e Exterior - A Lei nº12.305 – Política Nacional de Resíduos Sólidos – é a referência nacional em destinação de resíduos de quaisquer natureza [6]. Não foram localizados dados concretos indicando a destinação atual de materiais compósitos estruturais no Brasil, mas em face da inexistência de uma logística reversa mais ampla, acredita-se que em sua maior parte os materiais sejam descartados em aterros industriais e/ou sanitários. Já existem algumas iniciativas para a implementação de sistemas de logística reversa no Brasil para materiais compósitos. Infelizmente estas iniciativas ainda abrangem apenas alguns tipos de

materiais compósitos (somente com fibra de vidro, por exemplo), e condicionados a acordos e parcerias com fabricantes para a definição dos custos envolvidos [8]. No exterior, assim como ocorre atualmente no Brasil, não existe uma legislação específica para a gestão de resíduos de material compósito na maior parte dos países. Os materiais compósitos, em face de sua inércia química e estabilidade dimensional, são em sua maior parte tratados como resíduos industriais, sendo encaminhados para aterros industriais, quando existe espaço para este tipo de destinação, ou para sistemas de incineração, quando permitido [9].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o estudo e análise de diferentes tipos de processos de reciclagem de compósitos, foi possível elencar os principais métodos que apresentam destaque por sua aplicação comercial e resultados obtidos.

Reciclagem com Separação Parcial de Componentes - No exterior, dois exemplos de desenvolvimento em escala industrial que utilizam processos de reciclagem mecânica de forma bastante similar, são a ERCOM (Alemanha), e a Phoenix Fiberglass (Canadá). O processo de reciclagem mecânica começa com a redução de tamanho dos resíduos de compósitos por corte ou quebra. Após essas etapas, o material particulado resultante passa por processos de classificação de tamanho, com peneiras e ciclones, de forma a obter-se duas fases separadas: uma rica em fibras, e outra rica em resina. Após o processamento, os materiais estão prontos para serem usados em novos processos de produção de compósitos. A fase rica em resíduos de resina normalmente é direcionada para uso como carga, associada com outros aditivos, de forma a regular propriedades físicas e mecânicas no novo compósito. A fase rica em resíduos de fibras é utilizada em alguns casos na substituição de parte do reforço, bem como carga junto a novas peças de material compósito [7]. No Brasil, a empresa Fibrav utiliza um processo similar, mas não separa as fases presentes. A empresa fabrica peças de médio e grande porte, a partir de fibra de vidro e resina poliéster, para uso em instalações hidráulicas e sanitárias. As peças que apresentam problemas de fabricação, bem como resíduos de produção, são triturados e o material reciclado na produção de novos compósitos, e como carga na fabricação de peças de concreto especiais [10].

Reciclagem Aplicada a Resíduos de Fibra de Carbono - Outra iniciativa para

reciclagem mecânica, voltada especificamente para o processamento de fibras de carbono e resíduos associados, é realizada pelo projeto Fibrecycle. A Fibrecycle é uma iniciativa de um grupo de entidades inglesas, industriais e acadêmicas, que reuniram-se em uma associação para pesquisar processos de reciclagem de materiais compósitos. O foco principal é a reciclagem primária de fibras curtas e sobras de tecidos e mantas de fibra de carbono. O material é processado de duas formas: conversão das fibras curtas em fibras longas por fiação, e posterior produção de novos compósitos por pultrusão; ou conversão das fibras curtas em tecidos ou mantas por prensagem, para a fabricação de novos compósitos por laminação [11].

Reciclagem via Pirólise - Os estudos realizados pela Escola de Engenharia de Bilbao concentraram-se no tratamento de resíduos de material compósito produzido a partir de fibra de vidro e resinas poliéster. A faixa de temperatura adotada para a realização dos testes foi de 300 a 700°C, não sendo obtidos resultados satisfatórios para temperaturas inferiores a 400°C. A fração gasosa obtida contém, sobretudo CO₂, CO, e menos de 10% de gases a base de hidrocarbonetos com baixo poder calorífico. A fração líquida obtida contém uma mistura complexa de compostos orgânicos contendo cerca de 66% de compostos aromáticos, e cerca de 25% de compostos oxigenados, como cetonas, ácidos carboxílicos, com poder calorífico similar ao do óleo combustível. Por fim, a fração sólida é composta em sua maior parte pela fibra de vidro e cargas inorgânicas residuais, e uma pequena fração de material não degradado [12]. Outros estudos realizados pela Universidade de Leeds buscaram uma abordagem mais ampla. Foram testados compósitos a base de resina poliéster, vinil-éster, epóxi, e fenólica. A faixa de temperatura adotada nos testes foi de 350 a 800°C, sendo que em 450°C toda a resina poliéster foi degradada, e na faixa de 500 a 550°C todas as demais resinas estudadas foram degradadas. As diferentes frações sólidas obtidas para cada tipo de compósito devem-se principalmente ao conteúdo de fibras e cargas inorgânicas. Com relação às frações líquida e gasosa, os produtos obtidos foram similares aos obtidos pelo estudo da Escola de Engenharia de Bilbao, com algumas diferenças quanto à capacidade calorífica e composição das frações líquidas. Em ambas pesquisas apresentadas é possível obter-se as cargas inorgânicas e fibras de vidro e carbono para uso em outros processos, conforme o caso. Cabe ressaltar apenas que as fibras resultantes, de modo geral, sofrem perdas em suas propriedades mecânicas

na ordem de 50%, sendo necessário criterioso estudo para a sua aplicação em novos compósitos [13].

Reciclagem via Pirólise com Catalisadores / Vácuo - A empresa americana Adherent Technologies Inc. (ATI) desenvolveu processo para a reciclagem de materiais compósitos a base de fibra de carbono e resina epóxi utilizando-se de um reator com capacidade para pirólise catalítica e pirólise a vácuo, ou quaisquer combinação de ambos os processos [14]. A pirólise catalítica ocorre a baixas temperaturas (200°C) na presença de um catalisador específico, permitindo a decomposição da resina epóxi presente em hidrocarbonetos líquidos e gasosos de baixo peso molecular. A fibra de carbono é recuperada praticamente sem sofrer degradação em suas propriedades mecânicas, com boa interface para a produção de novos compósitos. A pirólise a vácuo é utilizada em temperaturas na ordem de 500°C, e permite recuperar resina e fibras de carbono. Em comparação com o processo de pirólise catalítica, as fibras de carbono recicladas obtidas por este processo ainda permanecem com um pouco de resíduo em sua superfície. De forma a retirar este resíduo superficial, a ATI combina ambos os processos, para se obter um material reciclado de melhor qualidade. Resumidamente, a primeira parte do seu processo consiste em remover a maior parte da resina e alguns contaminantes. A resina restante é então eliminada por tratamentos térmicos complementares para a produção de fibra de pureza de 99% com uma perda de apenas 5% em suas propriedades mecânicas [15,16].

Reciclagem com Separação de Fibras de Reforço - No processo pesquisado pela Universidade de Nottingham (Inglaterra), e pela Universidade de Hamburgo (Alemanha), a energia liberada da queima de resinas termofixas é usada como fonte de calor para a separação das fibras, possibilitando reciclagem de energia pela combustão da resina, e de parte do material compósito pela reciclagem das fibras de reforço. Os resíduos de compósito são primeiramente cortados e quebrados em partes com até 25mm de comprimento, antes de serem alimentados em um reator com leito fluidizado. O reator é operado com um leito em areia, e é pré-aquecido com ar para facilitar o início do processo. Para resíduos com resinas poliéster, o reator é aquecido a 450°C, sendo aquecido até 550°C para resíduos com resinas epóxi [7]. As fibras obtidas são limpas, possuem um comprimento de 6 a 10mm, e sofrem perdas com relação a suas propriedades originais. Para o caso de fibras de

vidro, é observada uma redução em 50% na resistência a tração, enquanto para fibras de carbono a perda é um pouco menor, com perda de 20% em tenacidade. As pesquisas realizadas pela Universidade de Nottingham permitiram a obtenção de fibras de melhor qualidade. Fibras com comprimento médio até 10mm mantiveram cerca de 75% de sua resistência à tração, enquanto o módulo de Young permaneceu inalterado quando comparado com fibras originais. O uso do processo de reciclagem térmica para a obtenção permite o fornecimento de fibras que podem ser usadas em processos de laminação manual [13].

Reciclagem para Uso em Fabricação de Cimento - Na área de reciclagem térmica, a reunião das empresas Fiberline (Dinamarca), Zayons (Alemanha) e Holcim (Alemanha) gerou o Compocycle, um processo de reciclagem de material compósito a base de fibra de vidro em fábricas de cimento para uso de material compósito como combustível e matéria-prima. A empresa Fiberline, fabricante de pás eólicas para aerogeradores, recebe as pás eólicas usadas, bem como outras partes de sistemas aerogeradores compostas de fibra de vidro, fibra de carbono, e resina poliéster, e providencia o corte e quebra em partes menores, para facilitar o transporte até as instalações da Zayons. Resíduos de processo de fabricação, como restos de fibras e resinas, peças defeituosas, também são encaminhados nesta etapa. Na Zayons, o material recebido é triturado e moído. Após a redução de tamanho das peças recebidas, é realizado o ajuste de carga térmica do material, de forma que a capacidade calorífica da carga de reciclado esteja adequada para uso em fornos para fabricação de cimento. O material é então encaminhado para a Holcim, onde será alimento em fornos rotativos para a produção de cimento. Dessa forma a resina termofixa presente é usada como parte do combustível para operação do forno. As frações inorgânicas, como a fibra de vidro triturada e outras cargas inorgânicas, são usadas na substituição de óxido de silício e outras matérias-primas consumidas na fabricação de cimento [18].

CONCLUSÃO

O conhecimento das propriedades físicas, químicas e térmicas dos materiais envolvidos é apenas a parte final de uma equação que deve ser corretamente estudada. Questões iniciais associadas à forma de destinação mais econômica *versus* mais adequada entram em choque diretamente com aspectos referentes ao ciclo de vida de uso de materiais compósitos estruturais, e a

viabilidade econômica para a realização de processos de reciclagem, com posterior aplicação do produto reciclado em novos processos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brandup, Johannes; Recycling and Recovery of Plastics. Hanser Verlag, 1996;
2. Goodship, Vannessa; Introduction to Plastics Recycling. Smiters Rapra, Grã-Bretanha, 2007;
3. Callister Jr., W. D.; Fund. of Mat. Sci. and Engineering. J.W. Sons, EUA, 2001;
4. Odian, G. G. Principles of Polymerization. 3rd. Ed. John Wiley. EUA, 1991;
5. Manrich, Sati. Identificação de Polímeros: Uma Ferramenta para a Reciclagem. EDUFSCAR, São Carlos, 1997;
6. Governo Federal. Lei nº12.305 – Brasil. 02AGO2010;
7. Yang, Y. et al. Recycling of Composite Materials. Chem. Eng. Proc. Vol. 51, 53–68, 2012;
8. _____. Sistema Devolva. <http://www.devolva.com.br/> Consulta 14AGO2016;
9. _____. Law and Regulations – U.S. E.P.A. <http://www.epa.gov/lawsregs>. Consulta em 14AGO2016;
10. _____. Reciclagem de Resíduos de Fibras de Vidro – FIBRAV. <http://www.fibrav.com.br> Consulta em 14AGO2016;
11. _____. Fibrecycle Publications – Poster May 2011. <http://www.fibrecycleproject.org.uk/> Consulta em 11NOV2012;
12. Torres A., et al. Recycling by pyrolysis of thermoset composites: characteristics of the liq. and gas. fuels obtained. Fuel, vol nº79, 897–902, 2009;
13. Pickering, Steve J. Recycling technologies for thermoset composite materials—current status. Composites: Part A, vol nº37, 1206–1215, 2006;
14. Gosau, J. M. et al. Modular Recycling Systems for Isolated Waste Producers. Proceedings SAMPE 2010 Symposium and Exhibition, 2010;
15. Kiran E., Brennecke, J. F. Supercritical Fluid Engineering Science: Fundamentals and Applications, Oxford Science Publications, 2001.
16. Morin, C. et al. Near and supercritical solvolysis of carbon fibre reinforced polymers (CFRPs) for recycling carbon fibers as a valuable resource: State of the art. Journal of Supercritical Fluids, vol nº 66, 232–240, 2012;
17. Dannenhauer, F. et al., Patente Industrial nº 6537341. Process for Recycling Composite Materials, EUA, 2003;
18. _____. Fiberline Composites. <http://fiberline.com/news/miljoe/breakthrough-recycling-fibreglass-now-reality>. Consultado em 14AGO2016;

STUDY ABOUT TREATMENT OF RESIDUES OF STRUCTURAL COMPOSITES PRODUCED WITH GLASS/CARBON FIBER - A REVIEW

The aim of this work is to present information about different aspects with the treatment of structural composites materials in Brazil and other countries. In the beginning, some topics explaining about structural composites and the main parts of them will be showed, and then, the viability of recycling of composites, and legal aspects will be presented. The study of process in use commercially was choosing how methodology of this article, considering the capability of transforms the residues in new products effectively. The more promising process in laboratory scale also was studied. Considering the principals results, it was obtained a list of process more efficient employed in a international level, showing the methods who made the integral use of residue, recycling completely the original composite.

Keywords: recycling, composites, glass fiber, carbon fiber