

BLENDAS PC/PMMA COMO ALTERNATIVA PARA RECICLAGEM DE ÓCULOS APREENDIDOS PELA RECEITA FEDERAL DO BRASIL

Lúcia Torres Vidales^{1*}, Wilson Kindlein Júnior¹, Luis Henrique Alves Cândido², Renan Demori³, Raquel S. Mauler³

¹Laboratório de Design e Seleção de Materiais – LdSM/EE/Demat/UFRGS – RS (luciatvidales@gmail.com)

²Departamento de Design e Expressão Gráfica – DEG/FA/UFRGS - LdSM/EE/Demat/UFRGS – RS

³Instituto de Química – IQ/UFRGS – RS

Resumo– Devido às crescentes exigências da sociedade e das legislações, é imprescindível a tomada de providências para a preservação do meio ambiente. A reciclagem é uma alternativa para a ampliação do ciclo de vida dos materiais, reduzindo também a demanda por matérias-primas virgens. No caso específico deste estudo, óculos apreendidos pela Receita Federal, há ainda a necessidade de completa descaracterização dos produtos, o que gera resíduos de significativo volume. Esses óculos normalmente apresentam lentes de polimetilmetacrilato (PMMA) e armações de policarbonato (PC). Uma possibilidade para a reciclagem desses materiais, viabilizando a sua segregação mecanizada, é a produção de blendas PC/PMMA. Assim, este trabalho foi dedicado à verificação da miscibilidade dessas blendas, com diversas proporções mássicas, por calorimetria diferencial exploratória (DSC). As composições 90PC/10PMMA e 80PC/20PMMA mostraram-se miscíveis, sendo possível iniciar o seu aproveitamento como material alternativo para reciclagem.

Palavras-chave: *reciclagem, óculos apreendidos, blenda PC/PMMA, DSC, base de dados*

Introdução

Um dos fatores mais impactantes para o meio ambiente é o consumo desenfreado. Com o excessivo consumo, de forma cíclica, é motivada também a demanda por matérias-primas e, conseqüentemente, por recursos naturais. Torna-se importante, portanto, a ampliação do ciclo de vida dos materiais/produtos e, então, a minimização dos impactos ambientais desde a extração de recursos, passando pela fabricação, distribuição, uso, reuso, reciclagem e descarte final. Uma das alternativas para esse prolongamento é a reciclagem.

No caso dos polímeros, a média mundial anual de reciclagem corresponde a cerca de somente 5% da produção, ou seja, somente 14 milhões das 280 milhões de toneladas produzidas em 2011, por exemplo [1]. É perceptível, assim, que há muito ainda para se evoluir neste campo. Uma possibilidade para a reciclagem de materiais poliméricos é a produção de blendas. Blendas são materiais resultantes de misturas de dois ou mais polímeros que têm como objetivo reunir as qualidades de cada polímero em um único material, proporcionando vantagens na razão custo/benefício, se comparado à síntese de novos polímeros [2, 3, 4].

Um dos produtos nos quais os polímeros têm sido amplamente empregados nos últimos anos são os óculos [5]. No Brasil, por exemplo, nos últimos 7 anos, foram apreendidos cerca de 60 milhões de óculos falsificados [6]. Se considerarmos a média mássica por óculos, dentre aqueles analisados por Vidales [7], que foi de 28g, essa quantidade apreendida acarreta em aproximadamente 1680 toneladas de resíduos, já que a sua destruição é determinada pela legislação [8]. Além disso, há aqueles óculos adquiridos no mercado legal que, em 2006, no país, somaram 80 milhões de unidades, por exemplo. É notável, assim, que os óculos destruídos, bem como aqueles que são descartados pelos usuários em função do desgaste e da obsolescência promovida pela moda, constituem um resíduo de volume considerável para o qual ainda não há um aproveitamento adequado por conta, principalmente, da escassez ou da relevância de estudos a respeito.

Os óculos apreendidos, em sua maioria, são de origem chinesa e chegam ao mercado, geralmente, por contrabando [5]. A preocupação com a comercialização destes produtos reside nos aspectos tributários, legais e de saúde. No entanto, ainda é incipiente a preocupação com o resíduo resultante da destruição dos óculos, que é determinada pelos órgãos de fiscalização. Essa importância, além de estar relacionada com a degradação do meio ambiente propriamente dita, tem se tornado relevante diante das crescentes exigências de legislação ambiental – no caso do Brasil, com a implementação da Política Nacional de Resíduos Sólidos [9], que determina as responsabilidades pelo gerenciamento de resíduos em diferentes níveis, como o governamental e o empresarial.

12° Congresso Brasileiro de Polímeros (12°CBPol)

No lote analisado por Vidales [7], constituído por dez modelos de óculos, todos tinham lentes de polimetilmetacrilato (PMMA), e, dentre aqueles cuja armação era polimérica também (sete modelos), todas eram de PC (policarbonato). Um desses óculos era inspirado no modelo Wayfarer da marca Ray-Ban[®], citado como o mais vendido no mundo e um dos ícones mais persistentes do século XX. Desde a sua criação, em 1952, esse modelo teve seus altos e baixos de popularidade, foi redesenhado e atualmente está muito em voga [10-12]. Portanto, além de movimentar um intenso mercado de réplicas em torno deste modelo, há a tendência de que seja um dos óculos mais descartados também. Por esse motivo, 360 unidades de um lote de duas mil réplicas desse modelo, idêntico ao analisado por Vidales [7], foram a base da pesquisa deste trabalho. A identificação destes materiais foi atestada, no presente estudo, por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), confirmando que a armação é de PC e as lentes, de PMMA.

As blendas PC/PMMA têm recebido considerável interesse acadêmico e industrial, pois boas propriedades mecânicas são observadas e, em geral, não há necessidade de agregar um agente compatibilizante [13, 15, 16]. Em geral, as blendas PC/PMMA apresentam como vantagens: alta resistência ao impacto, excelente fluidez e temperatura de processamento inferior ao PC e à blenda PC/terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno. Como desvantagens, apresentam: opacidade e higróscopia [17].

Algumas das aplicações para as quais essas blendas já encontram utilidade são: membrana para separação de gás, substrato para discos óticos de armazenamento compactos (CD's e DVD's), caixas, gabinetes para alarme, paredes finas para a construção civil, obturador ativador para cartucho de toner e lentes para diodos emissores de luz (LED's) [17-19, 20, 21]. No entanto, apesar dessas blendas receberem considerável interesse há cerca de 25 anos, até o momento da presente pesquisa não foram encontrados registros de estudos que as tratem como alternativa de reciclagem.

Blendas poliméricas podem ser classificadas como miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis termodinamicamente. Se a blenda é miscível, apresenta uma única temperatura de transição vítrea (T_g); do contrário, sendo parcial ou totalmente imiscível, pode apresentar diversas transições vítreas, dependentes dos polímeros presentes na mistura. Essas transições podem ser detectadas, entre outras técnicas, por calorimetria diferencial exploratória (DSC), a qual foi utilizada para o estudo, em função da sua versatilidade, rapidez e baixo custo, quando comparada às demais [22].

Foram analisadas blendas de PC/PMMA virgens e provenientes dos óculos apreendidos. Deste modo, foi possível avaliar quais são as composições que resultam em blendas miscíveis.

Parte Experimental

Materiais

Os seguintes materiais foram empregados na pesquisa:

- * PC virgem da marca Samsung[®] Infino SC-1220UR;
- * PMMA virgem da marca Acrigel[®] ECL100 e
- * óculos falsificados provenientes de apreensão pela Receita Federal do Brasil.

Métodos

Primeiramente, como mencionado, para confirmar as análises realizadas por Vidales [7], os materiais dos óculos foram identificados por FTIR, da marca Perkin Elmer[®], modelo Spectrum 100, com resolução de 4cm^{-1} , realizando 16 varreduras por amostra, entre 4000 e 650cm^{-1} .

Antes de proceder à mistura dos polímeros, os óculos foram desmontados com o auxílio de ferramentas manuais (mini chave de fenda, formão e soprador térmico). As armações e as lentes foram, então, trituradas em um moinho de facas rotativas da marca SEIBT[®], modelo MGAS 27180.

Antes do processo de injeção, esses materiais, bem como pellets de PC e de PMMA virgens (na produção de blendas-padrão e no primeiro ciclo de processamento das blendas miscíveis), foram secos em estufa. As condições para esse procedimento foram: 120°C por 4h, para o PC, e 100°C por 8h, para o PMMA, conforme é descrito na literatura [23, 24]. Em seguida, foi executada a composição de blendas-padrão por dosagem mássica, em balança analítica, dos polímeros virgens em pellets e dos provenientes de óculos após moagem. As proporções mássicas testadas por DSC, quanto a sua miscibilidade, foram: 100 PC, 90PC/10PMMA, 80PC/20PMMA, 70PC/30PMMA, 60PC/40PMMA, 50PC/50PMMA, 40PC/60PMMA, 30PC/70PMMA, 20PC/80PMMA, 10PC/90PMMA e 100PMMA.

O processo de produção de blendas poliméricas envolve essencialmente a sua preparação (mistura) e a moldagem ou conformação; ambas as etapas têm influência nas propriedades finais do material [3]. O grau de homogeneidade atingido depende da natureza dos polímeros a serem misturados e do método empregado. Os processos de mistura

podem ser em solução, por polimerização, por adição de componente reativo ou por ação mecânica. Este é o processo mais empregado na indústria, em função dos custos e da possibilidade de produção em grande escala. Por esse motivo, este foi o método adotado na pesquisa. Ele foi executado por moldagem por injeção, unindo mistura e moldagem. A moldagem dos corpos de prova foi realizada em equipamento da marca Battenfeld®, modelo PLUS 350. Considerando as condições de recomendadas pelos fabricantes para o PC e para o PMMA [23, 24], a temperatura e a pressão de injeção foram, respectivamente, 290°C e 50bar. Foram produzidos, assim, os corpos de prova que passaram para a análise via DSC.

No caso da presente pesquisa, a análise por DSC foi viável, pois a diferença entre as T_g 's do PC (150°C) e do PMMA (105°C) é superior a 20°C e, além disso, estes polímeros são amorfos. O equipamento utilizado é da marca Perkin Elmer®, modelo DSC 6000. O programa de temperatura adotado foi o seguinte: isoterma de 50°C por 1min; aquecimento de 50°C até 200°C a uma taxa de 15°C/min; isoterma 200°C por 1min; resfriamento de 200°C até 50°C a uma taxa de 15°C/min e repetição do programa por uma vez. Como as tensões acumuladas pelo histórico térmico da amostra tendem a interferir na análise, com o seu aquecimento, essas tensões são amenizadas. Deste modo, com dois ciclos de aquecimento elimina-se esse histórico térmico, tendo sido utilizados, então, apenas os termogramas correspondentes ao segundo ciclo.

Resultados e Discussão

Os materiais dos óculos foram analisados por FTIR. Os resultados indicam que as armações (hastes e aros) são de PC, e as lentes, de PMMA. Ademais, superficialmente, essas peças são cobertas por uma película, possivelmente oriunda de pintura e/ou outros tratamentos (como anti-ultravioleta, anti-risco, por exemplo) pertinentes aos quais foram submetidas durante a fabricação. A análise de FTIR indicou a possibilidade desta película ser de poliuretano, no caso das armações, e de dextrano, no caso das lentes. Os materiais dessas coberturas podem ter sido um fator de influência nos termogramas gerados por DSC. No entanto, não há estudos na literatura que mostram este comportamento.

Até a presente pesquisa, foram desmontados 360 óculos. Durante esse processo, tornaram-se evidentes as dificuldades ocasionadas pela presença dos materiais metálicos, muitas vezes firmemente encaixados ou, até mesmo, insertados nas peças. Os corpos de prova injetados com o material virgem e os com o material moído dos óculos foram analisados em duplicata por DSC, gerando, respectivamente, os termogramas (curvas médias) apresentados na Fig. 1(a e b).

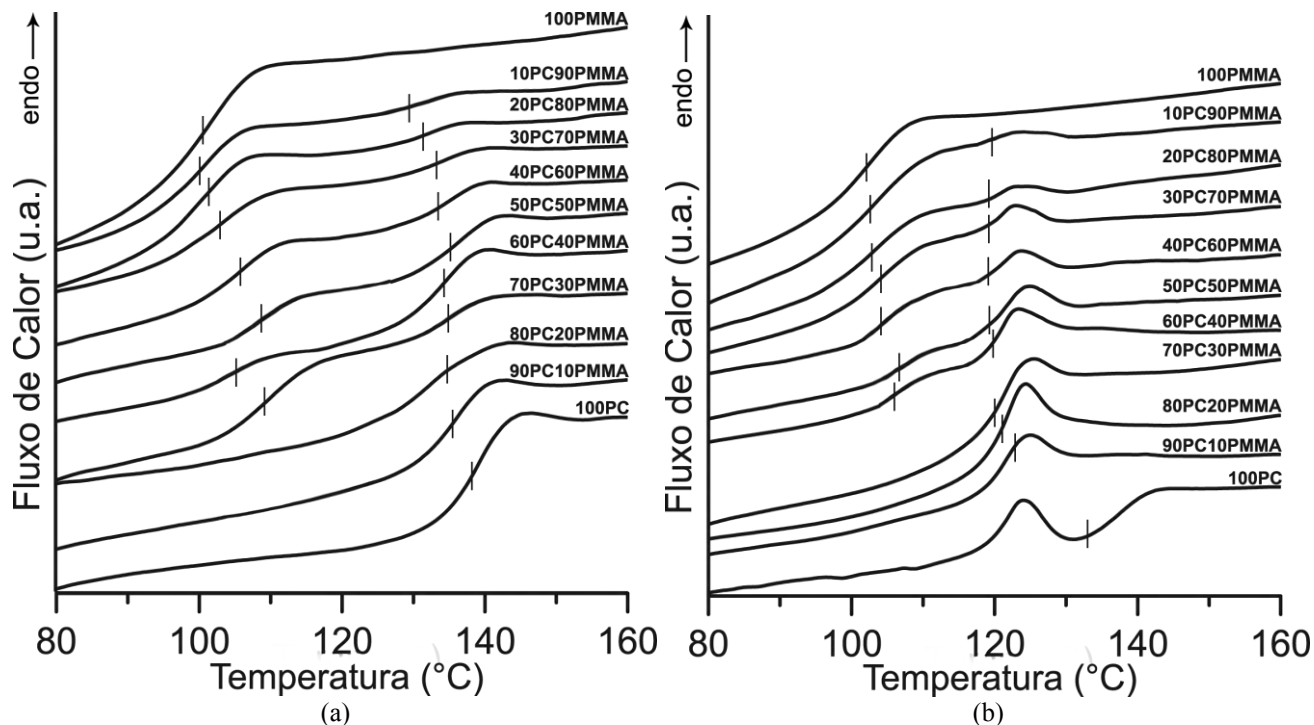


Figura 1 – Termogramas de DSC para as blendas PC/PMMA. (a) para os polímeros virgens e (b) provenientes das blendas utilizando os materiais dos óculos. As T_g 's estão assinaladas por |.

Os termogramas indicam, tanto para o material virgem quanto para o material dos óculos, que as composições mássicas que geram blendas miscíveis são 90PC/10PMMA e 80PC/20PMMA, pois apresentaram uma única T_g (material virgem: 135°C e 134°C; material dos óculos: 123°C e 120°C, em ambos os casos, respectivamente). A blenda 70PC/30PMMA

12° Congresso Brasileiro de Polímeros (12°CBPol)

de material virgem é imiscível (apresentou duas T_g 's: 109°C e 134°C); no entanto, a dos óculos pode ser considerada miscível ($T_g=120^\circ\text{C}$). As demais misturas podem ser consideradas imiscíveis para os dois tipos de materiais, pois apresentaram duas T_g 's. A miscibilidade entre 80PC/20PMMA e 70PC/30PMMA pode representar uma vantagem para a reciclagem dos óculos, facilitando a segregação mecanizada dos materiais, já que a proporção mássica de PC e de PMMA, em relação ao total de material polimérico nos óculos, é de 72% e de 28%, respectivamente.

Conclusão

A possibilidade de se produzir blendas PC/PMMA miscíveis pode representar uma alternativa para a reciclagem dos resíduos de óculos, especialmente os apreendidos e que a segregação dos polímeros e metais constituintes poderá ser executada de forma totalmente mecanizada. As blendas miscíveis, tanto de material virgem quanto dos óculos, são 90PC/10PMMA e 80PC/20PMMA. Essas são as composições mássicas para dar início a processos de reciclagem.

Agradecimentos

À CAPES, ao CNPq e ao Laboratório de Design e Seleção de Materiais, ao Laboratório de Polímeros Avançados e ao Laboratório de Tecnologia e Processos em Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Referências

1. *Green Student U.* Plastic, 2007 [acesso em 22 nov. 2012]. Disponível em: <http://www.greenstudentu.com>.
2. A. C. Quental; F. P. de Carvalho; E. dos S. Tada; M. I. Felisberti *Química Nova*, 2003, 33(2), 438-446.
3. E. N. Ito; L. A. Pessan; E. Hage Jr.; J. A. Covas *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2004, 14(2), 83-92.
4. M. J. Folkes; P.S. Hope (Eds.) *Polymer blends and alloys*, Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1993.
5. J. P. Sant'anna *Revista Plástico Moderno*, 2008, 400.
6. Correio do Estado, *Apreensão de óculos ilegais chega a 60,9 mi.* Campo Grande, 19 abr. 2013.
7. L. T. Vidales. Trabalho de Conclusão de Curso – Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
8. Receita Federal do Brasil, Portaria RFB nº 3010, de 29 de junho de 2011. *RFB nº 3010/2011*. Brasília, 2002.
9. Brasil, Lei nº 12305, de 02 de agosto de 2010. *Política nacional de resíduos sólidos*. Brasília, 2010.
10. R. F. E. Stegeman, U.S. Patent 169995, 1953.
11. G. Derrick. *The Monday Age*, 2 out. 1993.
12. J. Hirshlag, *Women's Wear Daily*, 13 nov. 2006.
13. M. A. Drzewinski, U.S. Patent US5280070, 1993.
14. R. Bonzanini; D.T. Dias; E.M. Giroto; E.C. Muniz; M.L. Baesso; J.M.A. Caiut; Y. Messaddeq; S.J.L. Ribeiro; A.C. Bento; A.F. Rubira *Journal of Luminescence*, 2006, 117(1), 61-67.
15. M. Wei; A. E. Tonelli *Macromolecules*, 2001, 34(12), 4061-4065.
16. L. M. Robeson *Polymer blends: a comprehensive review*. Hanser Verlag, Munique, 2007.
17. RTP Co, *Polycarbonate/acrylic alloy (PC/PMMA)*, 2011 [acesso em: 22 nov. 2012]. Disponível em: <http://www.rtpcompany.com>
18. C. F. Liu; H. Itoi. European Patent EP0694581A2, 1996.
19. A. K. Singh; R. K. Mishra; R. Prakash; P. Maiti; Akhilesh Kumar Singh; D. Pandey *Chemical Physics Letters*, 2010, 486(1-3), 32-36.
20. Y. Dwivedi; A.K. Singh; Rajiv Prakash; S.B. Rai *Journal of Luminescence*, 2011, 131(12). 2451-2456.
21. W. Hoang, Master Dissertation, National Taiwan University of Science and Technology, 2012.
22. S. Krause in *Polymer-Polymer Compatibility in Polymer Blends*, D. R. Paul; S. Newman (Eds.); vol. 1. Academic Press, London, 1978.
23. The Materials Group, *Infino® SC-1220UR* [acesso em 13 ago. 2012]. Disponível em: <http://www.thematerialsgroup.com/>.
24. Activas Distribuição de Resinas Termoplásticas, *Acrigel® ECL 100* [acesso em 13 ago. 2012]. Disponível em: <http://www.activas.com.br>.