

UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Carim Miguel Toubia

ESTUDO SOBRE AS POSSIBILIDADES DE RECUPERAÇÃO DE RESÍDUOS
PROVENIENTES DA FABRICAÇÃO DE PÁS EÓLICAS.

SOROCABA

2011

Carim Miguel Toubia

ESTUDO SOBRE AS POSSIBILIDADES DE RECUPERAÇÃO DE RESÍDUOS
PROVENIENTES DA FABRICAÇÃO DE PÁS EÓLICAS.

Dissertação apresentada como requisito à obtenção
do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração
de Materiais Poliméricos, sob a orientação do professor
Dr. Sandro D. Mancini

Sorocaba

2011

Toubia, Carim Miguel.

Estudo sobre as possibilidades de recuperação de resíduos provenientes da fabricação de pás eólicas./ Carim Miguel Toubia, 2011 151 f.

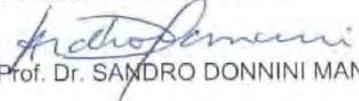
Orientador: Sandro Donnini Mancini

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2011

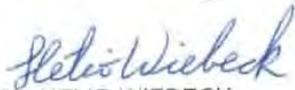
1. Pás eólicas. 2. Compósitos. 3. Reciclagem. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CARIM MIGUEL TOUBIA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 05 dias do mês de agosto do ano de 2011, às 14:00 horas, no(a) Auditório do Campus Experimental da UNESP / Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. SANDRO DONNINI MANCINI do(a) Campus Experimental da UNESP / Sorocaba, Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ do(a) Campus Experimental da UNESP / Sorocaba, Prof. Dr. HELIO WIEBECK do(a) Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais / Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de CARIM MIGUEL TOUBIA, intitulado "ESTUDO SOBRE AS POSSIBILIDADES DE RECUPERAÇÃO DE RESÍDUOS PROVENIENTES DA FABRICAÇÃO DE PÁS EÓLICAS". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. SANDRO DONNINI MANCINI


Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ


Prof. Dr. HELIO WIEBECK

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Samira e Simon, pela dedicação e amor com que criaram os filhos.

A Ariane, esposa, compahaneira e amiga. Obrigado pelo compreensão nos momentos mais dificies desse projeto!

Aos que contribuem para a preservação da vida do Planeta. Tenho certeza que as pequenas ações valem muito!

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.º Dr. Sandro Donnini Mancini pela paciência, pelas discussões dos resultados e ensinamentos.

A aluna de iniciação científica Patricia Carla Guerreiro pela dedicação e bom convívio durante os ensaios de pirólise

Aos funcionários do Laboratório de Qualidade da Tecsis – Tecnologia e Sistemas Avançados pelo ótimo trabalho realizado durante os ensaios mecânicos e ensaios térmicos (DSC).

A diretoria da Tecsis – Tecnologia e Sistemas Avançados pelo apoio e incentivo à realização de todo o projeto.

A Eduardo Murbach Júnior, funcionário da INA – Grupo Schaeffler pelos ensaios de Termogravimetria.

A Gilvan Junior da Silva, funcionário da INA – Grupo Schaeffler pelas discussões e imagens de microscopia eletrônica.

A Prof^a Dr. Maria Lucia Pereira Antunes pela viabilização do recobrimento das amostras de microscopia.

A Lilian Oliveira, aluna de Doutorado da UNESP – Sorocaba pelo ensaio de Espectroscopia do Infravermelho.

Ao amigo Luis Gustavo Teixeira pela ajuda na formatação da dissertação.

Ao meu irmão Vitor Miguel Toubia pela ajuda na revisão ortográfica e gramatical.

“Ceus e Terra não têm atributos e não estabelecem diferenças: Tratam miríades de criaturas como cachorros de palha”.

Lao Tse

RESUMO

O processo de fabricação das pás que equipam as modernas turbinas eólicas e o seu descarte no fim da vida útil podem ter impacto negativo sobre o meio ambiente. O presente trabalho busca soluções para reciclagem de resíduos de compósitos fibra de vidro/resina epóxi utilizados na fabricação das pás eólicas, tanto de porções sólidas geradas na fabricação (posteriormente convertidas em pó por furação) quanto do pó gerado no processo de acabamento das pás. A reciclagem química, através da pirólise à vácuo foi utilizada em escala laboratorial com o objetivo de reverter os resíduos em produtos químicos de interesse industrial e ainda recuperar a fibra para posterior utilização. Os experimentos mostraram que os resultados dependem da otimização das variáveis tempo e temperatura, tendo sido possível pirolisar e eliminar até 97% da matriz termofixa contida no compósito após 30 minutos de reação a 310°C utilizando-se óleo de babaçu como líquido de pirólise. Outra possibilidade estudada foi a incorporação de resíduos de compósitos em resina epóxi. Os resultados mostram em princípio que há uma queda de até 30% na resistência à tração da matriz quando os resíduos são incorporados, embora o módulo de elasticidade tenha aumentado em 25% com a incorporação de 10% de resíduos de compósitos. Os resíduos também foram testados com relação a seu potencial calorífico, obtendo-se valores médios entre 9,9 e 18,6 KJ/kg, o que faz com que empreendimentos baseados na queima destes possam ser considerados arriscados, mas viáveis, para a geração de energia. De forma geral, o estudo consegue demonstrar a existência de soluções tecnicamente viáveis para a problemática dos resíduos da indústria de pás eólicas.

Palavras Chave: Pás Eólicas, compósitos, reciclagem química, reciclagem térmica, incorporação de resíduos, reciclagem energética

ABSTRACT

The manufacturing process of the blades that power the modern wind turbines and their disposal at the end of life may have negative impact on the environment. This work is aimed to solutions for recycling waste composite fiberglass / epoxy resin used in the manufacture of wind blades, both generated in the manufacture solid parts (later converted into powder by drilling) and the dust generated in the finishing process of the blades. Chemical recycling through the vacuum pyrolysis has been used in laboratory scale in order to reverse the waste in other industrial chemicals and recover the fiber for subsequent use. Experimental tests showed that the results depend on the optimization of the variables time and temperature, it was possible pyrolysis and eliminate up to 97% thermoset matrix contained in the composite after 30 min of reaction at 310°C using babassu oil as pyrolysis liquid. Another possibility studied was to incorporate residues of epoxy composites. The results show that in principle there is a drop of up to 30% in tensile strength of the matrix when the waste is incorporated, although the modulus has increased by 25% with the addition of 10% waste composites. The residues were also tested in relation to their potential heat, resulting in average values between 9.9 and 18.6 kJ / kg, which means that enterprises based in the burning of these can be considered risky, but feasible, for the generation energy. Overall, the study has demonstrated the existence of technically feasible solutions to the problem of residues in wind blade industry.

Keywords: Wind blade, composites, chemical recycling, thermal recycling, waste incorporation, energy recovery

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANEEL - Agencia Nacional de Energia Elétrica

AWEA - American Wind Energy Association

BMC - Bulk Moulding Compound

BPA - Bisphenol A

BWEA - British Wind Energy Association

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DMC - Dough Moulding Compound

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG - Termogravimetria Diferencial

EPDM - Etileno-propileno dieno monômero

EVA – Etil Vinil Acetato

GRP - Glass Reinforced Plastic

GWEC - Global Wind Energy Council

PA - Poliamida

PE - Polietileno

PVC - Policloreto de Vinila

SMC - Sheet Moulding Compound

T1 - Temperatura da base do reator

T2 - Temperatura da parede do reator

T_g - Temperatura de Transição Vítrea

TG - Termogravimetria

WWINDEA - World Wind Energy Association

XLPE - Polietileno com ligação cruzada

ε - Deformação

σ - Tensão de Tração

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Investimento do setor de energia eólica de 2004-2009 (GWEC, 2009).....	23
Figura 2	- Esquema de uma turbina eólica (ANEEL, 2003).....	24
Figura 3	- Química do Epóxi (Cortesia de Hexion Co.).....	27
Figura 4	- Material utilizado sendo furado.....	46
Figura 5	- Material com furos paralelos (0°) e perpendiculares (90°) ao eixo.	47
Figura 6	- Processo de Lixamento e acabamento superficial.	48
Figura 7	- Planejamento dos Ensaios.....	51
Figura 8	- Sistema de pirólise utilizado.....	58
Figura 9	- Esquema do termopar utilizado.....	61
Figura 10	- Esquema genérico do ciclo de pirólise	62
Figura 11	- Esquema de um ensaio de tração.	65
Figura 12	- Gráfico tensão versus deformação típico com parâmetros importantes.	66
Figura 13	- Esquema do ensaio de flexão.....	67
Figura 14	- Esquema de funcionamento do espectrômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (fonte: http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm).....	71
Figura 15	- Resultado da análise granulométrica	79
Figura 16	- Curva de DSC da amostra 1 na direção 0°.....	80
Figura 17	- Curva de DSC da amostra 2 na direção 0°.....	81
Figura 18	- Curva de DSC da amostra 1 na direção 90°.....	81
Figura 19	- Curva de DSC da amostra 2 na direção 90°0.....	82
Figura 20	- Curva de DSC da 1ª amostra – pó de lixamento.....	82
Figura 21	- Curva de DSC da 2ª amostra – pó de lixamento.....	83
Figura 22	- Curva de TG para a amostra de 0° (verde) e 90° (vermelho)	86
Figura 23	- Curva de TG para a amostra da 1ª amostra do pó de lixamento	86
Figura 24	- Curva de TG para a 2ª amostra do pó de lixamento	87
Figura 25	- Curva de TG para as amostras de pó de batoque e pó de lixamento	87
Figura 26	- Curva de TG e DTG do óleo de babaçu.....	91
Figura 27	- Condições de pirólise para o ensaio nº18.....	94
Figura 28	- Condições de pirólise para o ensaio nº21	95
Figura 29	- Condições de pirólise para o ensaio nº22	95
Figura 30	- Correlação entre temperatura e teor de fibra (%)	97
Figura 31	- Linha de tendência para o teor de fibra médio.....	98
Figura 32	- Correlação entre tempo, temperatura e teor de fibra (%)	99

Figura 33	– Correlação entre temperatura e teor de fibra (%) para ensaios com óleo de babaçu	101
Figura 34	– Correlação entre temperatura e teor de fibra (%) para ensaios com óleo de babaçu	101
Figura 35	– Média e Desvio Padrão para ensaios com óleo.....	102
Figura 36	– Amostras pós-pirólise em diferentes estágios	103
Figura 37	– Resultado do ensaio de tração para a resina epóxi pura	104
Figura 38	– Resultado do ensaio de tração para a resina epóxi com 10% de resíduos de batoque a 0°	105
Figura 39	– Resultado do ensaio de tração para a resina epóxi com 10% de resíduos de pó de lixamento	106
Figura 40	– Resultado do ensaio de tração para a resina epóxi com 10% de fibra pós-queima	107
Figura 41	– Comparativo de resistência à tração.....	108
Figura 42	– Comparativo do Módulo de Elasticidade	108
Figura 43	– Resultado do ensaio de flexão para a resina epóxi com 10% de pó de batoque.....	110
Figura 44	– Resultado do ensaio de flexão para a resina epóxi com 10% de pó de lixamento	111
Figura 45	– Resultado do ensaio de flexão para a resina epóxi com 10% de fibras pós-queima ...	112
Figura 46	– Comparativo da Resistência à Flexão	113
Figura 47	– Comparativo do Módulo em Flexão	114
Figura 48	– Comparativo do ensaio de dureza Shore D.....	115
Figura 49	– Comparativo entre o PCS dos materiais.....	116
Figura 50	– Análise da região da fratura do corpo de prova produzido com resina epóxi e 10% de pó de batoque	118
Figura 51	– Detalhe da região da fratura do corpo de prova produzido com resina epóxi e 10% de pó de batoque	118
Figura 52	– Detalhe de uma trinca no corpo de prova produzido com resina epóxi e 10% de pó de batoque	119
Figura 53	- Imagem de resíduo de pó de batoque.....	119
Figura 54	– Análise de EDS na região da fibra de amostra produzida com resina epóxi e 10% de pó de batoque.	121
Figura 55	– Análise de EDS na região da resina epóxi de amostra produzida com resina epóxi e 10% de pó de batoque	121
Figura 56	– Imagem da região de fratura corpo de prova produzido com resina epóxi e 10% de pó de lixamento.....	122
Figura 57	– Detalha da região de fratura de corpo de prova produzido com resina epóxi e 10% de pó de lixamento	123
Figura 58	– Amostra de pó de lixamento	123
Figura 59	– Análise de EDS da amostra do pó de lixamento.....	125

Figura 60	- Detalhe da região de fratura do corpo de prova produzido com resina epóxi e 10% de fibra pós-queima	125
Figura 61	- Característica rugosa da região de fratura de corpo de prova produzido com resina epóxi e 10% de da fibra pós-queima.....	126
Figura 62	- Detalhe da fibra incorporada em região de fratura de corpo de prova produzido com resina epóxi e 10% de fibra pós-queima.....	126
Figura 63	- Análise de EDS da amostra da fibra pós-queima	127
Figura 64	- Espectro natural no infravermelho para o óleo de babaçu: puro e após reação de pirólise	128
Figura 65	- Padrão do espectro IR do óleo de babaçu	129
Figura 66	- Condições de pirólise para o ensaio nº1	140
Figura 67	- Condições de pirólise para o ensaio nº2	140
Figura 68	- Condições de pirólise para o ensaio nº 3	141
Figura 69	- Condições de pirólise para o ensaio nº6	141
Figura 70	- Condições de pirólise para o ensaio nº7	142
Figura 71	- Condições de pirólise para o ensaio nº8	142
Figura 72	- Condições de pirólise para o ensaio nº9	143
Figura 73	- Condições de pirólise para o ensaio nº10	143
Figura 74	- Condições de pirólise para o ensaio nº11	144
Figura 75	- Condições de pirólise para o ensaio nº12	144
Figura 76	- Condições de pirólise para o ensaio nº13	145
Figura 77	- Condições de pirólise para o ensaio nº15	145
Figura 78	- Condições de pirólise para o ensaio nº16	146
Figura 79	- Condições de pirólise para o ensaio nº17	146
Figura 80	- Condições de pirólise para o ensaio nº19	147
Figura 81	- Condições de pirólise para o ensaio nº20	147
Figura 82	- Condições de pirólise para o ensaio nº23	148
Figura 83	- Condições de pirólise para o ensaio nº24	148
Figura 84	- Condições de pirólise para o ensaio nº25	149
Figura 85	- Condições de pirólise para o ensaio nº26	149
Figura 86	- Condições de pirólise para o ensaio nº 27	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Parâmetros que afetam o processo de pirólise de polímeros (adaptado de BUEKENS, 2006)	35
Tabela 2	– Série de peneiras utilizadas no ensaio de peneiramento.	54
Tabela 3	– Resultados de densidade (ρ) da amostra de resíduos de fibra/ resina a 0°	72
Tabela 4	– Resultados de densidade (ρ) da amostra de resíduos de fibra/ resina a 90°	73
Tabela 5	– Resultados de densidade (ρ) da amostra de resíduos de pó de lixamento	73
Tabela 6	– Resultados de massas dos cadinhos, amostras e do material a 0° em cada pesagem. .	75
Tabela 7	– Resultados de massas dos cadinhos, amostras e do material a 90° em cada pesagem.	75
Tabela 8	– Resultados relativos ao teor de fibra em ambas as amostras (0° e 90°).....	76
Tabela 9	– Resultados relativos ao teor de fibra para amostra de lixamento.....	78
Tabela 10	– Resultados relativos a temperatura de transição vítrea no ensaio de DSC.	84
Tabela 11	– Características de líquidos para a determinação do líquido de pirólise.	90
Tabela 12	– Resultados relativos à secagem da amostra.	93
Tabela 13	– Resumo das condições de pirólise e resultados obtidos.....	96
Tabela 14	– Relatório do ensaio de tração para a resina epóxi pura.	104
Tabela 15	– Relatório do ensaio de tração para a resina com 10% de resíduos de batoque a 0° ...	105
Tabela 16	– Relatório do ensaio de tração para a resina com 10% de resíduos de pó de lixamento	106
Tabela 17	– Relatório do ensaio de tração para a resina com 10% de fibra pós-queima	107
Tabela 18	- Relatório do ensaio de flexão para a resina epóxi com 10% de pó de batoque.....	110
Tabela 19	- Relatório do ensaio de flexão para a resina epóxi com 10% de pó de lixamento	111
Tabela 20	- Relatório do ensaio de flexão para a resina epóxi com 10% de fibras pós-queima	112
Tabela 21	– Resultado do ensaio de dureza para todos os materiais	114

SUMÁRIO

1)	INTRODUÇÃO	17
2)	OBJETIVOS	22
2.1	Objetivo Geral	22
2.2	Objetivos Específicos.....	22
3)	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1	Mercado Eólico.....	23
3.2	Materiais, Fabricação e Resíduos.....	25
3.3	Tipos de Reciclagem	28
3.3.1.	Reciclagem Energética	31
3.3.2.	Reciclagem Química via Pirólise.....	35
3.3.3.	Incorporação de resíduos (Reciclagem Mecânica).....	41
4)	METODOLOGIA.....	45
4.1	Materiais utilizados	45
4.1.1	Resíduos a partir de laminados de compósitos fibra de vidro/resina epóxi.....	45
4.1.2	Resíduos de Lixamento de processo de acabamento superficial de pás eólicas.	47
4.1.3	Resíduo de fibra pós-queima.....	48
4.1.4	Líquido de Pirólise	49
4.2	Resumo da parte experimental.....	50
4.3	Ensaio de Caracterização do material de partida.....	51
4.3.1	Determinação da Massa Específica das Amostras	52
4.3.2	Determinação do Teor de Fibra/ Resina	53
4.3.3	Análise Granulométrica.....	54
4.3.4	Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC.....	55
4.3.5	Análises Termogravimétricas	56
4.4	Pirólise – Materiais, Equipamento e Procedimentos.....	57
4.4.1	Secagem das Amostras.....	59
4.4.2	Testes de Pirólise.....	60
4.5	Incorporação de resíduos em matriz termofixo e preparo de corpos de prova para ensaios mecânicos.....	63
4.6	Ensaio mecânico – Tração	64
4.7	Ensaio mecânico – Flexão	66
4.8	Ensaio mecânico – Dureza	67
4.9	Poder calorífico superior (PCS).....	68

4.10	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	69
4.11	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	70
5)	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1	Caracterização do Material de Partida.....	72
5.1.1	Teor de Fibra/ Resina	74
5.1.2	Análise Granulométrica.....	78
5.1.3	Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC.....	80
5.1.4	Análises Termogravimétricas	85
5.2	Determinação do Líquido de Pirólise	89
5.3	Testes de Pirólise.....	92
5.4	Ensaio Mecânicos	103
5.5	Poder Calorífico Superior	116
5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	117
5.7	Espectroscopia do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	128
6)	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	130
7)	CONCLUSÕES.....	131
8)	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
	APÊNDICE A – GRÁFICOS DAS CONDIÇÕES DE PIRÓLISE.....	140

1) INTRODUÇÃO

Apesar da inovação em ciência e tecnologia e do aumento da eficiência de processos produtivos, cada vez mais são buscadas soluções para diminuir a quantidade de resíduos industriais.

Com a atual demanda por energias limpas devido às conseqüências do aquecimento global e da poluição de um modo geral, a indústria eólica vive o momento de maior crescimento da história, tanto em termos do número de turbinas, como no tamanho das mesmas. De acordo com o Conselho Global de Energia Eólica (GWEC, na sigla em inglês), turbinas modernas estão até 100 vezes mais potentes que aquelas construídas em 1980. Depois desse mesmo ano, observou-se que o diâmetro dos rotores tem aumentado oito vezes, com as pás para as turbinas ultrapassando até 60 metros de comprimento (LARSEN, 2009).

Para captar a energia cinética dos ventos e transformá-la em eletricidade, é necessário um equipamento relativamente complexo: o aerogerador. Composto de uma torre de aço ou concreto e geralmente três pás, o aerogerador se assemelha a um enorme “cata-vento”. A indústria nacional tem à disposição de clientes torres de até 138 metros e pás com até 41 metros. Um aerogerador desse tipo tem potência nominal de 2 MW a partir da incidência de ventos acima de 12 m/s (LARSEN, 2009). Isso porque se acopla ao eixo do rotor um gerador elétrico e os necessários sistemas de transformação, transmissão e distribuição de eletricidade.

Mundialmente a energia eólica é a forma de energia que mais cresce a cada ano, tendo atingido 152 GW em 2009, o que representa um crescimento de cerca de 25% no potencial eólico mundial em relação a 2008 (WOBBEN, 2010).

Calcula-se que o Brasil tenha um potencial eólico-elétrico de 143 GW a 50 metros de altura, 36% maior que o potencial elétrico total instalado no país, somando-se hidrelétricas, térmicas, etc. Segundo a ANEEL (2008), em novembro de 2008 o Brasil possuía capacidade instalada de pouco mais 273 MW de energia eólico-elétrica e autorizações para a construção de outros 72 empreendimentos que podem somar quase 2,9 GW se efetivamente construídos. Segmentos ainda não explorados no Brasil dizem respeito à aerogeradores no mar (usinas off-shore) e ao aproveitamento caseiro da energia eólica, bastante comum nos Estados Unidos, onde pequenos consumidores, geralmente localizados na zona rural, geram eletricidade para si e vendem o excedente para a rede. (BWEA, 2009; AWEA, 2009; WWINDEA, 2009).

Com o crescimento do mercado eólico brasileiro há o conseqüente aumento da produção local de pás para turbinas eólicas. Ainda, essa produção é também puxada pela exportação desses produtos, para alimentar o crescimento do mercado mundial e a substituição de pás em fim de vida útil.

Curiosamente, as sedes das principais indústrias em solo nacional que atuam no segmento eólico se localizam na cidade de Sorocaba-SP, sendo as empresas a Wobben Windpower Indústria e Comércio Ltda. e a Tecsis Sistemas Avançados Ltda. Ao menos atualmente, as duas não são concorrentes diretas: enquanto a Wobben fabrica todo o aerogerador e os vende para o mercado interno e América Latina, a Tecsis somente fabrica as pás, tendo seus clientes nos Estados Unidos, Canadá e Europa. (MANCINI, 2006).

Experimentando crescimentos acelerados nos últimos 5 anos, a indústria nacional de fabricação de pás eólicas começa a enfrentar um desafio: a destinação

dos resíduos industriais gerados. Informações internas das fabricantes de pás eólicas dão conta que cada pá chega a pesar 12 toneladas e na sua fabricação é gerada uma quantidade considerável de resíduos.

Somam-se ao problema dos resíduos industriais, o descarte de pás após a vida útil. Calcula-se que a vida útil de uma pá eólica é 20 anos e que em 2020 serão geradas aproximadamente 50 mil toneladas anuais de pás usadas em todo o mundo e que esse número só tende a subir, para atingir, em 2034, cerca de 200 mil toneladas anuais. (BRAHMS *et al* , 2007)

Além de diminuir os custos com manutenção freqüente, os proprietários aproveitam a necessária troca das pás para agregar com as pás novas as mais recentes tecnologias aerodinâmicas, novos materiais e desenhos, além de menor peso. Ou seja, a troca representa, apesar do óbvio custo inicial, uma maior geração de energia e maior lucro posteriormente. Como as pás usadas representam um problema volumoso, pesado e caro, será natural que os donos de usinas queiram transferir a solução do mesmo para os fabricantes.

Nesse sentido, espera-se para breve legislações internacionais que obriguem o fabricante de pás a dar destino às pás trocadas (BRAHMS, 2007; LARSEN, 2009) como já é lei nacional para embalagens de agrotóxicos, resíduos eletroeletrônicos, lâmpadas fluorescentes, pneus, pilhas e baterias. (BRASIL, 2010)

Nos dias de hoje, mesmo antes das leis e graças a outros tipos de legislações, certificações ambientais e a própria responsabilidade ambiental das usinas eólicas e fabricantes de pás e outros equipamentos, as negociações comerciais para a troca de pás já estão envolvendo a responsabilização do fabricante pelo destino correto das antigas.

As pás para turbinas eólicas são normalmente fabricadas de materiais compósitos, ou seja materiais multifásicos que exibem uma proporção significativa das propriedades das fases que o constituem. Como resultado, um material compósito normalmente exibe uma melhor combinação de propriedades, como por exemplo, os plásticos reforçados com fibras (SHACKELFORD, 2008). O compósito mais comum para a fabricação de uma pá eólica é composto de matriz termofixa (normalmente epóxi) e fibras (geralmente de vidro) (HAU, 2010). Assim, a reciclagem de resíduos destes compósitos está intrinsecamente relacionada à dificuldade de separação dos componentes, em especial num material semelhante ao da pá. Isso porque durante o processamento da pá, o termofixo, ainda no estado líquido, envolve todas as fibras. Uma vez solidificado (após a cura, ou formação de ligações cruzadas intermoleculares), a separação mecânica fica evidentemente bastante complexa. Poderia ser pensada a separação térmica, porém o termofixo curado não funde, impedindo métodos tradicionais de reciclagem polimérica. As temperaturas de fusão do vidro (superiores a 1.000°C) também não são recomendadas, pois destruiriam o polímero, impedindo seu reaproveitamento.

Já que a reciclagem mecânica (via fusão) não se aplica, uma alternativa para esses resíduos então é a reciclagem química, que emprega calor e/ou agentes químicos com o objetivo de quebrar as ligações covalentes intermoleculares e/ou até mesmo as intra-moleculares dos polímeros. Outra alternativa é a reciclagem energética desses materiais, ou seja, utilizar o polímero como combustível, gerando energia. A aplicação tanto da reciclagem química quanto da energética para materiais compósitos é interessante, pois, além de recuperar a fração polimérica (na forma de líquidos, gases ou de energia direta), permite recuperar o reforço, uma vez que as temperaturas atingidas não costumam ocasionar degradações significativas

nos mesmos. A recuperação do reforço tem que ser vista com bastante interesse, pois teores de fibra de vidro da ordem de 70% ou mais são bastante comuns na composição das pás eólicas.

É importante ressaltar que o sucesso da reciclagem de polímeros, inclusive dos métodos de reciclagem mais adequados para esses compósitos, como a reciclagem química e energética, depende de vários fatores, como a quantidade e a qualidade da matéria-prima e seu custo. Ainda, como qualquer outra atividade, dependem da existência de mercado para o produto final. A fibra de vidro eventualmente recuperada dos resíduos de pás eólicas poderia ser utilizada, também como reforço, na fabricação de piscinas, banheiras, assentos de ônibus e metrô, caixas d'água (que geralmente também se constituem de termofixos reforçados) e até mesmo nas próprias turbinas. Outro mercado consumidor potencial para as fibras de vidro eventualmente recuperadas da reciclagem dos resíduos é a indústria de termoplásticos, que tem nos tipos de material reforçados com fibras parcela crescente de vendas, graças às propriedades destacadas que apresentam perante os termoplásticos sem reforço. Já os produtos da reciclagem da fração polimérica podem ser a própria energia bem como gases e óleos úteis para a geração de energia ou para a indústria química.

O objetivo desta dissertação é apresentar resultados a respeito de possibilidades de recuperação dos resíduos da fabricação de pás eólicas. Para isso, esta dissertação foi dividida em oito capítulos, sendo que no próximo, o capítulo 2, são apresentados os objetivos geral e os específicos. No terceiro é apresentado a revisão bibliográfica, seguida da metodologia (capítulo 4), resultados e discussões (5) e sugestões de novos trabalhos (item 6). Na sétima parte são apresentadas as conclusões e na última parte as referências bibliográficas.

2) OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta dissertação é investigar possibilidades de recuperação de resíduos gerados na fabricação de pás eólicas.

2.2 Objetivos Específicos

- Testar um método de reciclagem química via pirólise da fração polimérica dos compósitos, visando o reaproveitamento das fibras e eventualmente a aplicação do produto (óleo) de pirólise obtido.
- Avaliar a capacidade calorífica de resíduos poliméricos com potencial de aplicações em co-processamento e co-geração.
- Testar e avaliar o uso dos reciclados particulados e das fibras obtidas dos resíduos como carga para matrizes poliméricas termofixas.

3) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Mercado Eólico

O mercado eólico tem se mostrado pujante no início do século 21. A Figura 1 apresenta os investimentos do setor de 2004 a 2009 e é possível observar que, a partir de 2005, os investimentos nessa forma de energia têm aumentado sistematicamente (GWEC, 2010). Apesar da crise global de 2008 e da conseqüente desaceleração em 2009 e em 2010, a segunda década promete ser de grande crescimento para o setor, conforme projeções do GWEC (GWEC, 2010).

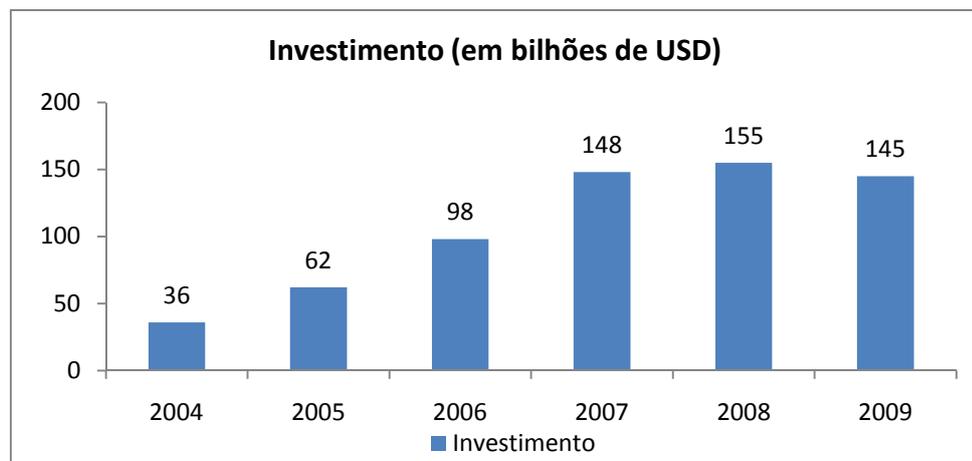


Figura 1 - Investimento do setor de energia eólica de 2004-2009 (GWEC, 2009)

De acordo com o cenário mais conservador, o GWEC estima que em 2020 e 2030 o mundo deva saltar de 158 GW instalados em 2009 para 415 GW e 572 GW respectivamente (GWEC, 2010). Também de acordo com o mesmo órgão, o crescimento continuará sendo puxado por países como Estado Unidos, China e o oeste da Europa, mas com desenvolvimento de outros mercados como o Brasil.

Esse fato é confirmado pela realização do primeiro leilão exclusivo de Energia Eólica em Dezembro/2009 no Brasil. Na oportunidade, foram contratados 1800 MW de energia como início de fornecimento a partir de Julho de 2012. A partir de então o país entrará em um novo ciclo de desenvolvimento do mercado eólico com o investimento de grandes grupos estrangeiros (OESP, 2009).

Os números e projeções nacionais e internacionais permitem afirmar que a demanda por turbinas eólicas irá aumentar. A turbina eólica é o equipamento que efetivamente capta a energia cinética dos ventos e a transforma em energia elétrica. Também chamada de aerogerador ou gerador eólico é composta por alguns componentes básicos, como torre, nacelle, gerador elétrico, multiplicadores de velocidade, *hub* e geralmente três pás. Estes últimos são considerados os componentes mais importantes visto que a eficiência de captação do vento e durabilidade estão diretamente ligados ao seu design (BONUS, 1999). A Figura 2 apresenta um esquema de uma turbina eólica com seus componentes.

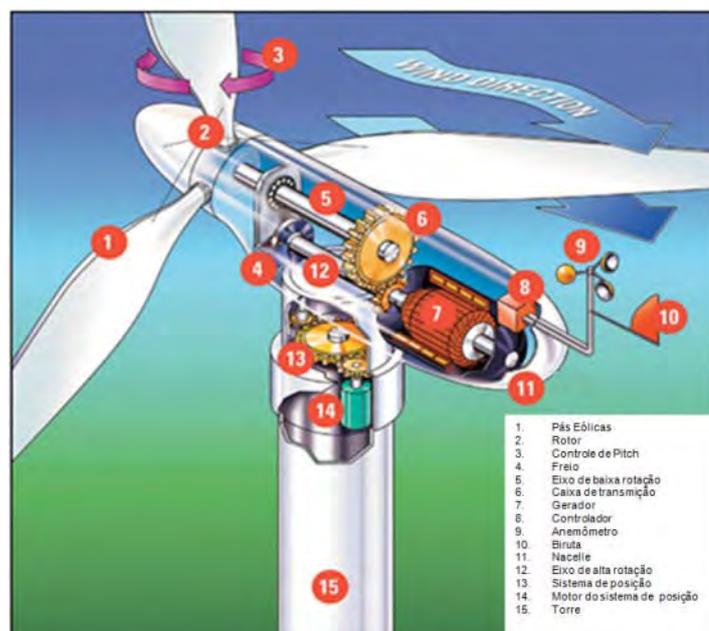


Figura 2 - Esquema de uma turbina eólica (ANEEL, 2003)

3.2 Materiais, Fabricação e Resíduos

Um material compósito é gerado pela combinação de 2 ou mais tipos de materiais que juntos apresentam propriedades superiores as dos materiais precursores separadamente. Os compósitos de matriz polimérica são os materiais selecionados para a fabricação das modernas pás para turbinas eólicas, já que apresentam um bom balanço entre propriedades relacionadas à rigidez e ductilidade associadas a uma baixa massa específica. (MALLICK, 2007).

Outros materiais também são utilizados em partes internas da pá (que é oca, formada pela colagem de duas metades), como a madeira-balsa, espuma e outros componentes poliméricos pouco representativos em termos de peso. (BRAHMS, 2007)

Além dos materiais serem adequados, os atuais processos de fabricação devem ser fortemente flexíveis a ponto de acompanharem o grande aumento dimensional das pás que ocorreu nos últimos anos, que equipam turbinas cada vez mais eficientes.

Pela combinação de propriedades e seu relativo baixo custo, os compósitos de resina epóxi/fibra de vidro são os materiais utilizados em maior volume na fabricação das pás eólicas atualmente. A fibra de vidro é chamada de reforço sendo este o componente responsável por suportar as altas cargas axiais às quais as pás são submetidas. A resina epóxi é chamada de matriz e é responsável por aglutinar e proteger as fibras e ainda conferir resistência às tensões de cisalhamento geradas sobre o material. (MALLICK, 2007).

No processo de fabricação de pás eólicas, a fibra de vidro é impregnada pela resina em estado líquido que com o passar tempo muda para o estado sólido em uma reação chamada de reação de cura. A reação de cura faz com que as moléculas poliméricas sofram um aumento contínuo do peso molecular pela introdução de ligações primárias entre as cadeias (ligações cruzadas), sendo que em um tempo suficientemente longo todas as moléculas estão conectadas em uma estrutura tridimensional rígida. Dessa forma, o material curado é incapaz de retornar ao estado inicial (líquido) já que o retorno a esse estado significaria quebra das ligações intermoleculares primárias sem a quebra das ligações intramoleculares primárias. Esta quebra de ligações intermoleculares pode ocorrer via fusão com os termoplásticos, que possuem ligações secundárias (mais fracas que as covalentes primárias dos termofixos) entre as cadeias. Por esse motivo, em termofixos e elastômeros, que também possuem ligações covalentes intermoleculares, a reciclagem somente baseada na fusão não é possível. (EHRIG, 1992); (LA MANTIA, 2002); (WIEBECK, 2005); (ZANIN, 2004); (MANRICH, 1997); (MANO 2006); (RADER, 1995).

Resinas epóxi são largamente utilizadas como adesivos, revestimentos, encapsulantes e, como já dito, na área de materiais como matriz para o alto desempenho de compósitos reforçados com fibra. Depois de totalmente curada, a rede de ligações cruzadas tridimensional possui forte aderência e boas propriedades termomecânicas. (YUYAN, 2009)

A figura 3 apresenta reações químicas típicas da molécula de epóxi.

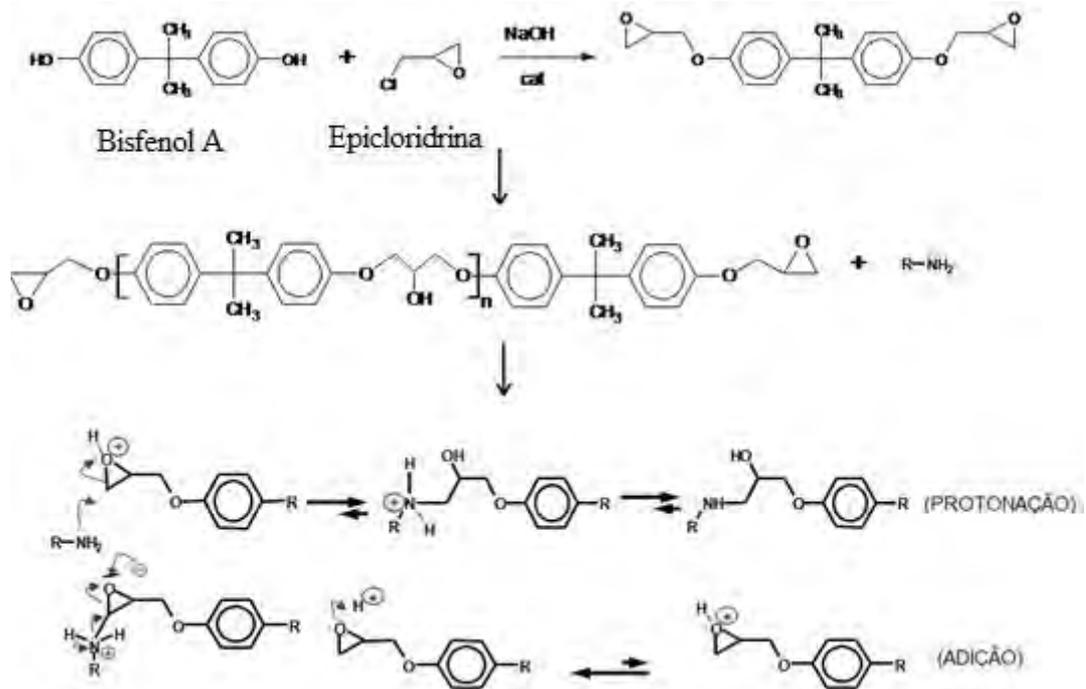


Figura 3 - Química do Epóxi (Cortesia de Hexion Co.)

Fibra é um termo geral que designa um corpo flexível, cilíndrico, com pequena seção transversal e elevada razão entre o comprimento e o diâmetro (superior a 100). No caso de polímeros, engloba macromoléculas lineares, orientáveis longitudinalmente, com estreita faixa de extensibilidade, parcialmente reversível (como os plásticos) e resistindo a variações de temperatura de -50°C a $+150^{\circ}\text{C}$, sem alteração substancial das propriedades mecânicas. Algumas fibras, por exemplo, as de carbono, são infusíveis. (MANO, 2004)

Desta maneira, materiais compósitos dos quais são feitas as pás eólicas são considerados normalmente como não-recicláveis e classificados pela Norma NBR 10004 como resíduos classe II A, resíduos não perigosos, porém não-inertes (possuem propriedade de combustibilidade), e assim, a rota principal de destinação costuma ser o aterramento (ABNT, 2004). Com o aumento da quantidade de refugos industriais devido ao aumento da produção de pás e a eminente necessidade de

troca das mesmas, tem-se que o aterramento deverá se tornar cada vez mais oneroso. (BRAHMS, 2007). Além disso, é uma técnica ambientalmente discutível ao menos pelos grandes espaços que os aterros ocupam e pela dificuldade de se encontrar locais adequados para a disposição. Ainda, o aterramento representa aos olhos da comunidade de um modo geral uma maneira um tanto quanto simplista de resolver problemas por uma indústria relativamente bem remunerada e que tem em altas tecnologias na proteção ao meio ambiente algumas de suas mais agressivas estratégias de marketing. Assim, não é difícil imaginar legislações que proíbam o aterramento desses resíduos, como existe na Alemanha desde 2005. (BRAHMS, 2007). Novas técnicas visando o reaproveitamento e reciclagens dos materiais contidos nesses resíduos vêm sendo então incentivadas e testadas.

3.3 Tipos de Reciclagem

Entre as recentes técnicas de reciclagem mais adequadas para compósitos de matriz polimérica termofixa destacam-se a reciclagem química e a energética, que também podem ser aplicadas a polímeros convencionais como termoplásticos e elastômeros. A reciclagem mecânica, amplamente utilizada nos polímeros termoplásticos fusíveis, tem um papel secundário na reciclagem de compósitos termofixos.

A reciclagem energética consiste na queima controlada de um material visando o aproveitamento da energia contida no mesmo após uma reação de combustão, que produz ainda, quando completa, dióxido de carbono e água. Dessa forma, pode ser aplicada a qualquer tipo de polímero, bem como a outros materiais

que contém carbono, como papéis, vegetais, restos de comida etc. Significa, porém, o processo final no material, pois nada mais poderá ser feito após. Além dos problemas ambientais, relativos aos gases emanados do processo (de controle cada vez mais eficiente e caro), a queima de pás tem seus inconvenientes econômicos. A quantidade de fibra de vidro (que chega a mais de 70% em algumas partes da pá), não queimável, muitas vezes inviabiliza o retorno econômico de uma planta que visa a obtenção de calor para posteriormente, por exemplo, produzir eletricidade via obtenção de vapor d'água. Esse ponto, calculado em 11 MJ/kg, é tido como crítico e as pás atualmente fabricadas possuem potencial calorífico dentro dessa faixa, o que torna seu emprego arriscado. Estima-se que o teor de fibra possa diminuir ao longo dos próximos 50 anos, mas ainda pouco para tornar esse material um combustível atraente. (BRAHMS, 2007)

Mesmo com potencial calorífico pouco atraente, vislumbra-se o co-processamento desses materiais por terceiros, como acontece no caso dos pneus usados. Importadores e fabricantes de pneus novos pagam para terceiros queimar pneus usados e aproveitar o calor gerado em seus processos industriais. Lagarinhos e Tenório (2008) contabilizaram um total de 14 cimenteiras no Brasil que receberam e queimaram mais de 85 mil toneladas de pneus em 2007 (o equivalente a 17 milhões de pneus de automóveis) e utilizaram o calor gerado em seu processo, substituindo parte do coque importado utilizado. Obviamente, o aproveitamento de pneus em fornos de cimenteiras se deu a partir de muitos estudos de viabilidade energética (um quilograma de pneu tem potencial calorífico de cerca de 32 MJ) e de tratamento dos efluentes gasosos (fundamentais para a aprovação do processo pelos órgãos ambientais).

O aproveitamento de pneus usados em fornos de cimenteiras só ocorreu por conta das legislações que obrigam importadoras ou fabricantes de pneus a darem destino correto aos resíduos em quantidades proporcionais aos novos fabricados. (BRASIL, 2010; CONAMA, 1999). Assim, as cimenteiras são remuneradas pelas importadoras ou fabricantes de pneus novos para dar o destino correto aos pneus usados. Como comentado anteriormente, legislação semelhante, inicialmente em nível internacional, é aguardada pelos fabricantes de pás eólicas. Porém, o tamanho das pás retiradas de uso e dos resíduos de fabricação, bem como o potencial calorífico pouco atraente (inclusive em comparação com os pneus), torna suas possibilidades de co-processamento mais difíceis que as do pneu, mesmo com legislações específicas.

A reciclagem química emprega calor e/ou agentes químicos com o objetivo de quebrar as ligações covalentes intramoleculares e/ou intermoleculares. Dependendo do polímero e das condições de reação, podem gerar uma infinidade de produtos, embora os monômeros (materiais derivados do petróleo com os quais se iniciam as reações para a obtenção de polímeros) sejam os mais cobiçados. Na reciclagem química são depositadas muitas esperanças de reaproveitamento de resíduos de elastômeros e termofixos e a comunidade científica internacional vem estudando soluções pontuais. Por exemplo, Ashihara (2008) e colaboradores desenvolveram uma técnica de reciclagem de resíduos de cabos de isolamento feitos de polietileno com ligações cruzadas (XLPE) com álcool etílico supercrítico, obtendo polietileno (PE) reciclado com propriedades mecânicas similares ao polietileno virgem. Oku, Huang e Ikeda (2002) reportaram até 80% de conversão do silicone vulcanizado no monômero ciclosiloxano após reações dos resíduos moídos em tolueno com hidróxido de potássio. Para a borracha de etileno-propileno mais consumida, a

borracha de EPDM (etileno-propileno dieno monômero), SUTANTO e colaboradores (2006) desenvolveram técnicas envolvendo uma reciclagem termomecânica com o auxílio de hexadecilamina como agente desvulcanizante, ou seja, o que destrói as ligações cruzadas. Porém, para os termofixos, como o epóxi das pás de aerogeradores, o número de ligações cruzadas é relativamente alto em relação a um elastômero, o que faz com que a desvulcanização seja bem mais complexa senão impossível. BENRACHEDI *et al* (2008) reportaram a necessidade de inchamento prévio em solvente clorado de placas expandidas de poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)], o EVA, para o posterior ataque com ozônio.

Assim, para termofixos os esforços atualmente estão se voltando ao desenvolvimento da pirólise, onde o calor é o principal responsável pela quebra das ligações cruzadas. Em reações desse tipo, ligações intra-moleculares também são quebradas e o produto final dificilmente é um monômero útil, mas geralmente um óleo e/ou gás de poder calorífico interessante para queimas posteriores. (PICKERING, 2005).

3.3.1. Reciclagem Energética

Uma rota que pode ser potencialmente utilizada na reciclagem de resíduos de compósitos é recuperação energética ou reciclagem energética, através da queima do material em condições controladas.

Simplificadamente, a recuperação energética se dá através da queima do resíduo em um incinerador ou forno apropriado com o objetivo de recuperar a energia da fração orgânica existente na forma de calor ou para a geração de

eletricidade. Como comentado anteriormente, existem ainda outras formas de recuperação da energia como co-processamento, que visa o aproveitamento da energia proveniente da queima do resíduo geralmente para o auxílio na fabricação de cimento e produtos siderúrgicos.

Apesar de sua utilização, a incineração pode ser contestada do ponto de vista ambiental, sendo que muitos pesquisadores, empresas e organizações discutem se a incineração é uma boa solução para os resíduos ou não. (BONTOUX, 1999)

A principal suspeita é que a queima de resíduos, principalmente os derivados de petróleo e compostos clorados e bromados, geram uma variedade de gases e substâncias altamente tóxicas que podem ser expelidas para o meio-ambiente. Dentre essas substâncias destacam-se os óxidos de nitrogênio (NO_x) e as dioxinas, sendo essas última provenientes de moléculas a base de cloro. (BONTOUX, 1999)

Segundo BONTOUX (1999), para reduzir os impactos da liberação de substâncias nocivas para o meio-ambiente, as tecnologias de incineração disponíveis devem permitir que o processo opere em uma faixa de temperatura entre 850°C até 1100°C. Temperaturas acima de 850°C garantem que quaisquer substâncias nocivas ao ambiente sejam destruídas enquanto que temperaturas abaixo de 1100°C evitam que as quantidades de gases NO_x produzidos comecem ser classificadas como intoleráveis. No entanto, medidas de contenção como o uso de filtros e manutenção constante podem reduzir a quantidade de substâncias nocivas expelidas no processo de incineração.

Do ponto de vista da eficiência, leis surgem principalmente na Comunidade Européia, restringindo e limitando o uso de resíduos com capacidade calorífica

abaixo da 11MJ/Kg para o uso em processos de incineração para qualquer fim. (BRAHMS, 2007)

Grande parte dos materiais que compõe uma pá eólica é feita de laminados de fibra de vidro com resina epóxi misturados em uma proporção típica de 70%-30%, respectivamente. Considerando que um compósito desse tipo consiga liberar tipicamente 11MJ/Kg, valor limite para o uso como combustível em incineradores, e que praticamente toda a energia é liberada pela queima da porção orgânica do material, pode-se supor que o uso de resíduos a partir de resina epóxi curada seja bastante vantajoso.

Além dos laminados puramente a partir de fibra-de-vidro/resinas, as pás eólicas possuem um grande número de estruturas de baixa densidade chamadas estruturas sanduíche. Normalmente feitos de PVC (Poli-cloreto de Vinila), esses laminados têm a função de conferir a uma pá eólica resistência à flambagem, e ainda, permitir a elaboração de projetos mais leves. Astrom (2005) mostrou que estruturas sanduíche podem retornar até 25MJ/ Kg, valor próximo do etanol (27MJ/Kg), significando uma alta viabilidade destes resíduos aos processos de incineração.

Mesmo apresentando valores aceitáveis, a queima desses painéis pode trazer sérias conseqüências ao ambiente já que o PVC possui átomos de cloro em suas moléculas, o que poderá incluir algumas moléculas organocloradas, inclusive dioxinas, em seus efluentes gasosos. Apesar de tudo, pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de neutralizar as ações maléficas dessas substâncias. Em seu estudo Choi, Kim e Kwak (2007) apresentam resultados satisfatórios da

supressão da emissão de dioxinas na co-incineração de PVC na presença de partículas de dióxido de titânio encapsuladas com poliestireno.

Outra opção viável, dentro da linha de recuperação energética, é o co-processamento dos resíduos de compósitos na fabricação de cimento, por exemplo. O co-processamento é processo de utilização de resíduos com potencial calorífico elevado juntamente com combustíveis tradicionais com o objetivo de geração de calor.

A indústria cimenteira tem se apresentado como um caso de sucesso na co-incineração de resíduos, principalmente de pneus velhos e usados. Operando entre temperaturas que variam de 1200°C a 2000°C, os fornos de cimenteiras destroem em poucos segundos quaisquer substâncias tóxicas liberadas a partir da queima de resíduos. (OTTOBONI et al, 1998). Esse ponto de vista contradiz o que foi dito por Bontoux (1999) sobre o limite superior para queima de resíduos em incineradores embora se tratam de equipamentos e processos conceitualmente diferentes.

Apesar das cimenteiras contribuírem com uma pequena fatia das emissões de gases tóxicos, acredita-se que a queima dos resíduos agregue ao cimento uma grande quantidade de metais pesados, como o ástato e cromo, que podem causar contaminações nos trabalhadores da construção civil (MILANEZ, 2007)).

No caso dos resíduos da fabricação das pás eólicas, os laminados possuem baixa capacidade calorífica como comentado anteriormente, o que a principio inviabilizaria seu uso como fornecedor energético no processo de co-processamento. Apesar disso, esses laminados possuem até 70% em peso de fibra de vidro, material que poderia ser agregado ao produto visto que o silício é um dos componentes básicos presentes na formulação do cimento. A situação é mais delicada no caso do uso de resíduos de painéis da estrutura sanduiche a partir do

PVC já que a presença de átomos de cloro afeta negativamente a qualidade do cimento além de desestabilizar o processo de produção. (BRENHAS *et al*, 2009).

3.3.2. Reciclagem Química via Pirólise

A pirólise tem sido aplicada para uma variedade de resíduos, incluindo pneus, plásticos, biomassa, resíduos sólidos urbanos etc. Geralmente temperaturas altas são usadas, tipicamente no intervalo de 400 a 700^oC. Entre os diversos estudos sobre pirólise, pode-se citar o de Jumming *et al* (2010), no qual apresentam resultados da produção de combustíveis de hidrocarbonetos a partir da pirólise de óleos de soja utilizando um catalisador básico.

Dada a ampla possibilidade de matérias-primas e produtos, Buekens (2006) resumiu a pirólise (também chamada termólise) como um processo de decomposição química e energética que dá origem a moléculas menores. Em muitos processos o ar não está presente por razões de segurança, qualidade do produto final e rendimento da reação, quando recebe o nome de pirólise à vácuo. Segundo o autor, os principais fatores de influência que determinam o rendimento bem como os tipos e a quantidade de produtos da pirólise de polímeros estão sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1 Parâmetros que afetam o processo de pirólise de polímeros (adaptado de BUEKENS, 2006)

Fator de Influência	Efeito
Composição química das resinas	Os produtos primários da pirólise estão diretamente relacionados com a estrutura e composição das resinas e também com o seu mecanismo de decomposição (térmico ou catalítico)
Temperatura de pirólise e taxa de aquecimento	Altas temperaturas e taxas de aquecimento intensificam a quebra de ligações e favorecem a

	produção de moléculas pequenas
Tempo de pirólise	Tempos mais longos favorecem reações secundárias de produtos primários rendendo mais coque, alcatrão, graxas e também outros produtos termicamente estáveis, obscurecendo a estrutura original do polímero
Tipo de reator	Determinam principalmente a qualidade da transferência de calor, mistura, tempo de residência e descarga de produtos primários (gases)
Pressão	Pressões baixas reduzem a taxa de condensação de fragmentos reativos formando coque e frações pesadas
Uso de catalisadores	Seu uso tem influência sobre os mecanismos e cinética das reações e, portanto sobre o rendimento e distribuição dos produtos
Aditivos	Podem ter influência sobre o mecanismo e cinética das reações.
Fase líquida/gasosa	Pirólise de fase líquida retarda a descarga dos produtos primários, intensificando novas interações

Conforme apresentado na Tabela 1, os rendimentos de produtos de qualquer processo pirolítico dependem de uma variedade de fatores, como tempo de residência, temperatura, tamanho da partícula do resíduo e a atmosfera utilizada. Catalisadores também são empregados para aumentar o grau de conversão e a seletividade dos produtos obtidos. Dependendo da combinação das condições escolhidas, quantidades variadas de gases, líquidos e sólidos podem ser produzidas. (BISIO, 1994).

Na pirólise, a partir da cisão aleatória das ligações C-C a altas temperaturas, pode ocorrer a formação de macro-radicaís livres e de uma quantidade relativamente alta do monômero que deu origem ao polímero específico que está se degradando, que normalmente tratam-se de produtos valorizados na indústria petroquímica. (DE PAOLI, 2008).

A produção de óleos de pirólise a partir dos resíduos tem sido investigada com a finalidade de utilizar esses óleos como combustíveis. Também tem sido

mostrado que os óleos de pirólise derivados de resíduos possuem uma composição complexa e contém uma larga variedade de substâncias químicas, as quais podem ser utilizadas como matérias-primas. Alguns resíduos sólidos gerados, como o carvão, podem ser usados como combustível sólido, ou ainda na fabricação de carvão ativado. O resíduo gerado pós-pirólise também pode conter metais ou materiais cerâmicos como fibra de vidro, os quais têm o potencial de serem recuperados. Os gases gerados geralmente têm de médio a alto poder calorífico e podem conter energia suficiente para suprir a energia requerida no processo. (CONESA et al, 2008; PICKERING, 2005; KAMINSKY, 1993).

Os estudos de pirólise de materiais compósitos são relativamente numerosos quando se tratam de resíduos eletrônicos, como os de computadores. Nesta linha são os estudos de Willian, Cunliffe e Jones (2005) (pirólise de termofixos de poliéster), Guidotti e colaboradores (1995) e Vasile e colaboradores (2007) (pirólise de termofixos de epóxi), bem como o de Sekula e Leszczynski (2009) (pirólise visando o reaproveitamento de peças metálicas envolvidas por resinas, inclusive epóxi). Outros, como Zhou *et al* (2010) e Williams (2010) realizaram a pirólise de resíduos deste tipo, visando à recuperação dos materiais contidos (como fibras de vidro e metais) e, além disso, estudaram as características dos produtos, como por exemplo, óleos e gases, obtidos após pirólise. Quanto aos óleos de pirólise obtidos, os autores que os estudaram os consideraram de boa qualidade e de aplicação na substituição de um combustível tradicional numa indústria bem mais provável do que se essa substituição fosse feita por resíduos sólidos nos mais variados tamanhos e características.

Um dos problemas da utilização desses resíduos, em especial as placas de circuito impresso, em sistemas de pirólise, e que é inexistente no caso de resíduos

de pás eólicas, é a que as resinas para aplicação eletrônica costumam ser bromadas para aumentar a resistência à chama dos produtos finais.

Nesse sentido, a praticamente certa geração de gases halogenados tóxicos numa pirólise de placas de circuito impresso torna o processo de aplicação complicado. Blazsó, Czégény e Csoma (2002) apresentaram um sistema de pirólise circuitos impressos feitos de epóxi/fibra de vidro com o auxílio de um reagente alcalino, visando diminuir a geração de gases tóxicos devido a presença de aditivos retardantes de chama bromados na resina epóxi.

Além de resina epóxi e fibra de vidro, essas placas possuem quantidades significativas de metais pesados como chumbo e cádmio, constituindo um problema no momento do descarte. (LONG, 2010).

Barontini *et al* (2005) realizaram a decomposição da parte orgânica de placas de circuito impresso feitas de resina epóxi contendo retardantes de chama bromados através do uso de equipamento de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC, na sigla em inglês) Nos experimentos foram utilizadas taxas de aquecimento de 10°C/min com a temperatura máxima atingindo 800°C. Os resultados mostraram que próximo de 300°C o processo de decomposição pode ser razoavelmente aproximado a um modelo cinético de reação de primeira ordem transformando o complexo padrão de reação de decomposição de resinas termofixas em uma reação de uma fase, que gera como produtos carvão e voláteis.

Com matéria-prima similar (placas de circuito impresso feitas de resina epóxi bromadas), Blaszó (2006) realizou a 450°C a pirólise e observou duas grandes faixas de temperatura de acordo com o produto: 1) entre 180°C e 280°C reportou a geração de óleos leves ricos em fenóis, isopropenilfenol e isopropilfenol e 2) entre

300° a 420 °C óleos mais pesados e ricos em componentes de Bisfenol A. O contato com o Bisfenol tem sido associado ao aparecimento de doenças em animais de laboratório fazendo com que países como Canadá e Dinamarca banissem o Policarbonato, material fabricado a partir do BPA, de artigos como mamadeiras e brinquedos para crianças. (NATURE, 2010)

Long et al (2010), utilizando processamento mecânico e pirólise à vácuo reciclaram resíduos de placas de circuito impresso à base de resina epóxi, visando a recuperação do cobre contido no material sem geração de impacto ambiental. Nesse estudo, o material moído foi pirolisado a uma pressão de 20 KPa e a uma temperatura de 550 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, tendo sido obtido praticamente todo o cobre contido (99,9%) com alta pureza (99,5%). A fibra de vidro também presente foi obtida a partir de calcinações em forno-mufla a 600 °C por 10 minutos.

Bai *et al* (2010) e Hernanz *et al* (2008) realizaram a reciclagem química de compósitos de fibra de carbono/ resina epóxi em condições de água supercrítica, a fim de estudar as características das fibras recuperadas e identificar os parâmetros significativos do processo (como temperatura, tempo) que afetam o potencial de recuperação da fibra contida no compósito. Hernanz *et al* (2008) também buscaram a reciclagem química de compósitos de fibra de carbono/ resina epóxi, porém com o uso de alcoóis supercríticos como solvente obtendo 95% de degradação da resina em 15 minutos de reação, Ainda, reportaram que após análise através microscopia eletrônica de varredura e testes mecânicos as fibras retiveram até 99% das propriedades. Yuyan *et al* (2009) estudaram a reciclagem de compósitos de fibra de carbono/epóxi com o uso de água em condições subcríticas e mostraram que para a razão de água/resina de 1:5 g/ml a 260 °C foi possível decompor 100% do material

orgânico. Relatam que a fibra recuperada reteve 98% da resistência à tração de uma fibra virgem.

Allred e Salas (1995) também realizaram a reciclagem química de resíduos de compósitos (resina epóxi e fibra de carbono), visando a recuperação dos mesmos em um processo de conversão catalítica em baixa temperatura. Concluíram que a temperatura utilizada, próxima de 200°C, apresenta-se versátil para quebrar todos os tipos de materiais orgânicos em hidrocarbonetos de peso molecular menor, que podem ser reutilizados.

Observa-se pelos estudos que nenhum deles apresentou projetos sobre a pirólise dos compósitos utilizados na fabricação de pás eólicas embora, como já comentado, seus resíduos se constituam em problemas atuais e futuros para a indústria e comunidade. Segundo Larsen (2009) uma planta-piloto de pirólise de pás de aerogeradores funciona nos Estados Unidos com base numa reação de pedaços de resíduos a 500°C sem oxigênio e a parcela orgânica é posteriormente gaseificada e utilizada para fornecer calor ao sistema. O principal produto final são as fibras recuperadas, mas com uma resistência à tração um pouco inferior à original. As aplicações para este produto são geralmente para isolamento térmico e até como matéria-prima na fabricação de novas fibras

As principais vantagens de se fazer pirólise ao invés da reciclagem energética direta de um compósito de matriz termofixa são as possibilidades de:

- Recuperar as fibras presentes com maior qualidade, pois não foram submetidas a condições tão críticas de reação, como temperatura e oxigênio

- Obter um óleo e/ou gás de pirólise que possuam condições de transporte e queima que podem não exigir adaptações, ao contrário de refugos industriais e pás descartadas;
- Obter um óleo de pirólise e/ou gás com conteúdo(s) energético(s) obviamente superior(es) ao do compósito (pela eliminação da fibra de vidro) e eventualmente inclusive superior ao da resina epóxi, dependendo das condições de reação.
- Reduzir de 5 a 20 vezes o volume do produto gasoso, conduzindo a uma considerável economia na purificação do gás obtido (KAMINSKY, 1993)
- Obter hidrocarbonetos e, em alguns casos, produtos químicos brutos com alto valor comercial (KAMINSKY, 1993)
- No caso de ser à vácuo, o menor tempo de residência do vapor orgânico no reator reduz a ocorrência e intensidade de reações secundárias, como a oxidação. (KAMINSKY, 1993)

3.3.3. Incorporação de resíduos (Reciclagem Mecânica)

Resíduos de materiais compósitos podem ser utilizados como carga de reforço em composições com resinas termofixas e termoplásticas. Pelo fato de envolverem somente um processo mecânico para obtenção de partículas a partir de produtos sólidos maiores, essa incorporação será chamada nesta dissertação de “Reciclagem Mecânica”, embora o termo possa ser considerado incorreto para essa aplicação uma vez que o produto não é totalmente descaracterizado, como o que ocorre se fosse possível a fusão do mesmo.

Cargas são aditivos colocados na formulação de polímeros devido a seu baixo preço e pelo fato de não ocasionarem perdas sensíveis nas propriedades finais dos polímeros e, em alguns casos, inclusive incrementando-as, quando são consideradas de reforço. As cargas mais comumente utilizadas na indústria de polímeros são cargas minerais como carbonato de cálcio e talco (GÄCHTER, MÜLLER & KLEMCHUK, 1990). Assim, resíduos de compósitos formados de epóxi/fibra de vidro (com cerca de 70% de fibra de vidro, um dos melhores materiais para reforço de matrizes poliméricas) podem consistir em interessantes cargas de reforço para polímeros de um modo geral. O processo mecânico para propiciar o uso de um resíduo como carga de reforço é baseado na redução do tamanho ou cominuição de grandes partes ou pedaços em frações menores. No caso de compósitos de fibra de vidro, o material é normalmente reduzido através do corte em baixa em rotação dando origem a partículas da ordem de 5 a 10 mm. A seguir, o material passa à etapa de maior redução no tamanho com o uso de moinhos de martelo chegando a uma faixa de tamanho que varia de 1 mm até 50 µm. Finalmente, são utilizados ciclones e peneiras para classificar o material reciclado em diferentes tamanhos. (SCHEIRS, 1998; CURCURAS, 1991).

Existem no mundo alguns grandes projetos de reciclagem mecânica de compósitos como os promovidos pela ERCOM na Alemanha e pela Phoenix Fiberglass no Canadá. Como fonte de matéria-prima essas empresas utilizam principalmente resíduos de duas amplas classes de compósitos a base de resina poliéster insaturadas e fibras, o BMC (Bulk Moulding Compound) e o SMC (Sheet Moulding Compound).

Várias aplicações têm sido investigadas para o uso desses materiais incorporados, sendo chamados “reciclados”. As frações mais finas têm inclusive

substituído o carbonato de cálcio como carga de preenchimento em novas composições para BMC e SMC. Os resultados mostram que esses reciclados podem ser utilizados e uma fração de peso de até 10% com insignificantes perdas nas propriedades. (BLEDZSKI, 1992). Para carregamentos maiores, foram evidenciados problemas de processamento como elevação substancial da viscosidade do sistema além de perdas substâncias nas propriedades. Uma vantagem desses materiais reciclados é que em substituições de 10% do carbonato de cálcio, o peso do artigo final é da ordem de 5% menor. (SCHEIRS, 1998).

Bledzski *et al* (1992) mostraram resultados sobre propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos virgens carregados com uma fração de reciclados a partir de SMC e DMC (Dough Moulding Compound) nos quais a resistência em fadiga é reduzida pelo aumento do crescimento e propagação de trincas. Análise estrutural realizada indicou que esse comportamento foi causado pelo aparecimento de trincas nas partículas dos reciclados e pela pobre ligação interfacial entre a matriz e as partículas de reciclado.

O uso de estabilizantes e tratamentos foi estudado por Godlewski (1991), o qual adicionou reciclado de SMC ao PP. Nesse estudo, o SMC foi triturado através de um moinho de martelo para gerar fibras com o comprimento variando entre 2 a 10 mm. Esses foram pré-misturados com grânulos de PP, talco e estabilizantes térmicos através de uma extrusora de rosca dupla. O resultado demonstrou melhora na ligação interfacial entre reciclado e partícula e conseqüentemente aumentos das propriedades mecânicas.

Wilson (2003) utilizou resíduos de compósitos de fibra de vidro/ epóxi na composição com resina epóxi virgem para a fabricação de protótipos de molde para

termoformagem de chapas. Em seus testes, ele utilizou lixa #36 em um equipamento rotativo para a geração da amostra na forma de pó. Utilizando um carregamento 70% em peso de resíduos, foi encontrado o melhor balanço entre os parâmetros de processo como viscosidade e propriedades do produto como precisão dimensional e contração térmica.

Xu e Lu (2010) investigaram o uso de resíduos pulverizados de EMC (Epoxy Moulding Compound) na composição de PVC. O PVC carregado com 60% de reciclado moldado sob condições ótimas de tempo e temperatura apresentou propriedades com relação ao PVC virgem típico, de 50% da Resistência à Tração, 70% da Resistência à Flexão e de 170% do Módulo em Flexão.

Para a fabricação de pás eólicas a incorporação de resíduos pode ser vista como uma opção já que o processo de fabricação gera quantidade significativa de partículas que podem ser capturadas e classificadas. O grande desafio estaria na moagem e cominuição para redução de pedaços grandes de resíduos como no caso da reciclagem uma pá inteira. A grande quantidade de vidro presente no compósito promove desgaste acelerado no ferramental de corte onerando o processo. Entretanto, essa opção não pode ser descartada já que as partículas oriundas desse resíduo possuem grande homogeneidade de composição podendo ser aplicadas diretamente na composição de outros materiais.

4) METODOLOGIA

4.1 Materiais utilizados

4.1.1 Resíduos a partir de laminados de compósitos fibra de vidro/resina epóxi

As amostras de resíduos industriais da fabricação de pás eólicas foram coletadas em uma empresa fabricante localizada na cidade de Sorocaba – SP, que mostrou grande interesse na realização do projeto.

A empresa estudada gera, em suas plantas de fabricação, em média 100 toneladas de resíduos/mês (pode variar conforme a produção) com potencial para a reciclagem, sendo que a maioria desse volume é levada para aterros sanitários.

A coleta de amostras foi realizada em uma etapa do processo que apresenta intrinsecamente uma geração de grande quantidade de resíduos, embora a princípio, qualquer etapa do processo possa ser representativa do todo.

As Figuras 4 e 5 apresentam o resíduo básico utilizado, um cilindro de 15 cm de altura e cerca de 10 cm de diâmetro, chamado batoque. Esse resíduo é gerado devido ao processo de furação, necessário para a instalação do sistema de fixação na pá. O processo de geração da amostra foi realizado em duas direções, sendo uma a 90° em relação ao eixo e a outra a 0° , visando a geração de pó, mais adequado ao posterior ataque químico e/ou térmico ou para a incorporação como carga.

Para o caso da pirólise, quanto mais fragmentado estiver o material melhor, uma vez que se objetiva a quebra de boa parte das ligações existentes. Ainda, mais efetiva será a homogeneização da temperatura e mais facilmente o material atingirá o equilíbrio térmico na temperatura de interesse. Para tanto, a primeira idéia foi triturar o material em moinho de facas KIE MAK 100 5HP, disponível na Unesp-Sorocaba, similar aos tradicionalmente empregados para termoplásticos. Este, porém mostrou-se praticamente inútil, pois o material provocava seu travamento e a moagem simplesmente não acontecia.

Ao contrário, o material mostrou-se fácil de ser serrado, furado ou lixado, razão da opção pela furação. Apesar de ser uma maneira bastante trabalhosa de obtenção de material fragmentado, decidiu-se pela furação em virtude do pó obtido ser, em geral, menor do que seria obtido pela moagem (o moinho possui tela mínima de 8 mm). A idéia da furação em duas direções (paralela e perpendicular ao eixo) foi a verificação, durante os ensaios de caracterização, de eventuais diferenças entre elas, pelo fato das fibras serem alimentadas paralelamente ao eixo dos cilindros durante a fabricação das pás.



Figura 4 - Material utilizado sendo furado.



Figura 5 - Material com furos paralelos (0°) e perpendiculares (90°) ao eixo.

O material obtido em pó após a furação também foi utilizado na realização de ensaios mecânicos para avaliação de uso como carga para corpos de prova em resina epóxi. Antes da aplicação, o material passou por um peneira com abertura de aproximadamente 2 mm (Mesh – nº8) com o objetivo de eliminar a fração mais grossa. As nomenclaturas do resíduo de fibra/resina e pó de batoque serão utilizadas sem distinção nesse texto.

As nomenclaturas do resíduo de fibra/resina e pó de batoque serão utilizadas sem distinção nesse texto.

4.1.2 Resíduos de Lixamento de processo de acabamento superficial de pás eólicas.

O processo produtivo das pás de turbinas eólicas gera uma quantidade relativamente grande de resíduos na forma de pó, devido ao processo de

acabamento (lixamento) das pás. Porém, o pó advindo da furação dos cilindros foi o material utilizado para a otimização das reações de pirólise pois, eventualmente, o pó do lixamento pode conter outro material que não epóxi e fibra (como madeira, espuma etc.), o que traria dificuldades adicionais na reação de pirólise. Como se trata de um resíduo importante dentro do processo produtivo de uma pá eólica, inclusive pelo seu formato, o pó de lixamento também foi estudado para verificar potencialidades de sua utilização.

A Figura 6 apresenta o processo de lixamento e acabamento superficial de uma pá eólica, que gera pó como resíduo. Na empresa que colaborou com o estudo, há um sistema de sucção deste pó, onde o material foi coletado.



Figura 6 – Processo de Lixamento e acabamento superficial.

4.1.3 Resíduo de fibra pós-queima

O resíduo de fibra pós-queima foi gerado a partir da queima de pó de batoque moído em um forno-mufla do laboratório da Tecsis - Tecnologia e Sistemas Avançados. O pó de batoque foi depositado em cadinhos e aquecido da temperatura ambiente até 565 °C na qual ficou por 90 minutos sendo posteriormente resfriado até a temperatura ambiente. Após a pesagem do material, ele foi novamente aquecido até 565 °C onde ficou por 30 minutos sendo posteriormente resfriado. A fibra residual foi armazenada para ser posteriormente utilizada como carga de resina epóxi virgem em ensaios mecânicos conforme figura 7. Esse material foi utilizado para simular e avaliar uma possível aplicação de fibra pós-pirólise ou pós-queima como reforço em matrizes termofixas.

4.1.4 Líquido de Pirólise

Com o objetivo de favorecer a transferência térmica do reator sob aquecimento para o resíduo em pó no interior deste, é interessante que esse pó estivesse mergulhado num líquido. Dependendo da afinidade entre polímero e líquido, pode haver inclusive o inchamento do termofixo (mais provável com óleos), o que tende a favorecer o ataque térmico posterior.

Para a determinação de qual seria o mais adequado líquido de pirólise para o pó em estudo foram analisadas duas características de diversos líquidos: a densidade e a estabilidade térmica. Inicialmente foram obtidos dados de literatura e, após a escolha, confirmados por ensaios de densidade por picnometria e termogravimetria.

4.2 Resumo da parte experimental

A Figura 7 apresenta o planejamento dos testes realizados com cada tipo de resíduo. Observa-se pela figura que inicialmente os materiais de partida (pó de batoque e pó de lixamento) passaram por vários testes para caracterização de suas propriedades. No caso do líquido de pirólise alguns ensaios de caracterização também foram realizados para confirmar informações de literatura.

Como já comentado, dada sua homogeneidade (constituídos somente de fibra de vidro e resina), com os resíduos do pó de batoque foram realizados os experimentos visando a otimização das reações de pirólise. Tanto os resíduos de pó de batoque, quando de pó de lixamento e também os resíduos de fibra pós-queima foram testados quanto às suas potencialidades de reforçarem uma matriz termofixa, a partir de ensaios mecânicos e de microscopia eletrônica. Ainda, foi determinado o potencial calorífico dos resíduos de pó de batoque e de pó de lixamento.

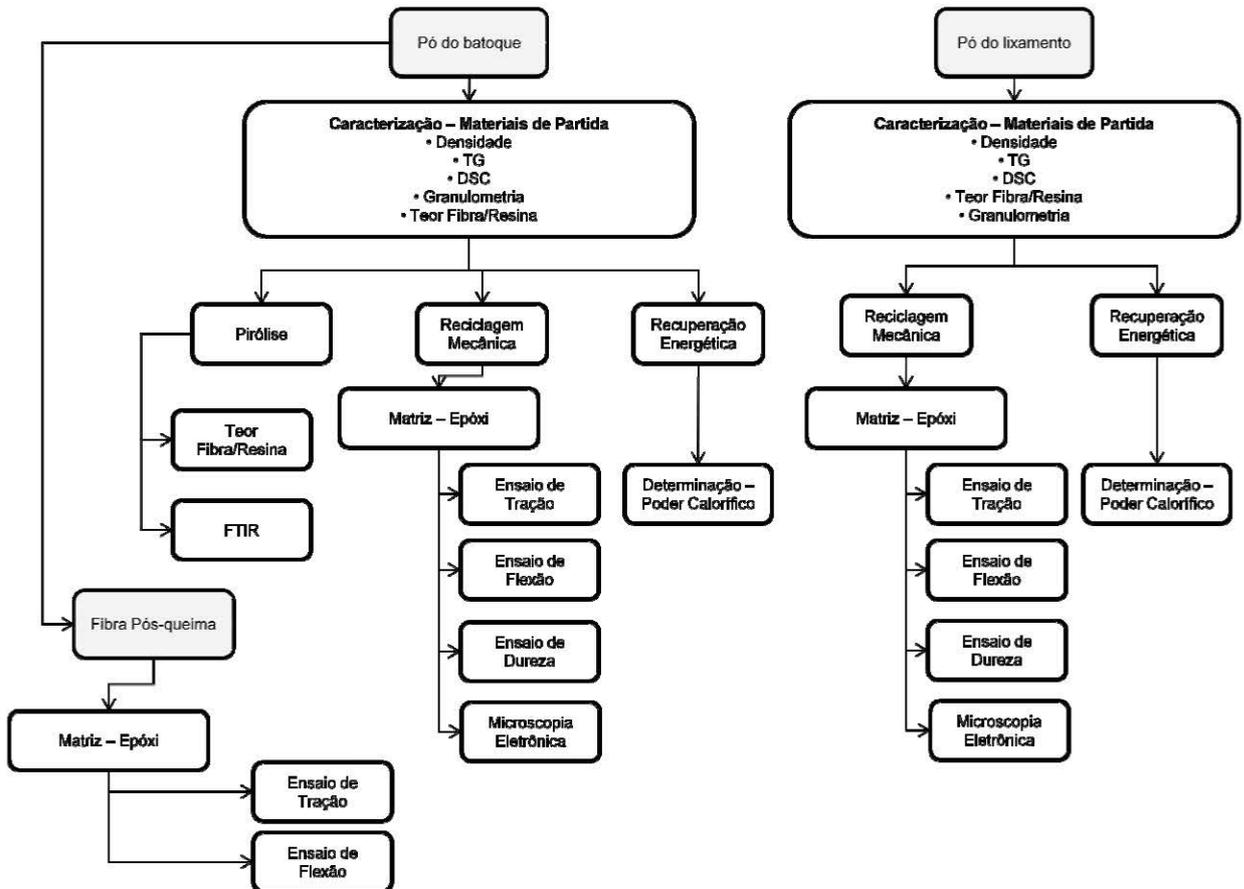


Figura 7 – Planejamento dos Ensaios

4.3 Ensaios de Caracterização do material de partida

Para os resíduos de batoque e pó de lixamento foram realizados para caracterização do material de partida: ensaios para a determinação da massa específica da amostra por meio de picnometria na UNESP-Sorocaba, ensaios para a determinação do teor de fibra/ resina na UNESP-Sorocaba, análises termogravimétricas, análise granulométrica, Calorimetria Diferencial Exploratória e determinação do potencial calorífico.

4.3.1 Determinação da Massa Específica das Amostras

Embora seja definida como a razão entre massa e volume, a massa específica (densidade) de partículas de interesse não necessariamente coincide com a do material considerado, uma vez que, ocasionalmente, a partícula contém poros fechados que contribuem para aumentar o seu próprio volume. Para a medição da massa específica das partículas foi utilizado um picnômetro Teclabor de 50mL previamente calibrado, e de massa conhecida (m_0), onde inicialmente introduziu-se a amostra. Posteriormente adicionou-se álcool etílico até o picnômetro ficar totalmente preenchido, sendo colocado um papel alumínio previamente pesado na ponta do mesmo para evitar evaporação do líquido. O conjunto permaneceu no refrigerador até que o termômetro acoplado registrasse 23°C. Então, efetuou-se a pesagem de todo o conjunto, obtendo-se a massa do picnômetro com amostra e líquido (m_{SL}).

Tendo a massa do picnômetro cheio do líquido (m_L) e a massa do picnômetro contendo as partículas (m_S) e a massa específica do líquido (ρ_L), calculou-se, então, a massa específica da partícula (ρ_p) por meio da Equação 1. A massa específica do líquido (ρ_L) pode ser calculada com os resultados de m_L dividido pelo volume exato do picnômetro. Determinou-se que a quantidade de cerca de 1g (um grama) de material fornecia resultados repetitivos.

$$\rho_p = \frac{\rho_L(m_s - m_0)}{(m_L - m_0) - (m_{SL} - m_s)} \quad (1)$$

O ensaio foi realizado em duplicata para as amostras de 0⁰ e 90⁰, bem como em amostras de pó de lixamento no laboratório do Núcleo de Automação e Tecnologias Limpas (NATEL) da UNESP-Sorocaba..

4.3.2 Determinação do Teor de Fibra/ Resina

O ensaio para a determinação do teor de fibra/ resina foi realizado no laboratório do NATEL da UNESP-Sorocaba com as amostras provenientes da furação do batoque a 0 e 90°, bem como com as amostras do lixamento das pás. O ensaio seguiu a norma ASTM D 3171 (2009) e foi utilizado forno-mufla marca Quimis modelo Q-318M24.

A determinação de teor de fibra/ resina a partir da queima de orgânicos é uma técnica que consiste no aquecimento da amostra para a remoção da parte orgânica e a conseqüente obtenção da parte inorgânica. É um dos ensaios mais comuns de serem realizados em empresas fabricantes de pás para turbinas eólicas.

Para tanto foram utilizados três cadinhos, que foram lavados, secados no forno-mufla de 500 a 600°C pelo período de 20 minutos, resfriados em dessecador e pré-pesados. Colocou-se a quantidade de 1g da amostra em cada cadinho e estes foram levados para o forno-mufla pré-aquecido em 500°C. Aumentou-se a temperatura para 565°C e deixou-se durante duas horas e meia. Posteriormente, as amostras foram colocadas no dessecador durante 20 minutos para resfriamento, pesadas e levadas novamente para o forno-mufla para um tempo de residência de 1 hora. Após novos resfriamentos e pesagem, as amostras foram colocadas novamente no forno-mufla por mais 40 minutos, após os quais foram novamente resfriadas e pesadas. No total, foram 250 minutos de forno.

Além de ensaios de caracterização do material de partida, o ensaio de determinação do teor de fibra/resina foi empregado ao final de cada experimento de pirólise, para verificar a extensão da reação.

4.3.3 Análise Granulométrica

A análise granulométrica das amostras a 0^o, 90^o e pó de lixamento foi realizada no Laboratório de Solos da UNESP-Sorocaba com jogo de peneiras.

A análise granulométrica consiste no peneiramento da amostra através de uma série de peneiras empilhadas em ordem decrescente de abertura das malhas das mesmas. Estas aberturas representarão o diâmetro das partículas.

Para o peneiramento realizado para as amostras de batoque 0^o, 90^o e pó de lixamento foi utilizada uma série de sete peneiras cujas dimensões das malhas são descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Série de peneiras utilizadas no ensaio de peneiramento.

N^o da Peneira (Mesh)	Abertura (NBR-mm)
Tampa	-
4	4,750
8	2,360
16	1,180
40	0,425
50	0,300
100	0,150
200	0,075
Prato	-

Colocou-se uma determinada massa inicial previamente pesada da amostra (329,80 g para a amostra de 0^o, 149,11 g para a de 90^o e 320g para a amostra do pó de lixamento) no conjunto de peneiras e agitou-se manualmente por 8 minutos. Pesou-se o material retido em cada peneira e determinou-se a porcentagem retida

nas mesmas dividindo o peso retido pelo peso original da amostra. (BARROS, 1993).

4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

O ensaio de DSC para amostras de pó nas duas direções (0° e 90°) e para o pó de lixamento foi realizado no Laboratório de Controle da Qualidade na empresa TECSIS (Tecnologia e Sistemas Avançados Ltda.), através do aparelho DSC 2 - (NETZSCH DSC 200 F3) e seguindo-se as normas ASTM D3417- 99 e D3418 - 08

A Calorimetria Exploratória Diferencial mede diretamente a energia envolvida em eventos térmicos. O princípio de funcionamento do equipamento pressupõe que a amostra e a referências sejam mantidas sempre em condições isotérmicas. Assim, se a amostra sofre alteração de temperatura promovida por um evento endotérmico ou exotérmico forçado por um aquecimento ou resfriamento controlados, os termopares detectam a diferença de temperatura entre ela e a referência. Automaticamente o equipamento modifica a potência de entrada de um dos fornos (da amostra ou da referência), de modo a igualar prontamente a temperatura de ambos. A diferença entre o calor fornecido à amostra e à referência é registrada em função da temperatura ou do tempo. (CANEVAROLO, 2003).

Para esse teste foi realizado um aquecimento em duplicata para cada amostra (0° e 90°) até a temperatura de 200°C a uma taxa de 20 K/min sofrendo resfriamento também a 20 K/min com nitrogênio como gás de arraste (20mL/min.). Este procedimento é típico para termofixos curados e amplamente aplicado nessa indústria como controle de qualidade. Para a amostra de pó de lixamento foi

necessário realizar dois aquecimentos, ambos nas mesmas condições já mencionadas, para que fosse possível estabelecer um ponto de transição.

A indústria de compósitos utiliza o ensaio DSC em uma série de aplicações, como forma indireta de avaliar o grau de cura das resinas e massas epóxi ao longo do processo de fabricação e no desenvolvimento de novos processos e produtos. Nesses casos, a temperatura de transição vítrea (T_g , do inglês, glass transition temperature) do material é a propriedade avaliada.

4.3.5 Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas dos resíduos na forma de pó em ambas as direções (0° e 90°) e pó de lixamento foram realizadas em equipamento NETZSCH TG 209 F1 da INA-Schaeffer, de Sorocaba-SP. Os mesmos tipos de análise foram realizados para avaliação do óleo de babaçu, o qual apresentou potencial como líquido de pirólise, como será abordado no item 4.3

A termogravimetria (TG) pode ser entendida como uma técnica analítica na qual a massa de uma determinada substância é constantemente monitorada por uma termo-balança, enquanto todo o conjunto é submetido a uma programação controlada de temperatura. (MANCINI, 2007). Neste caso, as amostras foram aquecidas de 20 a 800 °C (numa taxa de aquecimento de 20 K/min), empregando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio (N_2).

Em relação à apresentação dos resultados, os gráficos construídos têm como base as curvas termogravimétricas, as quais mostram o percentual de amostra (em

termos de massa) remanescente no sistema enquanto as mesmas são submetidas a um programa controlado de aquecimento. Já as curvas termogravimétricas derivadas (DTG, do inglês), representam a primeira derivada da curva de perda de massa e os picos são indicativos dos pontos onde ocorre a inflexão das curvas TG. Assim, há a possibilidade de uma melhor identificação de pontos onde a variação da massa da amostra é máxima ou ainda pontos nos quais a decomposição é nula (MANCINI, 2007)

Por meio dos gráficos obtidos foi possível a determinação da(s) etapa(s) de degradação, os teores de material remanescente e a determinação da temperatura de início de decomposição térmica do material. Esta última serviu de base para se determinar os parâmetros desejados da reação de pirólise.

4.4 Pirólise – Materiais, Equipamento e Procedimentos

Todos os ensaios de pirólise foram realizados na Unesp-Sorocaba, utilizando-se os seguintes materiais e equipamentos:

- Amostras na forma de pó de batoque a 0⁰ obtidas de resíduos da fabricação de pás eólicas;
- Óleo de babaçu como líquido de pirólise
- Reator em aço inoxidável que permitisse fechamento do sistema, obtenção de vácuo (para evitar reações indesejadas de oxidação-combustão do óleo e/ou polímero), agitação magnética e medição da temperatura na linha central do reator por meio de termopares tipo J

para a faixa de temperatura de 200 a 600°C e termômetro digital Instrutherm com datalogger e duas vias;

- Bomba de vácuo Quimis Q 355B com vácuo máximo de 650 mmHg e vacuômetro absoluto Salcas;
- Placa de aquecimento com agitação Quimis Q261-22

A Figura 8 apresenta uma fotografia do sistema de pirólise montado. A figura 8.a mostra o sistema de pirólise utilizado até o décimo oitavo ensaio (E18). A partir do décimo nono ensaio (E19), foram utilizadas folhas de alumínio para recobrir o reator conforme a figura 8.b, que permitiu que a temperatura de reação de 310°C fosse atingida.

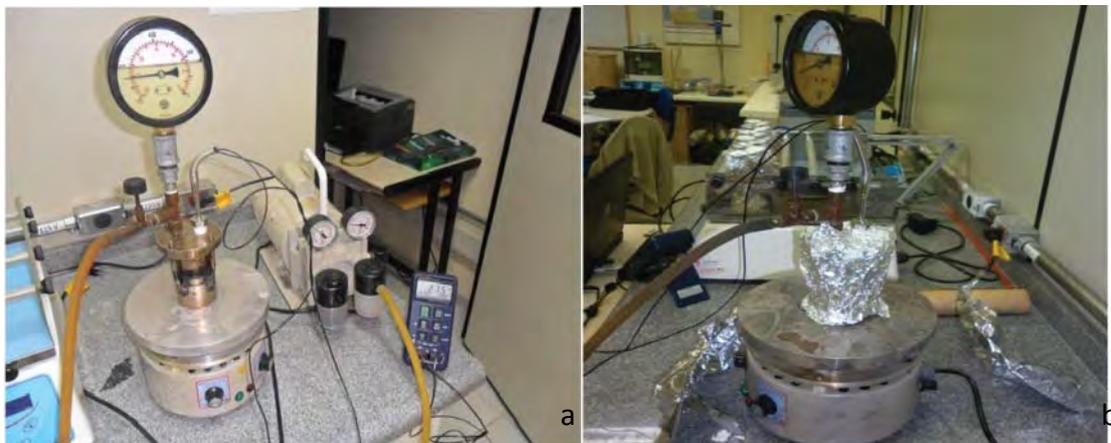


Figura 8 – Sistema de pirólise utilizado.

Realizaram-se os ensaios apenas com a amostra na direção de 0°, já que o teor de fibra para ambas as amostras (0° e 90°) apresentou-se bastante próximo, conforme será apresentado no item 5.1.2. Como será visto no item 5.2, a escolha do líquido de pirólise como sendo o óleo de babaçu (dentre vários outros analisados) foi devido à possibilidade de sua utilização em temperaturas próximas às temperaturas

em que são observadas as maiores taxas de degradação térmica do material em estudo.

O progresso da reação de pirólise foi mensurado com a realização de ensaios do teor de fibra/resina, conforme exposto no item 4.3.2. No caso da decomposição térmica da porção termofixa do compósito e sua transformação em fase sólida, líquida e/ou gasosa, evidentemente separadas do material, o percentual de fibra no resíduo sólido certamente aumenta, até o máximo de 100%, quando a pirólise é completa.

4.4.1 Secagem das Amostras

Antes de cada teste de pirólise e dos testes de fibra/resina para acompanhamento da extensão da reação, foi realizada a secagem das amostras no Laboratório da UNESP-Sorocaba em estufa marca Nova Ética.

A secagem da amostra consiste em seu aquecimento para a liberação da água a fim de que não haja interferência no peso da amostra utilizada na pirólise ou no ensaio posterior a ela.

Para tanto, as amostras pesadas foram colocadas na estufa à 80^oC durante uma hora em um cadinho pré-presado e seco em forno-mufla de 500^oC a 600^oC por aproximadamente 20 minutos. Após, deixou-se o cadinho por 20 minutos no dessecador, realizou-se a pesagem e calculou-se a perda de água da amostra.

4.4.2 Testes de Pirólise

Os ensaios de pirólise foram separados em dois tipos:

- 1) Ensaio com variação do tempo e temperatura da reação sem a presença do líquido de pirólise
- 2) Ensaio com variação do tempo e temperatura da reação com a presença do líquido de pirólise na proporção 1:2 (massa de resíduo: massa do líquido)

Foram realizados 27 ensaios de pirólise a vácuo, sendo que os três primeiros foram feitos sem a instrumentação (termopares) e com o auxílio de um termômetro analógico de imersão e os demais com o uso de termopar. Em cada teste foram anotadas a massa inicial e final de amostras obtidas e as respectivas perdas de massa, bem como a temperatura a cada 10 minutos.

Exceções ocorreram para o quarto, quinto e décimo - quarto testes, sendo que no quarto teste não foi possível anotar as temperaturas a cada 10 minutos, somente a primeira e última observadas, pois ocorreram problemas com o termopar durante o processo de pirólise. No quinto teste, realizado com o líquido de pirólise, o tempo de duração foi de 25 minutos, anotando-se apenas a temperatura final, e o ensaio foi realizado com o reator aberto para a verificação das características do óleo; Já no décimo – quarto teste foi verificado um problema no sistema de aquecimento sendo necessário interromper o ensaio. Devido a essas peculiaridades esses ensaios não foram considerados no capítulo de resultados.

Para todos os experimentos foram medidas duas temperaturas (T1 e T2) que representam as temperaturas observadas com o termopar, sendo que a temperatura

mais baixa (T2) corresponde à temperatura 40 mm acima da base do reator e a temperatura mais alta (T1) corresponde à temperatura 10 mm acima da base do reator conforme Figura 9.

A massa inicial de resíduo utilizada nos experimentos variou de 5 gramas no experimentos sem óleo até 8 gramas nos experimentos com óleo. A altura da camada de material nos experimentos sem óleo atingiu 10 mm da base do reator enquanto nos experimentos com o uso de óleo atingiu 18 mm da base do reator. Dessa forma, a temperatura T2 medida em todos os experimentos foi ignorada e, portanto não incluída nos resultados.

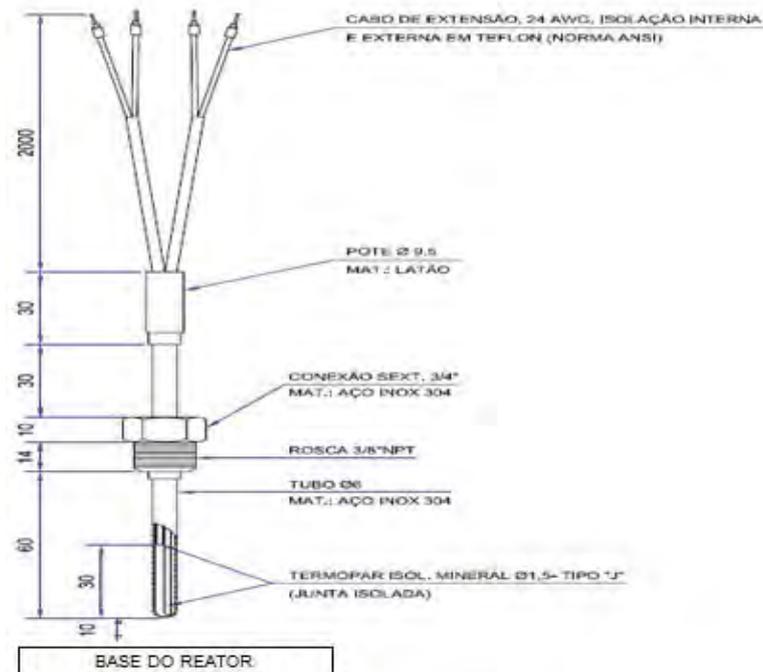


Figura 9 – Esquema do termopar utilizado.

A finalidade do teste de pirólise é encontrar quais parâmetros levam a maior porcentagem de fibra de vidro (máximo de 100%) que possa ser recuperada. Por

isso, há variações na quantidade de amostra utilizada, na utilização do líquido de pirólise ou não e variações no tempo e temperatura.

As temperaturas e tempos utilizados nos testes realizados variaram entre 215°C a 310°C e de 30 a 300 minutos respectivamente. Esses parâmetros consideram somente o tempo de patamar, ou seja, a temperatura objetivo a qual o material foi exposto. Com o intuito de padronizar a taxa de aquecimento para um valor entre 3°C/min a 6°C/min, a placa de aquecimento foi aquecida à temperatura máxima por um intervalo de 20 a 25 minutos e somente após esse período o reator entrou em contato com a chapa. A Figura 10 apresenta um gráfico temperatura *versus* tempo genérico do ciclo de pirólise.

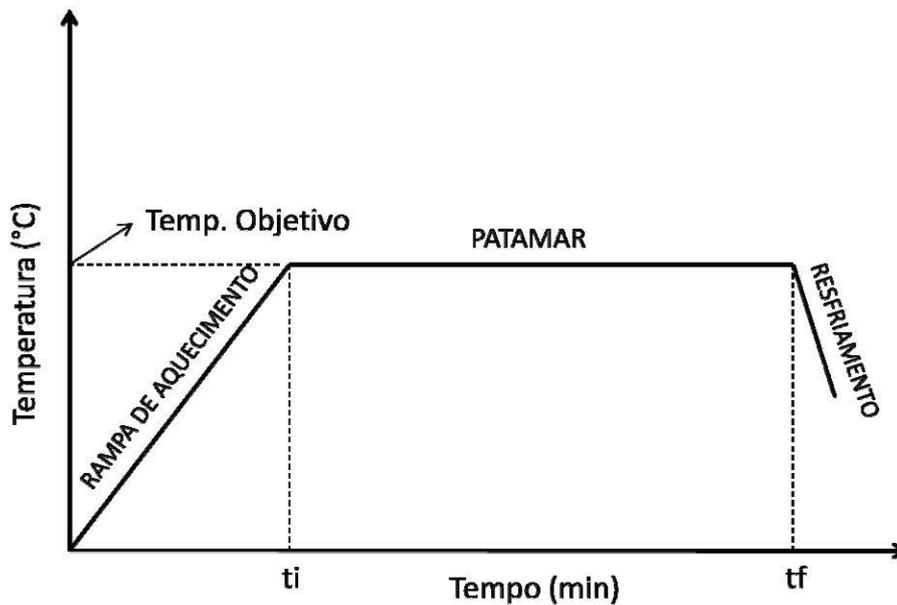


Figura 10 – Esquema genérico do ciclo de pirólise

A agitação magnética também foi utilizada nos experimentos com o objetivo de homogeneizar as condições internas. Para isso um pequeno agitador metálico foi introduzido no reator estando sujeita ao campo magnético gerado pelo equipamento.

4.5 Incorporação de resíduos em matriz termofixa e preparo de corpos de prova para ensaios mecânicos

A incorporação de resíduos em matriz termofixa foi realizada no laboratório de Qualidade da Tectis – Tecnologia e Sistemas Avançados tendo como matriz a resina epóxi RIM135 e endurecedor a base de poliamina RIM1366 da marca Hexion, ambos utilizados no processo de fabricação das pás. Resina e os resíduos (pó de batoque 0° e pó de lixamento) foram previamente misturados e homogeneizados a uma razão de 90% de resina com 10% de carga sendo então levados por 15 minutos a um sistema de desgaseificação para retirada das bolhas de ar. A desgaseificação ocorre dentro de um dessecador vedado no qual o material homogeneizado é colocado e um nível de vácuo da ordem de 100 mmbar é aplicado. O valor de 10% de resíduos foi escolhido devido a ter sido reportado na literatura que, ao menos para sistemas à base de resina de poliéster/fibras, carregamentos dessa ordem ou inferiores não pioravam propriedades da matriz e que maiores acarretavam um aumento muito grande de viscosidade da massa ainda fluida (BLEDSKI, 1992;SCHEIRS, 1998).

Após a desgaseificação, o composto foi vertido em um molde com as dimensões definidas pela norma ASTM D638, para a confecção de corpos de prova para os ensaios de tração (ASTM, 2010). No caso da confecção dos corpos de prova de flexão, a resina após a desgaseificação foi vertida em molde de placa plana e posteriormente cortados os CDPs com um serra segundo a norma ISO 178 (ISO, 2010). Aguardado o tempo de cura do material, de aproximadamente 8 horas à temperatura ambiente, os CDPs e as placas foram desmoldados e levados para

um forno-mufla no qual foram pós-curados por 6 horas a uma temperatura de 70 °C, condições semelhantes as utilizadas para uma pá eólica.

Utilizando procedimento similar, foram também produzidos CDP's para ensaios de tração e placas (posteriormente cortadas em formato de CDPs para ensaios de flexão) somente com a resina pura, que serviram como referência para o estudo em questão.

4.6 Ensaios mecânicos – Tração

O ensaio de tração consiste basicamente em puxar (tracionar) um corpo de prova (CDP) com dimensões conhecidas e normalizadas. Os parâmetros de resposta do material são medidos e analisados para se obter informações importantes acerca do comportamento mecânico do material.

Tipicamente, o CDP é preso por duas garras, uma fixa e outra móvel. A garra móvel se desloca com uma velocidade constante gerando uma força F e uma deformação. A garra para se movimentar quando o CDP é rompido. O esquema de um teste de tração é apresentado na Figura 11.

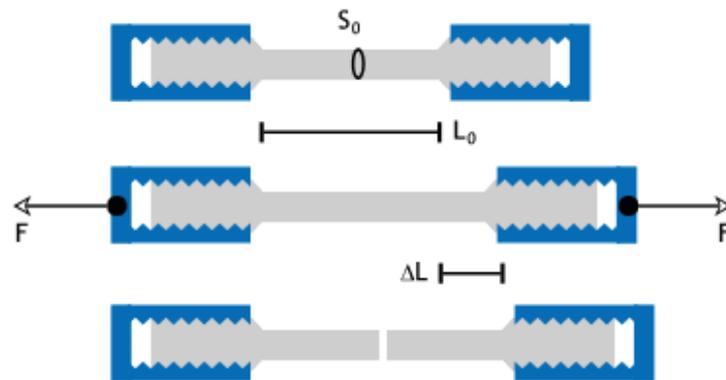


Figura 11 – Esquema de um ensaio de tração.

A força de tração (F) dividida pela da área da seção transversal do CDP (A) dá origem à tensão de tração (σ), conforme a equação 2, parâmetro que independe das dimensões do material. Da mesma forma, a deformação (ϵ) é dada pela relação entre a variação entre o comprimento final e inicial do CDP (ΔL), conforme a equação 3. (CANEVAROLO, 2003).

$$\sigma = F/A \quad (2)$$

$$\epsilon = \Delta L/L_0, \quad (3)$$

onde L_0 é o comprimento inicial do CDP

Dessas relações é obtido o gráfico de Tensão (σ) x Deformação (ϵ), o qual permite analisar o comportamento mecânico dos materiais quando submetidos a cargas tratoras. A Figura 5 apresenta um gráfico tensão versus deformação típico, com parâmetros importantes de serem obtidos, como os pontos de tensão máxima, de deformação na ruptura e o módulo de elasticidade.

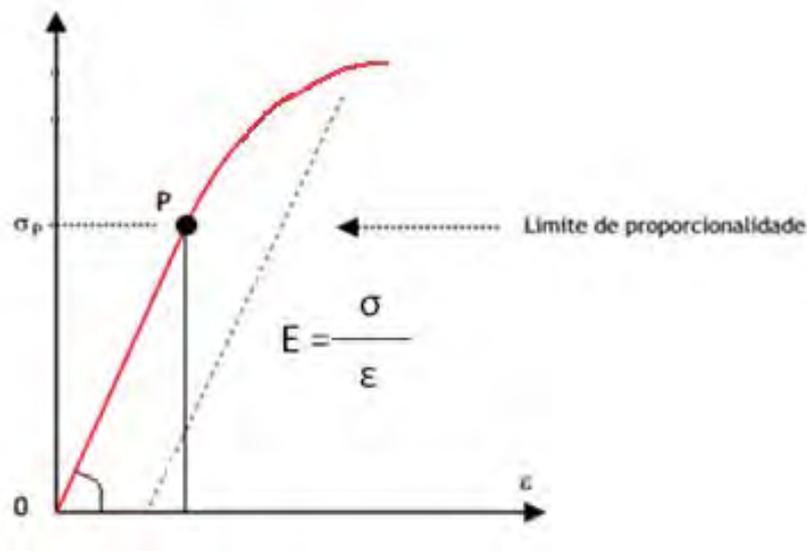


Figura 12 – Gráfico tensão versus deformação típico com parâmetros importantes.

Dentre os parâmetros, o Módulo de Elasticidade (E) tem o significado físico de rigidez de um material. Já a Resistência à Tração dá a idéia da capacidade que o material tem de resistir a tensões no limite de elasticidade, escoamento e ruptura sendo uma propriedade bastante utilizada como base para design de produtos e desenvolvimento de processos.

Os ensaios foram realizados na máquina EMIC modelo 1000, do Laboratório de Qualidade da Tectis – Tecnologia e Sistemas Avançados, Sorocaba –SP, utilizando 2 mm/min. como taxa de tração. A aquisição de dados foi feita com a utilização de extensômetro e um software instalado em um computador.

4.7 Ensaios mecânicos – Flexão

O ensaio de flexão é utilizado para a caracterização de materiais sob condições de flexão e é de grande importância científica e tecnológica.

O tipo de ensaio mais comum utilizado para polímeros é o ensaio de 3 pontos, definido pela norma ISO 178.

Por esse tipo de ensaio, o corpo de prova é bi-apoiado em um apoio fixo e recebe uma carga em seu centro conforme figura 13. A distância entre apoios está diretamente ligada às dimensões do corpo de prova (CANEVAROLO, 2003).

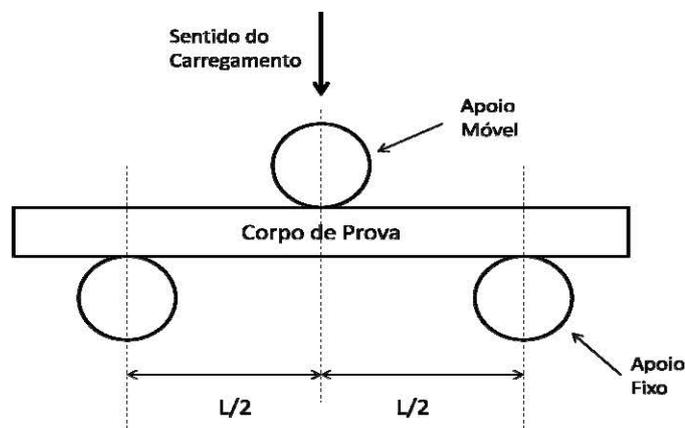


Figura 13 – Esquema do ensaio de flexão

Os corpos de prova foram ensaiados na máquina EMIC modelo 1000 do Laboratório de Qualidade da Tectis, utilizando velocidade do ensaio de 1 mm/min. A aquisição de dados foi feita com o uso de um software instalado em um computador.

4.8 Ensaio mecânicos – Dureza

A dureza é a propriedade dos materiais que pode ser definida pela capacidade do material resistir à penetração.

Os ensaios de dureza foram realizados no Laboratório de Qualidade da Tecsis – Tecnologia e Sistemas Avançados com o uso de um durômetro portátil Importécnica Shore D calibrado de acordo com a norma ASTM D2240/75.

Foram realizadas três medidas de dureza nos corpos de prova provenientes do ensaio de tração de cada material testado conforme item 4.5

4.9 Poder calorífico superior (PCS)

A determinação do poder calorífico superior foi realizado através da aplicação da técnica da bomba calorimétrica segundo a norma ASTM D-2015 (2000). O poder calorífico superior é a soma da energia liberada na forma de calor mais a energia de vaporização da água nas reações de oxidação. O poder calorífico inferior é somente a energia liberada na forma de calor.

Foram caracterizados 2 tipos de amostras: os resíduos do pó de batoque e resíduos do pó de lixamento conforme o planejamento inicial.

Para a realização do ensaio, é necessário conhecer o equivalente em água do calorímetro o qual é determinado pelo uso de um padrão de ácido benzóico de poder calorífico conhecido.

A bomba calorimétrica é utilizada para medir o calor liberado em uma reação de combustão. Uma amostra do combustível é fechada dentro de um recipiente de

metal com atmosfera de oxigênio sob alta pressão. A bomba é então mergulhada em um recipiente com água em seu interior e uma faísca é utilizada para promover a ignição do combustível. A temperatura da água é medida em função do tempo antes e depois do processo de ignição. Conhecendo-se a massa de água do sistema, a massa e calor específico do recipiente, as curvas de aquecimento e resfriamento da água, pode-se determinar a volume constante o poder calorífico superior do combustível.

As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Combustão do Departamento de Engenharia Térmica e Fluidos na Faculdade de Engenharia Mecânica/UNICAMP em equipamento ANALIS 36862.

4.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é um método de caracterização muito utilizado na investigação da estrutura de materiais quando se deseja alta resolução de imagem.

A técnica é baseada na emissão de elétrons primários por um emissor que passa por um conjunto de lentes magnéticas e atinge a amostra que por sua vez libera elétrons secundários, retroespalhados e raios X. (CANEVAROLO, 2003)

A imagem é formada através da captação dos elétrons ejetados da amostra por detectores que são ampliados e enviados para um tubo raios catódicos onde a imagem é definida e resolvida. Os raios X emitidos são analisados em detectores especiais e mostram a variação espacial de concentração dos elementos químicos

em determinada região. O conjunto desses aparatos tecnológicos forma o Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado à Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Metais da INA - Schaeffler do Brasil, com um microscópio Quanta Inspect S FEI, acoplado a um dispositivo de espectroscopia de energia dispersiva EDS - INCA x-sight – Oxford.

Para realização da microscopia, as amostras foram coladas em um porta-amostra de alumínio e foram posteriormente recobertas com ouro no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP – São Paulo.

As observações foram realizadas nas faces fraturadas dos corpos de prova do ensaio de tração descritos no item 4.6. A técnica também foi usada na avaliação do pó de batoque, pó de lixamento e da fibra pós-queima.

4.11 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é o estudo dos processos de interação desta radiação eletromagnética (de comprimento de onda variando de 0,75 μm a 1.000 μm) com a matéria, que por sua vez responde à radiação apresentando vibrações que podem ser, por exemplo, do tipo estiramento, deformação angular e torção. Essa técnica utiliza o princípio do interferômetro de Michelson.

Por esse princípio, um feixe eletromagnético de comprimentos na faixa da radiação infravermelha passa por um divisor que separa o feixe em duas partes que

são direcionadas para um espelho fixo e para um espelho móvel em uma determinada posição inicial. A recombinação desse feixe que consegue atravessar a amostra é direcionada para o detector que mede sua intensidade conforme Figura 14. A variação da posição do espelho móvel gera uma diferença no caminho óptico e esta influencia a intensidade do feixe. A análise destas variáveis depois de efetuada a transformada de Fourier da origem ao espectro natural no infravermelho.

Os ensaios foram realizados no Laboratório do Grupo de Estudos Ambientais da UNESP de Sorocaba em um Espectrômetro VARIAN 6060 FTIR de região média (400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}) em modo de Refletância Total Atenuada (ATR) com 32 scans e com uma resolução de 8 cm^{-1} .

Foram analisadas amostras do óleo de babaçu puro, material utilizado como óleo de pirólise, e o óleo de babaçu pós-reação de pirólise nas condições do ensaio 26 (E26).

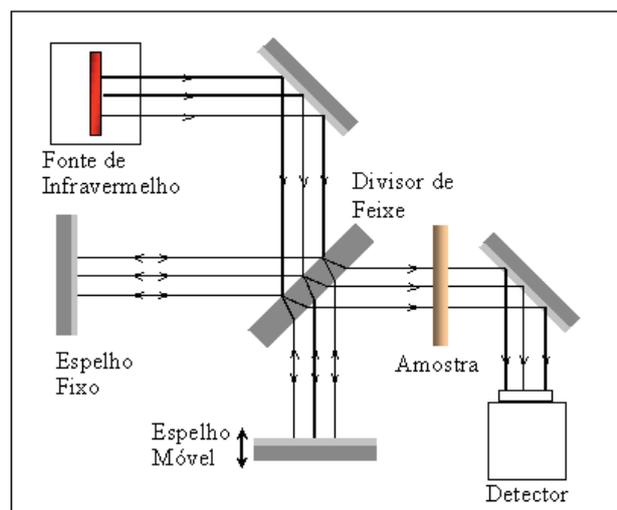


Figura 14 – Esquema de funcionamento do espectrômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (fonte: <http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm>)

5) RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do Material de Partida

As Tabelas 3 e 4 e 5 fornecem os valores de densidades das amostras de resíduos de fibra/ resina para as duas direções 0° , 90° e pó de lixamento. Nas Tabelas os desvios-padrão (DP) das medidas em relação às médias também são apresentados.

Tabela 3 – Resultados de densidade (ρ) da amostra de resíduos de fibra/ resina a 0°

Picnômetros	Massa (g)				ρ (g/cm ³)
	m_0	m_l	m_s	m_{sL}	
1°	38,9062	78,1801	39,9155	78,9385	6,290
2	41,603	80,9346	42,6034	81,6825	6,413
Média ± DP					6,352 ± 0,087

Obs.: massa específica do álcool etílico – 1,591 g/cm³

Tabela 4 – Resultados de densidade (ρ) da amostra de resíduos de fibra/ resina a 90°

Picnômetros	Massa (g)				ρ (g/cm ³)
	m_0	m_l	m_s	m_{sL}	
1°	41,5021	80,9656	42,5077	81,5921	4,295
2°	38,0055	78,5363	40,0131	79,1316	3,839
Média ± DP					4,067 ± 0,322

Obs.: massa específica do álcool etílico – 1,595 g/cm³

Tabela 5 – Resultados de densidade (ρ) da amostra de resíduos de pó de lixamento

Picnômetros	Massa (g)				ρ (g/cm ³)
	m_0	m_l	m_s	m_{sL}	
1°	41,4295	81,5176	42,4321	82,0959	3,8526
2°	38,9346	79,1053	39,9506	79,6564	3,4575
Média ± DP					3,6551 ± 0,197

Observa-se pelas Tabelas 3 e 4 que os resíduos de fibra/ resina a 0° apresentam um valor de densidade maior (6,352 g/cm³) se comparado com os resíduos a 90° (4,067 g/cm³). A grande diferença nos resultados a princípio não pode ser explicada pelas pequenas diferenças no teor de fibra e granulometria apuradas nos capítulos posteriores devendo estar diretamente ligadas ao método de medição da densidade (picnometria). Como será visto no item 6.2, em qualquer direção, o pó

obtido apresentou densidade bem superior aos candidatos aos líquidos de auxílio de pirólise, o que indica que durante a reação haverá o completo molhamento do sólido, tendendo a favorecer a reação.

Os resultados das medidas de densidade do pó de lixamento (Tabela 5) mostraram que o pó de lixamento é na média menos denso que o resíduo de pó de batoque, provavelmente pela presença de outros materiais misturados, como madeira e poliuretano, presentes na pá ou utilizados no acabamento das mesmas.

5.1.1 Teor de Fibra/ Resina

As Tabelas 6 e 7 apresentam os resultados obtidos das massas dos cadinhos e das amostras utilizadas, assim como os valores de massas obtidas em cada pesagem do material após o aquecimento em mufla para as amostras nas duas direções, 0^0 e 90^0 , respectivamente.

Tabela 6 – Resultados de massas dos cadinhos, amostras e do material a 0° em cada pesagem.

AMOSTRA 0°	Massa (g)					
	Cadinhos	Cadinhos	Amostras	Cadinho+ Amostra	1° total	2° total
1	37,7199	1,0005	38,7204	38,4360	38,4346	38,4338
2	31,1519	1,0010	32,1529	31,8618	31,8611	31,8602
3	39,2512	1,0013	40,2525	39,9660	39,9647	39,9643

Tabela 7 – Resultados de massas dos cadinhos, amostras e do material a 90° em cada pesagem.

AMOSTRA 90°	Massa (g)					
	Cadinhos	Cadinhos	Amostras	Cadinho+ Amostra	1° total	2° total
1	36,5818	1,0008	37,5826	37,3046	37,3051	37,3038
2	32,3772	1,0004	33,3776	33,0988	33,0989	33,0969
3	42,1985	1,0008	43,1993	42,9189	42,9191	42,9183

Somando o valor da massa do cadinho com o valor respectivo da massa da amostra e subtraindo do valor de massa obtida na terceira pesagem (pois representa o final do ensaio), obtém-se a quantidade de orgânicos liberados depois da queima. Subtraindo-se o valor da massa da amostra inicial pelo respectivo valor da quantidade de orgânicos liberados e dividindo-se pela massa inicial da amostra, resulta o teor de fibra que o composto apresenta. Dessa forma, os valores obtidos do teor de fibra para ambas as amostras (0° e 90°) são descritos na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados relativos ao teor de fibra em ambas as amostras (0° e 90°).

Cadinhos	Teor de Fibra (%)	
	AMOSTRA 0°	AMOSTRA 90°
1	71,39	72,20
2	70,83	71,97
3	71,31	71,98
Média ± DP	71,18 ± 0,30	72,05 ± 0,13

Observa-se pela Tabela 8 que o teor de fibra apresentou-se alto e próximo para ambas as amostras. Este fato pode colaborar para a obtenção de uma quantidade razoável de fibra de vidro, a qual se pode recuperar via pirólise ou queima da fração polimérica presente. Ainda, algumas considerações podem ser feitas com relação aos resultados da Tabela 8 e às potencialidades dos resíduos.

- Como nas duas direções as amostras apresentaram teores de fibras semelhantes, não comprovou-se a suspeita de que a amostra furada a 0° pudesse conter uma quantidade significativamente maior de fibra que a de 90°, pelo fato das fibras serem colocadas na resina paralelamente ao eixo do cilindro. Como já comentado, os resultados de densidade (5.1) de certa maneira sugerem interpretações diferentes, pois as amostras obtidas da direção 0° apresentaram-se mais densas que as de 90°, o que seria indicativo de mais fibra, sabidamente mais pesada que a resina. Assim, a furação dos batoques, independente da direção, mostrou-se indicada para a obtenção do compósito em pó;
- O material analisado é um candidato de potencial limitado em relação à queima visando à recuperação energética em uma usina térmica, dada a baixa quantidade de material apto a entrar em combustão, no caso, 28-29%. Porém, essa usina poderia gerar uma quantidade razoável de fibra de vidro, provavelmente apta a vários mercados. Também como já comentado no item 3.3.2, a pirólise pode ser uma alternativa técnica e economicamente viável para estes resíduos, obtendo-se óleos e gases úteis, além da fibra.
- O material pode ser considerado bastante interessante para o co-processamento em cimenteiras, uma vez que podem utilizar o vidro na composição do cimento final;
- Dada a porção majoritária de fibra de vidro, é bastante provável que esse material na forma de pó, sem passar por pirólise ou combustão, tenha a capacidade de reforçar matrizes poliméricas, emprego relativamente comum das fibras de vidro.

Observa-se na tabela 9 o resultado do teste de fibra/resina para o material proveniente do lixamento para acabamento da superfície das pás.

Tabela 9 – Resultados relativos ao teor de fibra para amostra de lixamento

Descrição	Massa da Amostra (g)	Fibra (g)	Resina (g)	Resina (%)	Fibra (%)
Amostra 1	2,0636	0,8114	1,2522	60,68	39,32
Amostra 2	2,0233	0,8036	1,2197	60,283	39,72
Amostra 3	2,0597	0,8176	1,2421	60,305	39,69
Média ± DP					39,57±0,22

Observa-se que as três amostras retiradas do sistema de coleta de pó apresentam porcentagens de orgânico da ordem de 61% (39% é fibra de vidro), fato que torna esse material bem mais atraente para a queima e recuperação energética que o batoque.

As diferenças entre os teores de inorgânicos das amostras de pó de batoque e pó de lixamento podem ser traduzidas qualitativamente em diferenças na composição dos materiais.

5.1.2 Análise Granulométrica

A figura 15 apresenta os valores obtidos das massas retidas e a porcentagem de massa retida em cada peneira para as amostras de 0°, 90° e pó de lixamento.

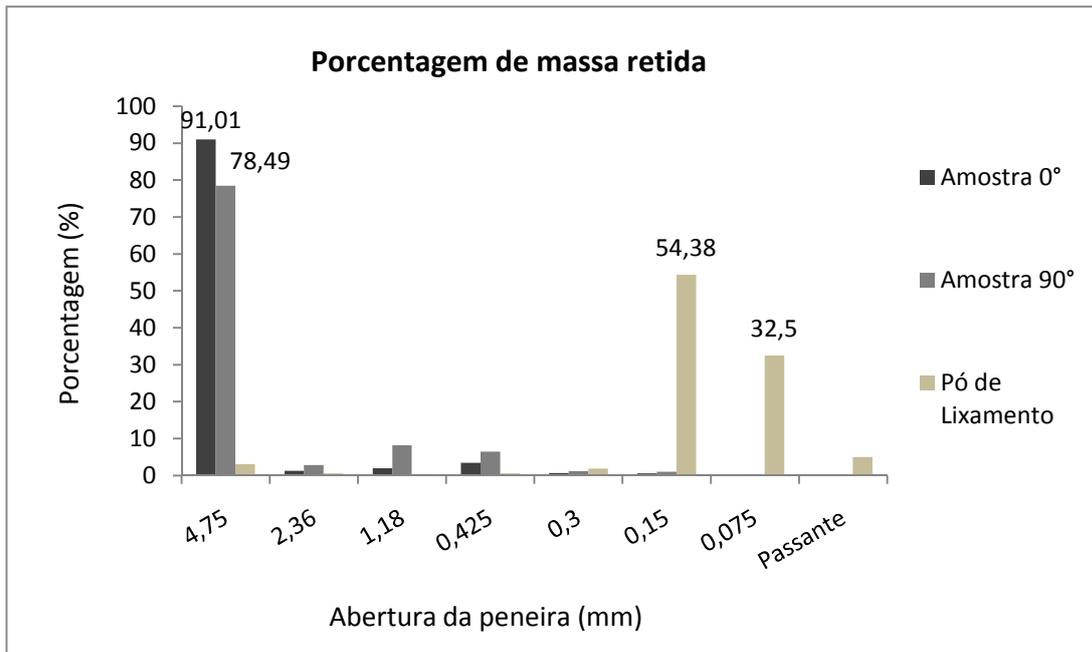


Figura 15 – Resultado da análise granulométrica

Observa-se que nas amostras de 0° e 90° que no mínimo 78% do material têm tamanho de partícula superior a 4,75 mm. Independentemente da diferença de resultados entre as amostras, observa-se que se tratam de amostras bastante homogêneas, com a maior parte tendo cerca de 5 mm de diâmetro. Apesar de ser desejável o mais fragmentado possível, o que faz com que frações, por exemplo, de diâmetro inferior a 0,075 mm sejam mais aptas à despolimerização, essa homogeneidade é interessante para a otimização de uma reação química heterogênea (sólido-líquido) e posteriormente em estudos de ampliação de escala.

Além disso, trata-se de um material cujo manejo é mais simples e menos insalubre do que pós muito finos, como os que apresentem diâmetros menores que 0,075mm.

No caso da amostra de pó de lixamento também se observa uma grande homogeneidade com mais de 85% das partículas tendo dimensões entre 300 μm e 75 μm . Comparativamente o pó de lixamento se apresenta como um material mais fino do que ambas as amostras do pó de batoque.

5.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

As Figuras de 16 a 21 apresentam as curvas geradas no aquecimento das amostras do pó de batoque a 0°, 90° e pó de lixamento pelo ensaio de DSC, realizado em duplicata.

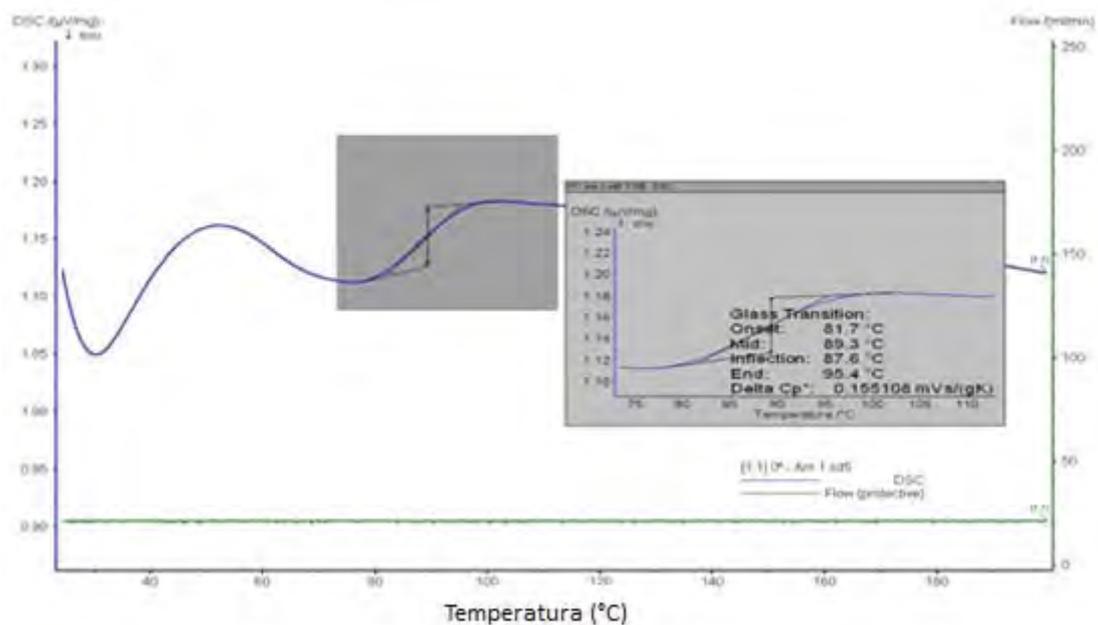


Figura 16 – Curva de DSC da amostra 1 na direção 0°.

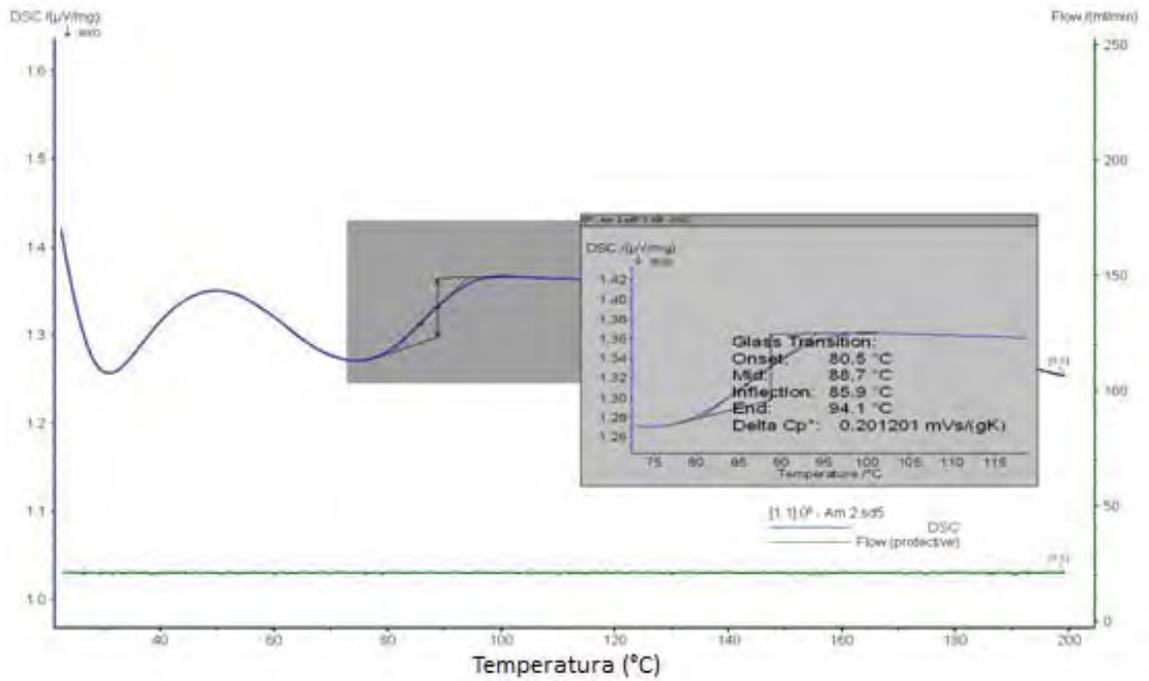


Figura 17 – Curva de DSC da amostra 2 na direção 0°.

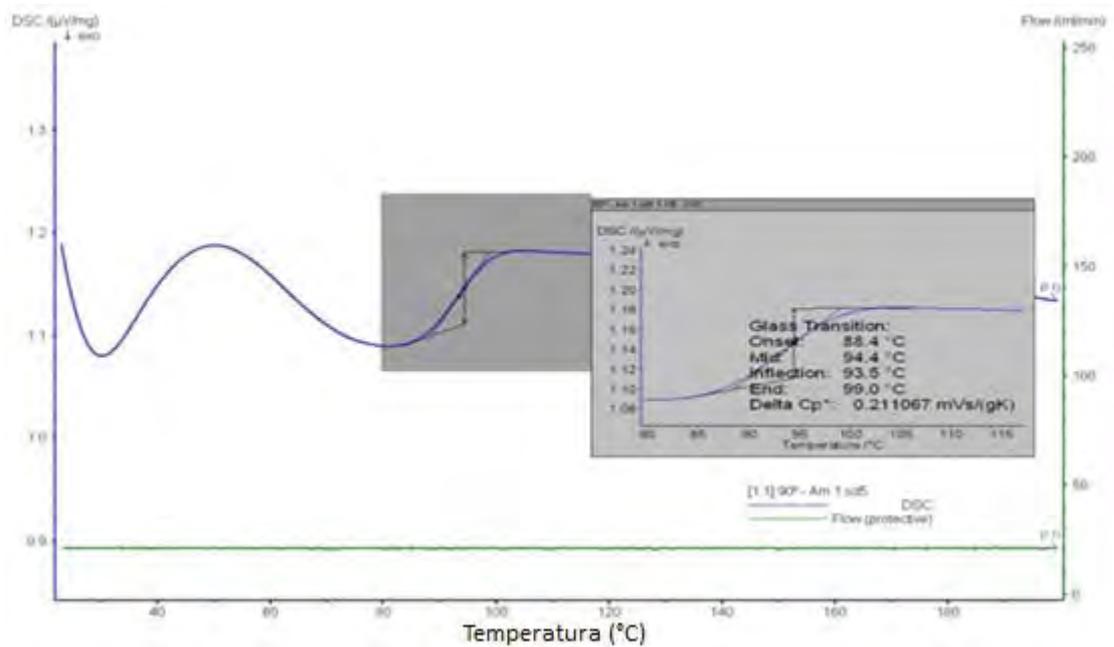


Figura 18 – Curva de DSC da amostra 1 na direção 90°.

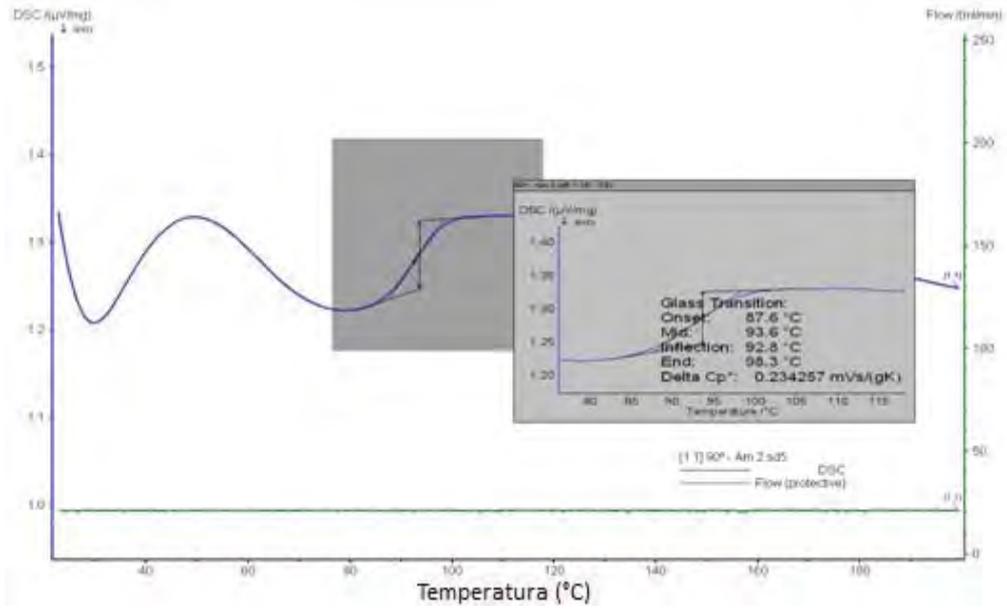


Figura 19 – Curva de DSC da amostra 2 na direção

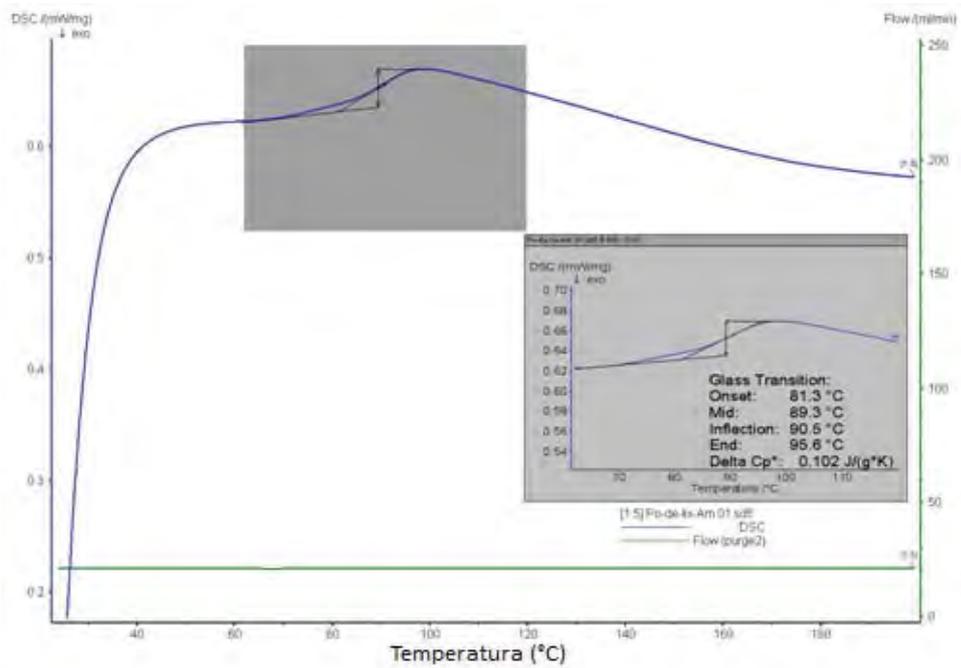


Figura 20 – Curva de DSC da 1ª amostra – pó de lixamento

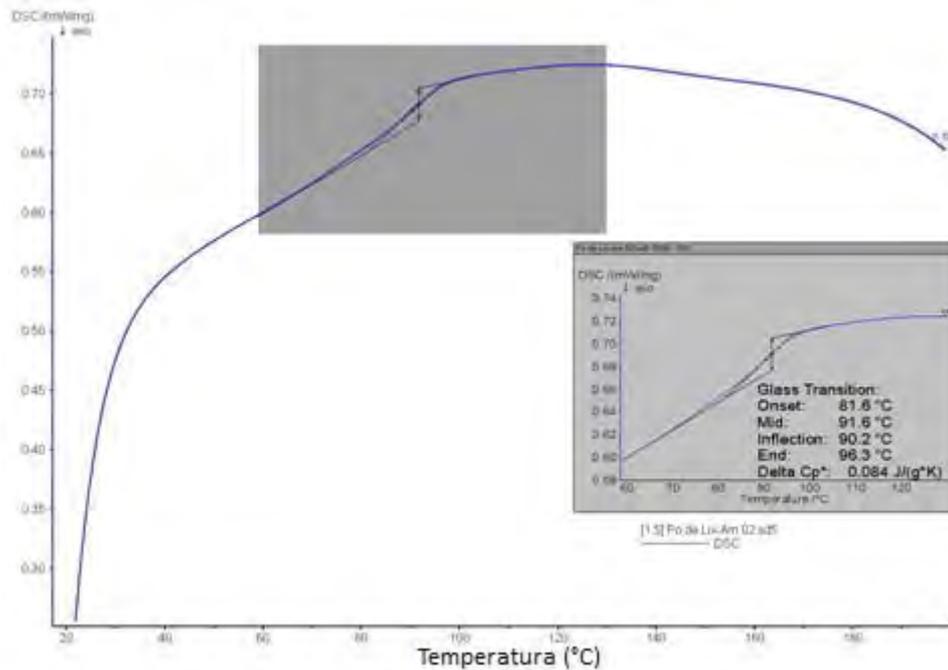


Figura 21 – Curva de DSC da 2ª amostra – pó de lixamento

A Tabela 10 apresenta valores obtidos de temperatura de transição vítrea no aquecimento das amostras de pó de batoque a 0°, 90° e pó de lixamento nos modos “onset” (início da transição térmica), “end point” (final) e “mid point”, sendo esse último tomado como T_g do material, padronizado como a metade da variação do calor específico (ΔC_p).

Tabela 10 – Resultados relativos a temperatura de transição vítrea no ensaio de DSC.

Temperatura de Transição Vítrea				
DESCRIÇÃO	ONSET (°C)	MID POINT (°C)	END POINT (°C)	ΔC_p J/(g/K)
0° - Amostra 1	81,7	89,3	95,4	0,155
0° - Amostra 2	80,5	88,7	94,1	0,201
90° - Amostra 1	88,4	94,4	99,0	0,211
90° - Amostra 2	87,6	93,6	98,3	0,234
Lixamento - Amostra 1*	81,3	89,3	95,6	0,102
Lixamento - Amostra 2*	81,6	91,6	96,3	0,084

* Resultado do 2° aquecimento

Observa-se pela Tabela 10 que a temperatura de transição vítrea do polímero situa-se entre 88,7 e 94,4 °C, tendo sido registrado uma média de 89°C para as amostras obtidas a 0° e 94 °C para as amostras furadas a 90°. Observa-se ainda que, no geral, a amostra de 90° apresenta temperaturas superiores no seu aquecimento em relação à amostra de 0°.

Uma conclusão importante deste ensaio é que o sistema de pirólise deverá prever temperaturas no mínimo superiores a 94,4 °C, pois a partir desse valor existe energia térmica suficiente para a movimentação da fração amorfa da estrutura, o que é fundamental para facilitar a entrada do líquido de pirólise e para a quebra por calor propriamente dita.

É possível observar nas figuras 16 a 19 uma mudança da linha base semelhante à formação de um pico anteriormente à região de transição vítrea do material. Apesar da semelhança, a mudança da linha base não está relacionada a qualquer tipo de transição e sim a um menor contato da amostra em pó com a capsula do DSC.

Observa-se ainda pela Tabela 10 que para a amostra de lixamento, a média do T_g registrado foi de $90,4^\circ\text{C}$ tendo sido possível somente registrar o evento durante o 2º aquecimento, sugerindo a presença de materiais de composições diferentes em relação a amostra do pó de batoque.

5.1.4 Análises Termogravimétricas

Na Figura de 22 são apresentadas as curvas termogravimétricas (TG) obtidas para as amostras de pó de batoque 0° e 90° , enquanto nas Figura 23 e 24 as curvas de duas amostras de pó de lixamento. A Figura 25 apresenta as curvas de TG de todas as amostras juntas.

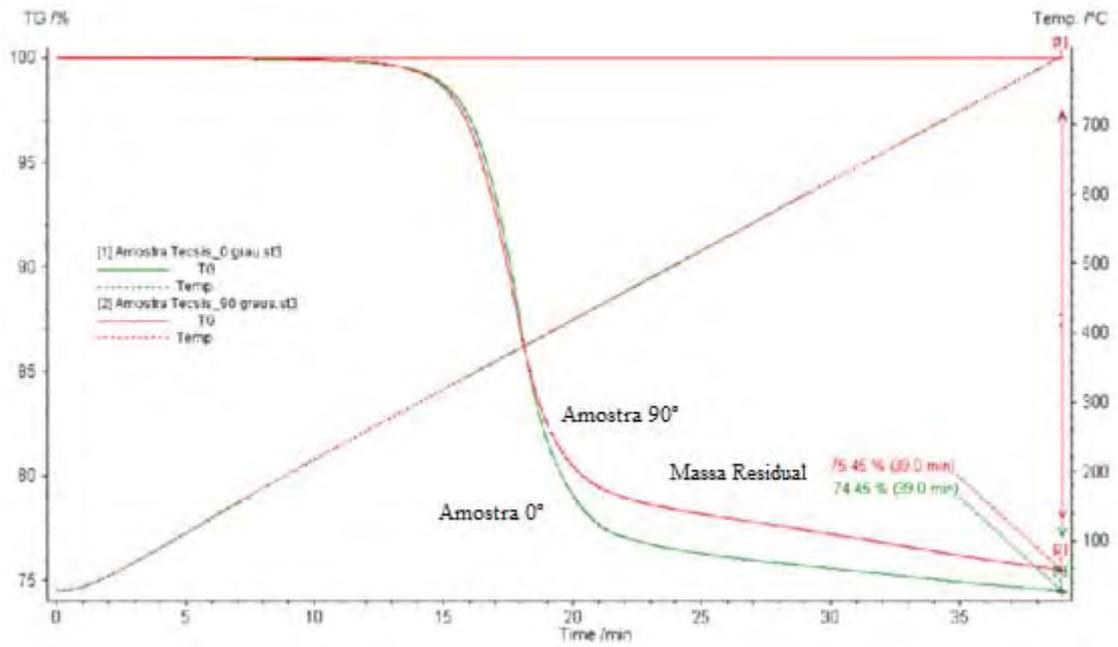


Figura 22 – Curva de TG para a amostra de 0° (verde) e 90° (vermelho) .

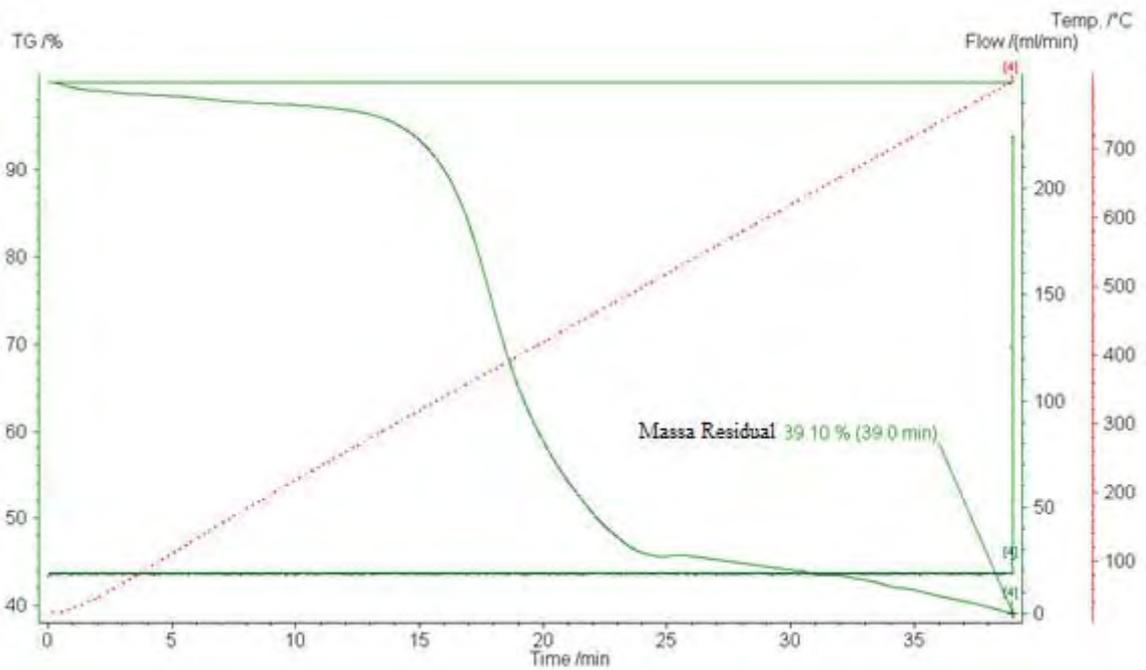


Figura 23 – Curva de TG para a amostra da 1ª amostra do pó de lixamento

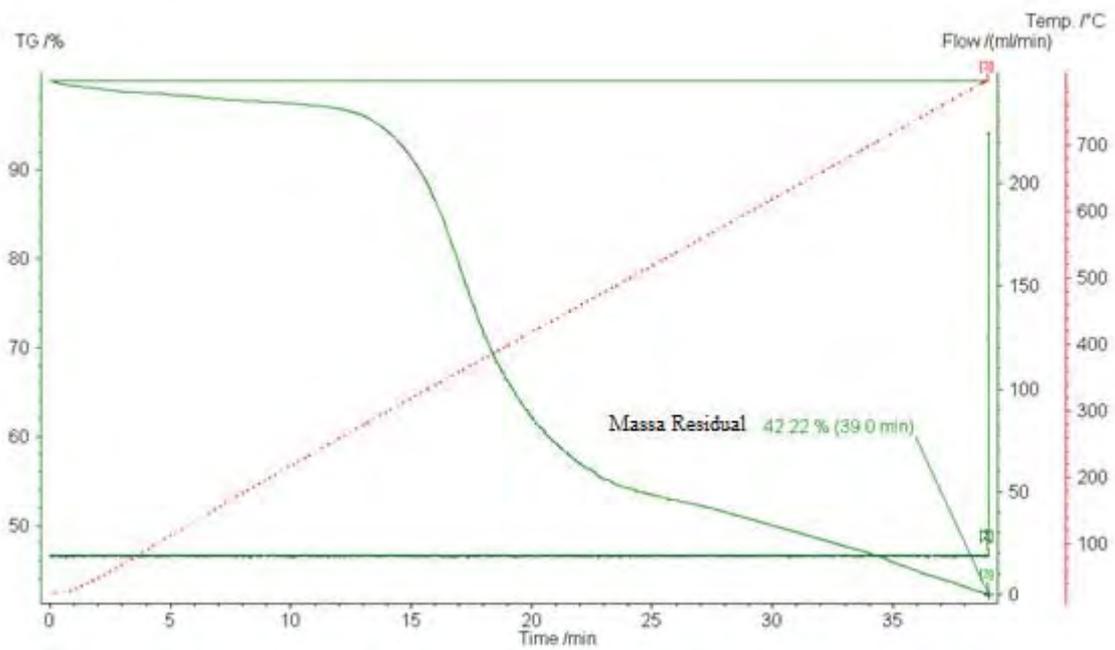


Figura 24 – Curva de TG para a 2ª amostra do pó de lixamento

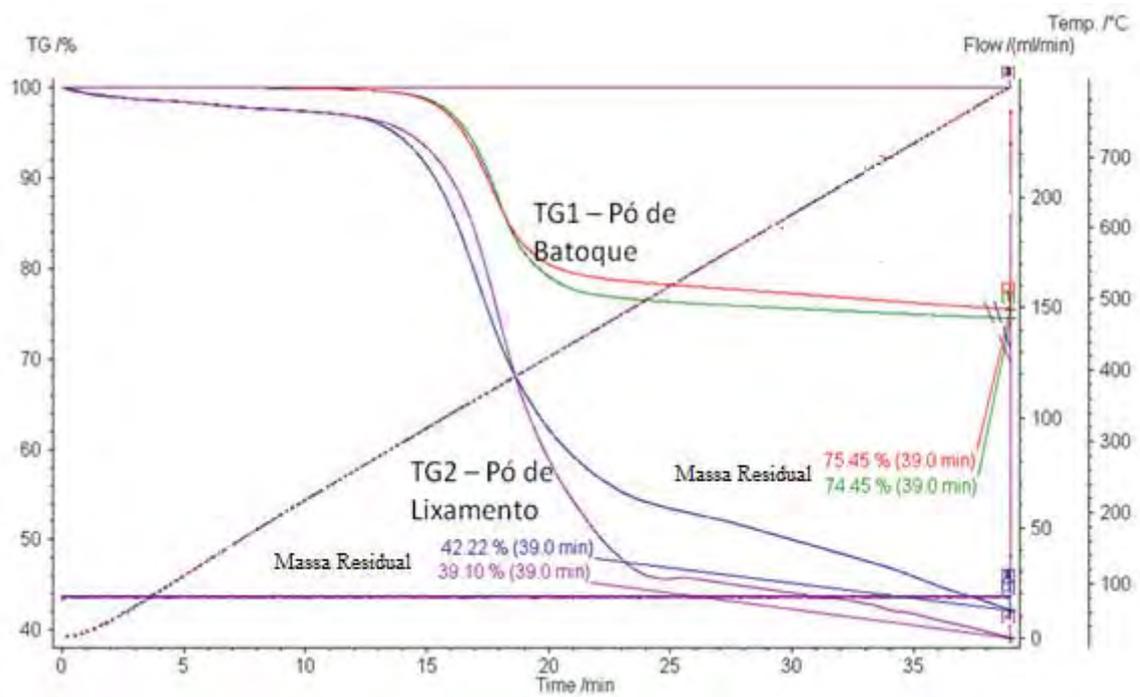


Figura 25 – Curva de TG para as amostras de pó de batoque e pó de lixamento

Pela Figura 22 é possível observar que entre 300° e 310° a taxa de decomposição térmica começa a se elevar embora a perda de massa se inicie em temperaturas abaixo dessa e que ambas as amostras de 0° e 90° apresentam curvas termogravimétricas bastante parecidas. A amostra a 0° possui uma massa residual menor (74,45%) se comparada com a da amostra a 90° (75,45%). Porém, estes valores são ainda muito próximos e também similares aos obtidos no ensaio do teor de fibra/resina (item 5.1.1), novamente confirmando o grande percentual de inorgânicos presentes nas amostras e que a furação em direções perpendiculares praticamente não altera o teor de fibras final. Para fins de mensurar o real teor de inorgânicos presente no material, possivelmente o ensaio de fibra/resina deva fornecer uma medida mais precisa do teor de inorgânicos visto que as condições desse ensaio são mais severas e por envolver massas muito maiores que o ensaio de análise termogravimétrica. Observa-se também que a degradação do material ocorre de uma forma bastante rápida na faixa de temperaturas entre 310 a 450°C aproximadamente, sendo que após esse último valor tem-se uma degradação bastante lenta, dada por completo em 750°C, sendo que essa diminuição na taxa de degradação provavelmente ocorre pela diminuição da quantidade de material orgânico. Observa-se ainda pela figura 23 que o tempo necessário para completar a degradação das duas amostras foi de aproximadamente 39 minutos.

Ou seja, a utilização de sistemas de pirólise com temperaturas superiores a 94,4 °C, a máxima temperatura de transição vítrea registrada (item 5.1.4) forneceria, somente com calor, mobilidade segmental para a fase amorfa, fundamental para a quebra posterior desejada. Temperaturas superiores a 300°C são, conforme observado na figura 23, suficientes para fazer com que a resina epóxi curada tenha

sua degradação térmica acelerada, reação que pode ser auxiliada com a utilização de um líquido adequado.

Pela figura 23 e 24 é possível verificar que existe uma semelhança entre o formato das curvas de ambos os materiais, embora o início da perda de massa para o pó de lixamento esteja próximo dos 100°C com uma massa residual de 39,1% e 42,22% para as amostras 1 e 2 respectivamente. Estes resultados também corroboram os obtidos no ensaio do teor de fibras (item 5.1.1).

Na figura 25, na qual ambas as curvas são sobrepostas, é possível verificar a diferença entre o comportamento térmico dos materiais, uma vez mais sugerindo diferenças na composição químicas entre as amostras de pó de batoque 0° e 90°, e o pó coletado no processo de lixamento das pás eólicas.

5.2 Determinação do Líquido de Pirólise

Observa-se na Tabela 11 propriedades de alguns líquidos selecionados, todos com características oleosas. Dentre as várias propriedades possíveis de serem catalogadas, foi decidido apresentar somente as duas mais relevantes para o estudo, as quais seguem:

- Densidade, importante para a comparação com a propriedade dos resíduos na forma de pó (item 5.1.1). Foram selecionados fluidos com densidades inferiores às dos resíduos estudados, de forma a garantir a máxima molhabilidade do sólido pelo líquido pela certa decantação do primeiro no segundo;

- Temperatura de Trabalho, obtida como a temperatura até onde, numa curva termogravimétrica como as apresentadas no item 5.1.5, o líquido mantém-se estável, sem degradação significativa em ambiente inerte. Pretende-se fazer a pirólise em vácuo de forma a evitar que o ar contribuísse com processos degradativos do fluido e eventualmente do polímero, o que pode ser considerado semelhante ao ambiente inerte do ensaio termogravimétrico.

Tabela 11 – Características de líquidos para a determinação do líquido de pirólise. (JESUS, 2008; SANTOS, 2010; CONCEIÇÃO, 2009; ROSENHAIM, 2010; GARCIA, 2006; LIMA, 2003)

Características	LÍQUIDOS					
	Óleo Diesel	Líquido da Castanha de Caju	Biodiesel (óleo de fritura)	Óleo de Mamona	Óleo de Soja	Óleo de Babaçu
Temperatura Máx. de Trabalho (°C)	110	200	210	250	300	350
Densidade (g/cm ³)	0,85	2,65	0,885	0,95	0,96	0,803

Observa-se pela Tabela 11 que o fluido mais indicado dentre os apresentados é o óleo de babaçu, devido à possibilidade de utilização em temperaturas mais elevadas. A utilização dos outros fluidos, todos com temperatura de trabalho superiores à máxima T_g registrada sugere possibilidade de ataque térmico, porém em tempos mais longos de degradação que os registrados no ensaio. Mesmo com o óleo de babaçu, é pouco provável que tempos menores que os registrados para a total degradação no ensaio termogravimétrico (39 minutos), sejam suficientes para a

despolimerização completa do resíduo por pirólise, pois as temperaturas alcançadas no ensaio (acima de 700°C) degradariam o líquido de pirólise.

Como forma de confirmar suas características, foi realizado ensaio termogravimétrico com o óleo de babaçu.

A figura 26 apresenta a curva termogravimétrica e derivada (TG e DTG) obtidas para o líquido de pirólise escolhido, o óleo de babaçu obtido comercialmente.

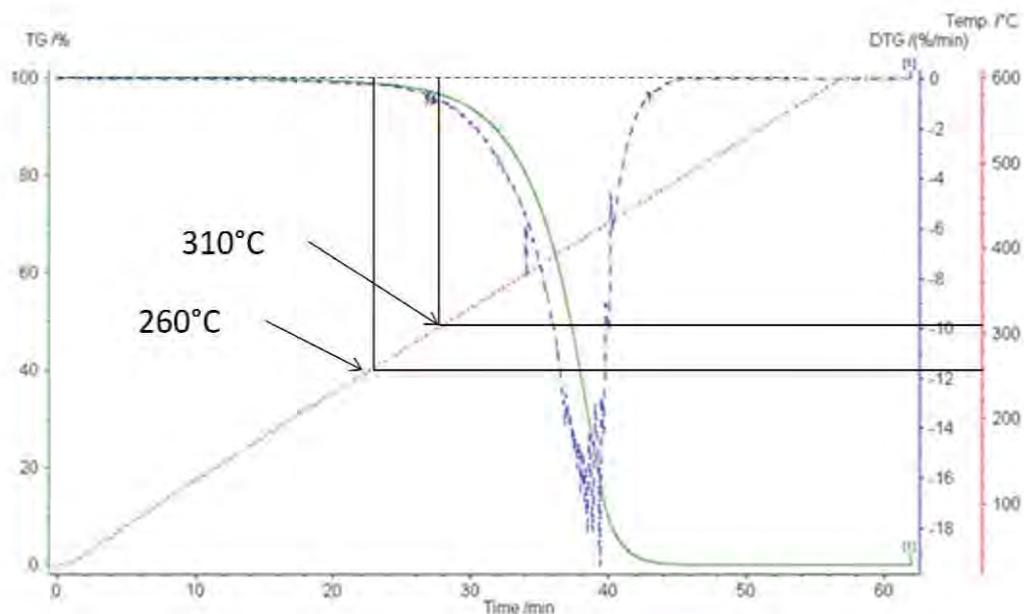


Figura 26 – Curva de TG e DTG do óleo de babaçu.

É possível observar que a partir de 260°C a taxa de decomposição térmica é acelerada, atingido a taxa máxima por volta dos 400°C. Também nota-se que na temperatura de início da aceleração da degradação do resíduo, entre 300° e 310°C, o óleo de babaçu possui perda de massa inferior a 5%. Dessa forma, a aplicação do óleo de babaçu será realizada em temperaturas até 310°C..

Observa-se também que a degradação do óleo ocorre de uma forma bastante rápida, em torno de 350 a 450⁰C. Após esse intervalo, praticamente não resta mais material (massa residual próxima a zero). Na taxa de aquecimento do ensaio (20K/min), o tempo necessário para completar a degradação foi de aproximadamente 45 minutos.

5.3 Testes de Pirólise

A Tabela 12 apresenta os valores obtidos de massas inicial e final, perda de água e porcentagem da perda de água em relação à massa inicial para os todos os ensaios realizados.

Tabela 12 – Resultados relativos à secagem da amostra.

ENSAIOS	Massas (g)		Perda de Água (g)	Perda de Água (%)
	Inicial	Final		
1.	101,9390	101,6878	0,2512	0,2464
2.	51,2130	51,0909	0,1221	0,2384
3.	52,3857	52,3857	0,1597	0,3049
4.	20,4850	20,4322	0,0528	0,2577
5.	20,0064	19,9480	0,0584	0,2919
6.	20,1347	20,0834	0,0513	0,2548
7.	20,1313	20,0811	0,0502	0,2494
8.	41,0318	40,9292	0,1026	0,2500
9.	40,3202	40,2083	0,1119	0,2775
10.	41,3320	41,2012	0,1308	0,3164
11.				
12.	49,4282	49,2780	0,1502	0,3039
13.	20,6381	20,5829	0,0552	0,2675
14.	20,0111	19,9576	0,0535	0,2674
15.	20,2013	20,1491	0,0522	0,2584
16.	20,0438	19,9783	0,0655	0,3268
17.	20,4292	20,3613	0,0679	0,3324
18.	20,5297	20,4663	0,0634	0,3088
19.	20,3911	20,3521	0,0390	0,1913
20.				
21.	20,0565	19,9921	0,0644	0,3211
22.	20,0106	19,9456	0,0650	0,3248
23.				
24.				
25.				
26.				
27.				

Observa-se pela Tabela 12 que a perda de água, considerando todos os ensaios, variou entre 0,23% e 0,33%. Esses valores foram descontados nos cálculos para a determinação da extensão da reação.

As condições utilizadas para alguns ensaios de pirólise estão apresentadas nas figuras 27 a 29. As condições dos demais ensaios são apresentadas no Anexo A.

Exceto pelo E18, todos os ensaios respeitaram os parâmetros de temperatura média e tempo previamente definidos.

Para E18, a temperatura dentro do reator foi reduzida de forma inesperada nos últimos 20 minutos de reação mesmo com fornecimento de calor. Esse fato poderia explicar a menor taxa de conversão do material orgânico dentro do reator.

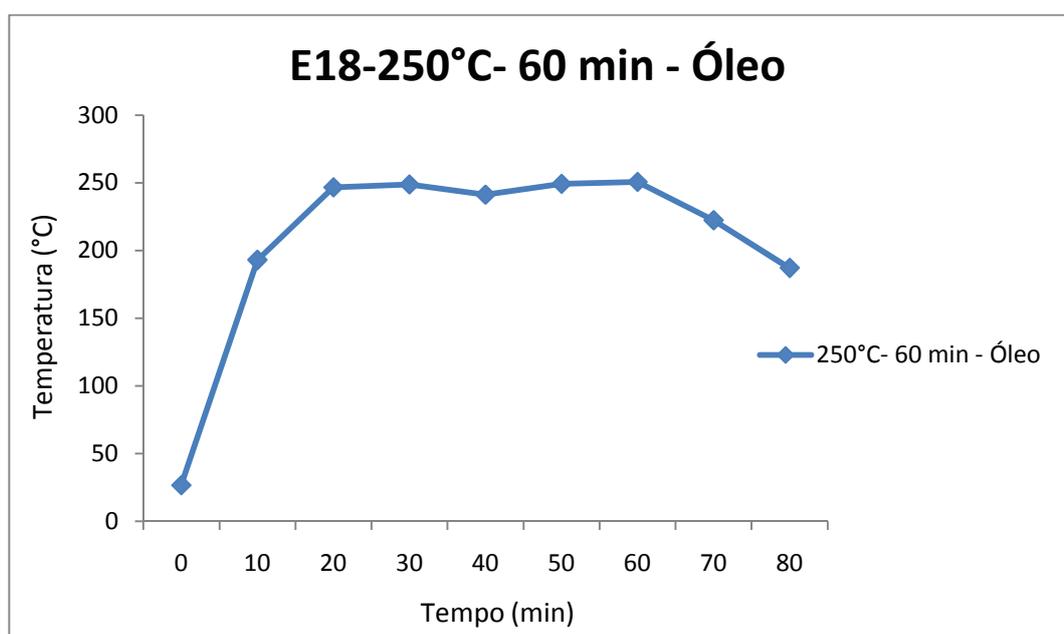


Figura 27 – Condições de pirólise para o ensaio nº18

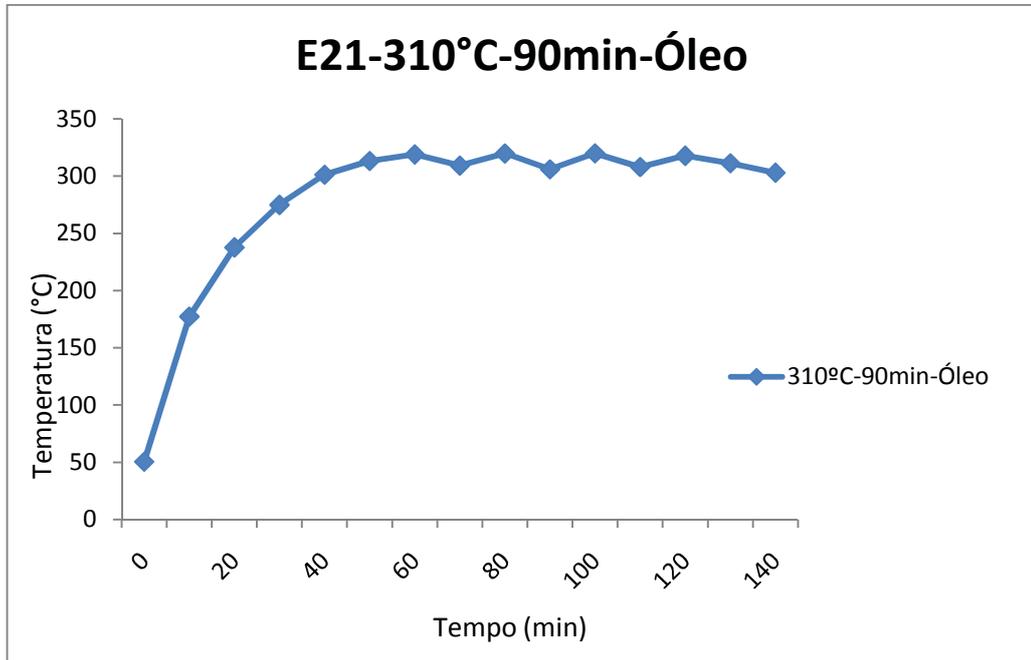


Figura 28 – Condições de pirólise para o ensaio nº21

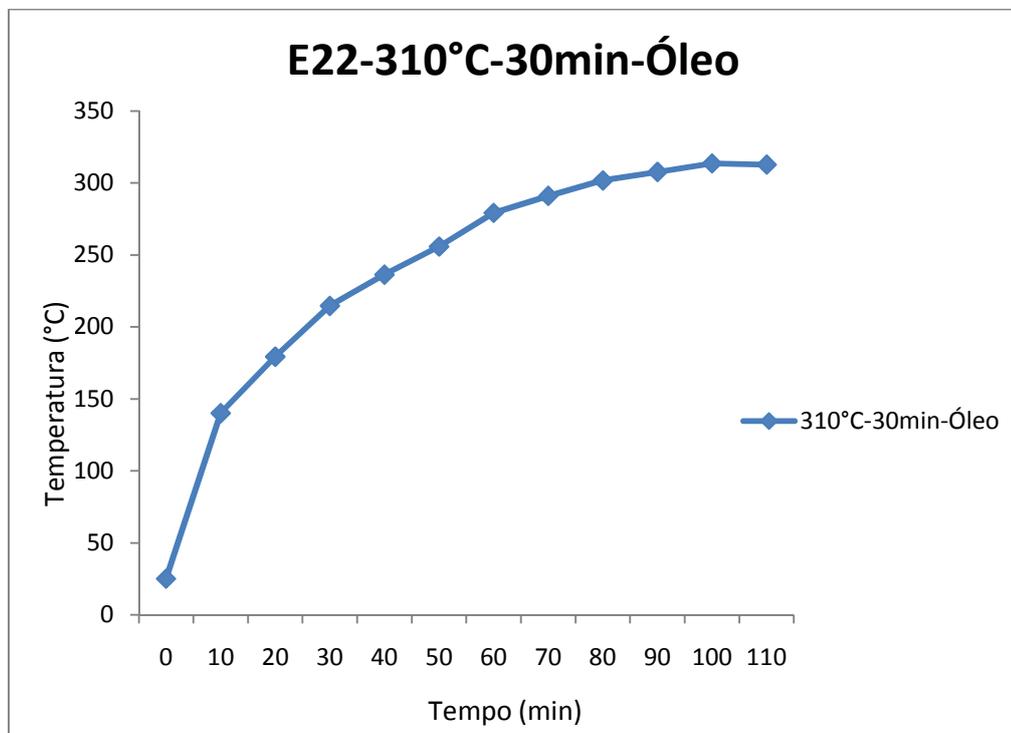


Figura 29 – Condições de pirólise para o ensaio nº22

A tabela 13 resume as condições de todos os ensaios e apresenta o resultado do teste do teor de fibras realizado no resíduo pós-pirólise. Como já mencionado, quanto maior o teor de fibras nos resíduo final maior é a taxa de conversão do material orgânico em outras substâncias.

Pela tabela 13 observa-se que E22 resultou no melhor resultado dentre todas as condições ensaiadas, com a amostra pós-ensaio apresentando um teor de fibras final de 97,4%. Resultado semelhante era esperado para E21, fato que não ocorreu devido à impossibilidade de lavagem completa do resíduo pós-pirólise visto que as condições de tempo/temperatura propostas transformaram a liquido de pirólise e uma graxa de altíssima viscosidade, dificultando a lavagem do resíduo final.

Tabela 13 – Resumo das condições de pirólise e resultados obtidos.

ENSAIOS	TEMP. (°C)	TEMPO (min)	ÓLEO	TEMPO TOTAL (min)	RESULT. MÉDIO TEOR DE FIBRA (%)
E1	210	30	Não	90	74,1
E2	230	40	Não	90	72,55
E3	215	30	Não	80	79,31
E6	215	30	Não	80	78,15
E7	215	60	Não	90	79,32
E8	215	30	Não	60	78,05
E9	215	60	Não	90	79,43
E10	215	30	Sim	60	73,85
E11	230	30	Não	80	79,89
E12	230	60	Não	110	79,92
E13	230	60	Não	140	80,02
E15	250	60	Sim	110	94,05
E16	230	30	Não	80	81,34
E17	250	30	Sim	70	93,59
E18	250	60	Sim	80	74,04
E19	300	30	Não	130	81,07
E20	310	90	Não	150	84,39
E21	310	90	Sim	140	89,00
E22	310	30	Sim	110	97,40
E23	310	180	Não	270	88,25
E24	310	300	Não	350	90,82
E25	310	300	Não	350	90,83
E26	310	30	Sim	110	94,5
E27	250	90	Sim	120	94,15

A Figura 30 correlaciona os resultados dos ensaios realizados sem óleo (ensaios E1, E2, E3, E6, E7, E8, E9, E11, E12, E13, E14, E16, E19, E20, E23, E24, E25) para todas as temperaturas de reação. Sem levar em conta o tempo de reação, observa-se uma relação direta de proporcionalidade entre a temperatura e o resultado obtido no teste de teor de fibras, sendo que quanto maior a temperatura do ensaio dentro dos tempos considerados, maior o teor de fibras no resíduo pós-pirólise.

A Figura 31 apresenta a média dos resultados dos testes de teor de fibras para tempos variados em cada condição de temperatura dos testes realizados sem óleo. Considerando que a reação de pirólise é um processo termo-ativado, pôde-se aproximar a curva definida pelos pontos para uma reta com coeficiente de correlação linear (R^2) de 0,993.

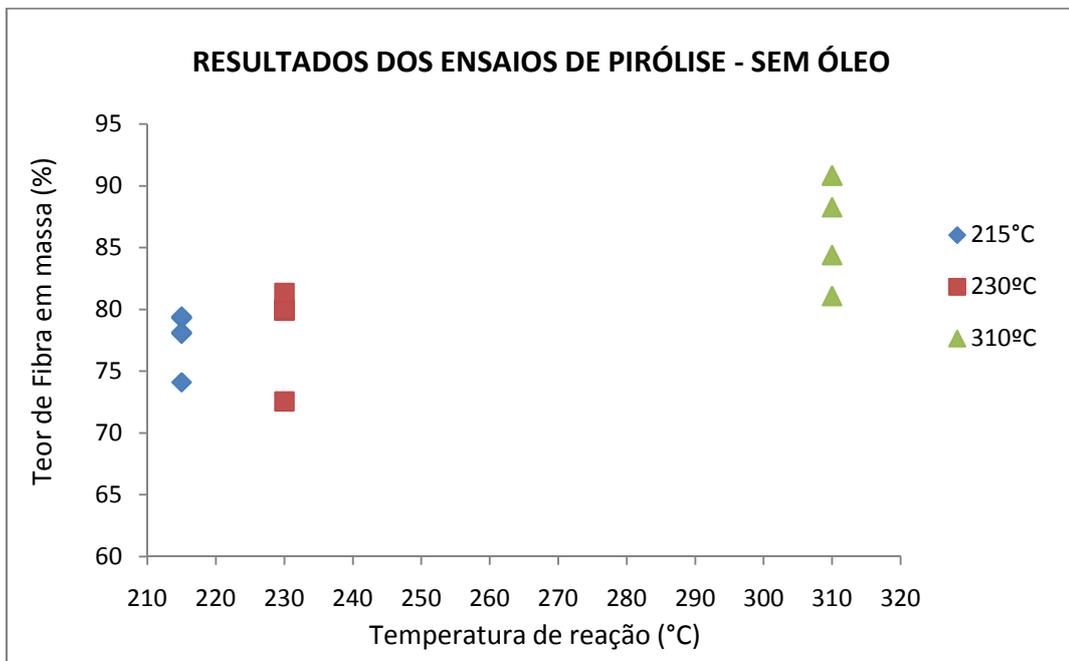


Figura 30 – Correlação entre temperatura e teor de fibra (%)

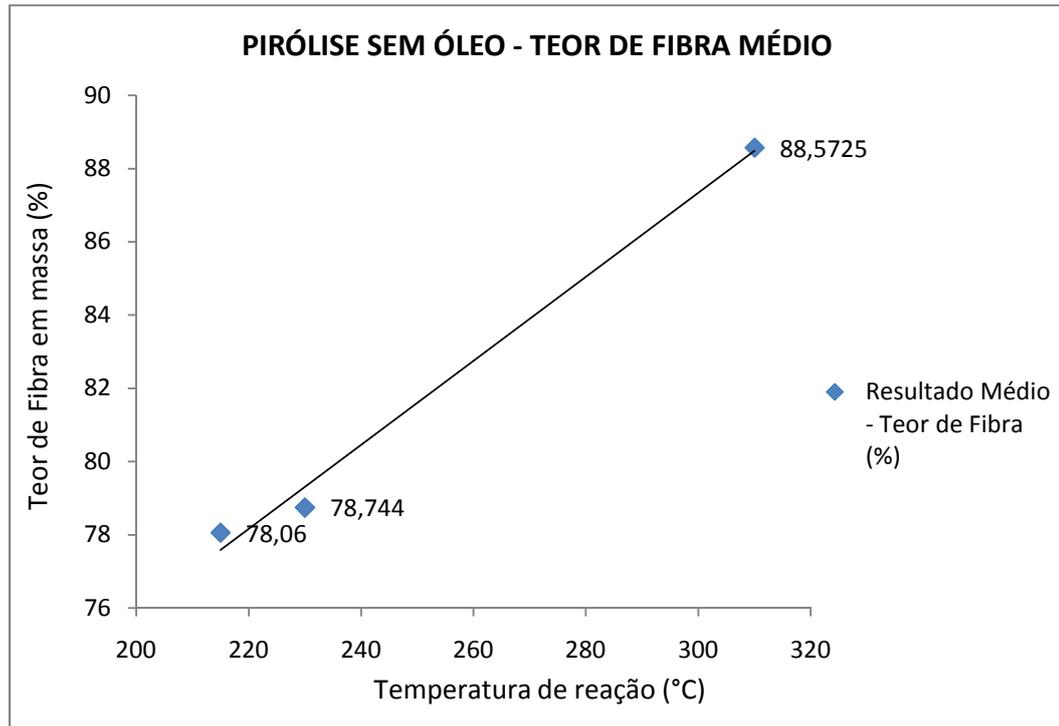


Figura 31 – Linha de tendência para o teor de fibra médio

A figura 32 mostra as temperaturas de reação estratificadas, correlacionando tempo de reação e resultados obtido no teste de teor de fibras. Observa-se que para todas as temperaturas, existe também uma relação direta de proporcionalidade entre tempo e resultado do teor de fibras, embora esse fato fique mais evidente para a temperatura de 310°C. Isso pode ser explicado com base nas curvas de TG do material, as quais apresentam início da elevação da taxa de degradação térmica para essa faixa de temperatura. Dessa forma, esse comportamento mais bem definido estaria associado a uma característica intrínseca do material, ao passo que para outras temperaturas essa condição não existiria, estando o material sujeito a comportamentos mais aleatórios relacionados à quebra de cadeias.

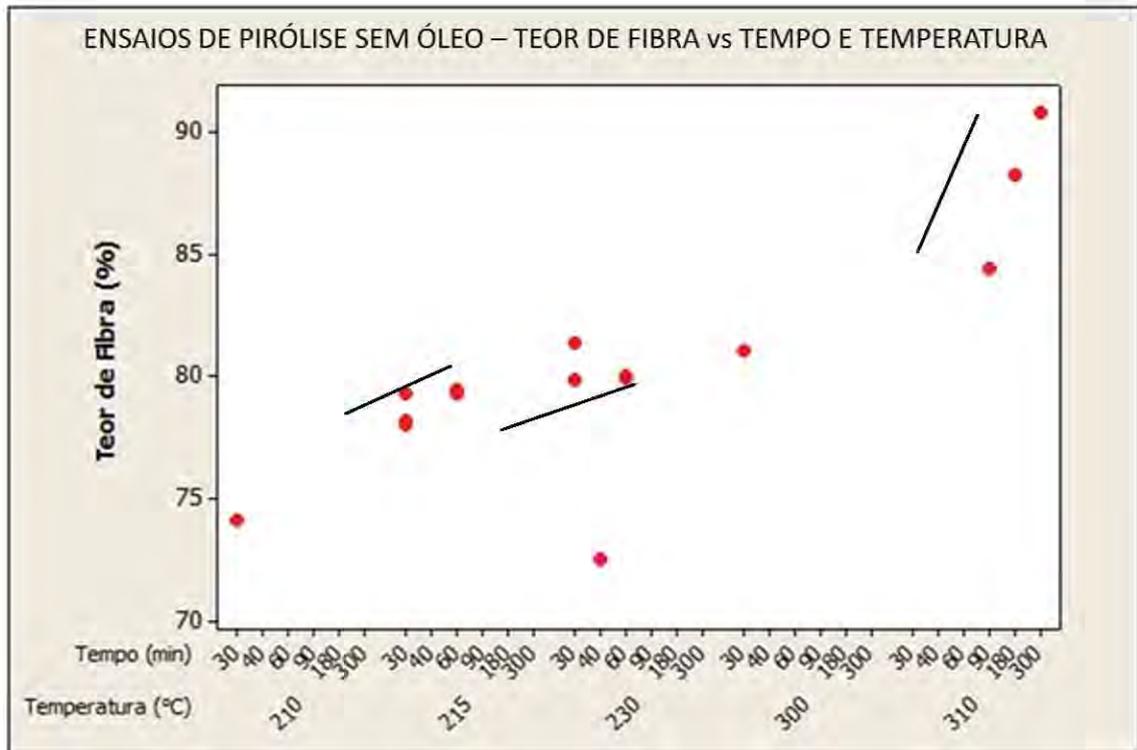


Figura 32 – Correlação entre tempo, temperatura e teor de fibra (%)

Para as reações com a presença de óleo de babaçu foram conseguidos os melhores resultados de conversão da matéria orgânica.

Pela figura 33 observa-se uma relação proporcional entre teor de fibra e temperatura para os vários tempos de reação embora haja uma diferença na resposta que pode estar ligada a modos de degradação distintos.

Essa hipótese pode ser analisada considerando que um aumento na temperatura de 215°C para 250°C causa em média uma variação de aproximadamente 20,08% no resultado do teste de teor de fibras pós-pirólise enquanto que um aumento de 250°C para 310°C causou em média uma variação de 2,02% no resultado da variável de resposta.

O fato sugere dois possíveis modos de degradação:

- Em temperaturas abaixo do início do aumento da taxa de aceleração do óleo de babaçu (via TG, 260 °C) este material tem maior capacidade de transferir calor para amostra visto que a sua viscosidade está bastante baixa. Para essa temperatura inclusive, pôde-se obter resíduos com teores de fibra de vidro mais altos do que em qualquer ensaio sem óleo conduzido a temperaturas mais altas.
- Em temperaturas mais altas (310 °C) o processo degradativo está acelerado refletindo diretamente em aumento de viscosidade do óleo e conseqüente redução da troca de calor entre as fases líquida e sólida. Ainda, pode existir competição pela energia disponível entre a fase sólida e a porção de material do óleo que está vaporizando (reação endotérmica).

A figura 34 apresenta os valores médios do teste do teor de fibra para as temperaturas de reação empregadas em ensaios com óleo. Observa-se que a aproximação por uma linha reta resulta em baixo valor (0,689) para o índice de correlação R^2 , corroborando com a hipótese definida no parágrafo anterior.

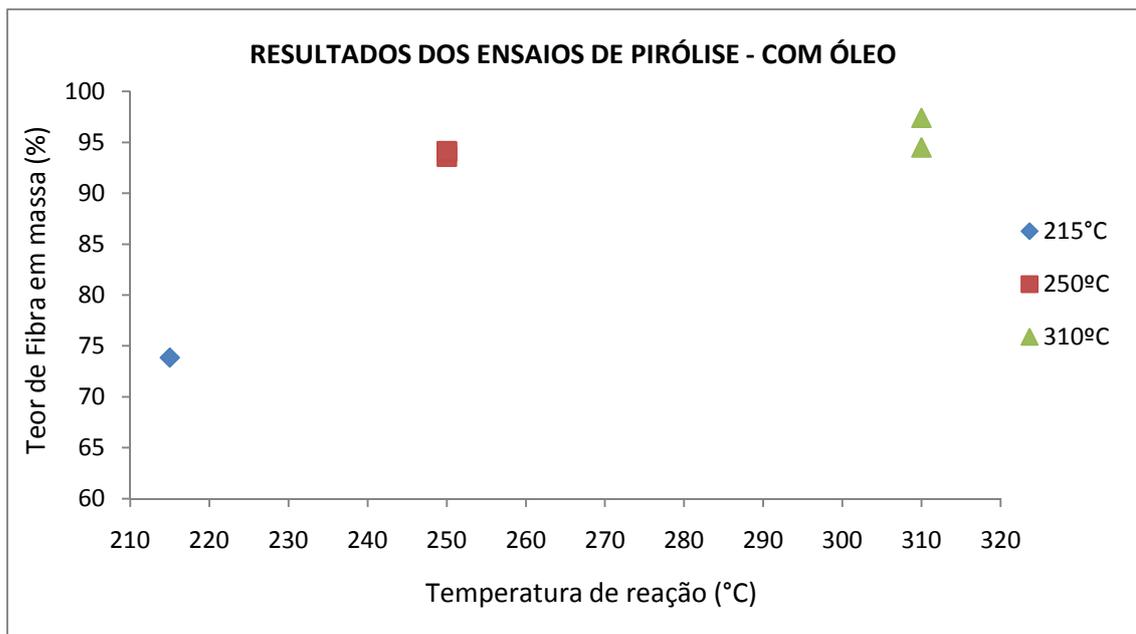


Figura 33 – Correlação entre temperatura e teor de fibra (%) para ensaios com óleo de babaçu

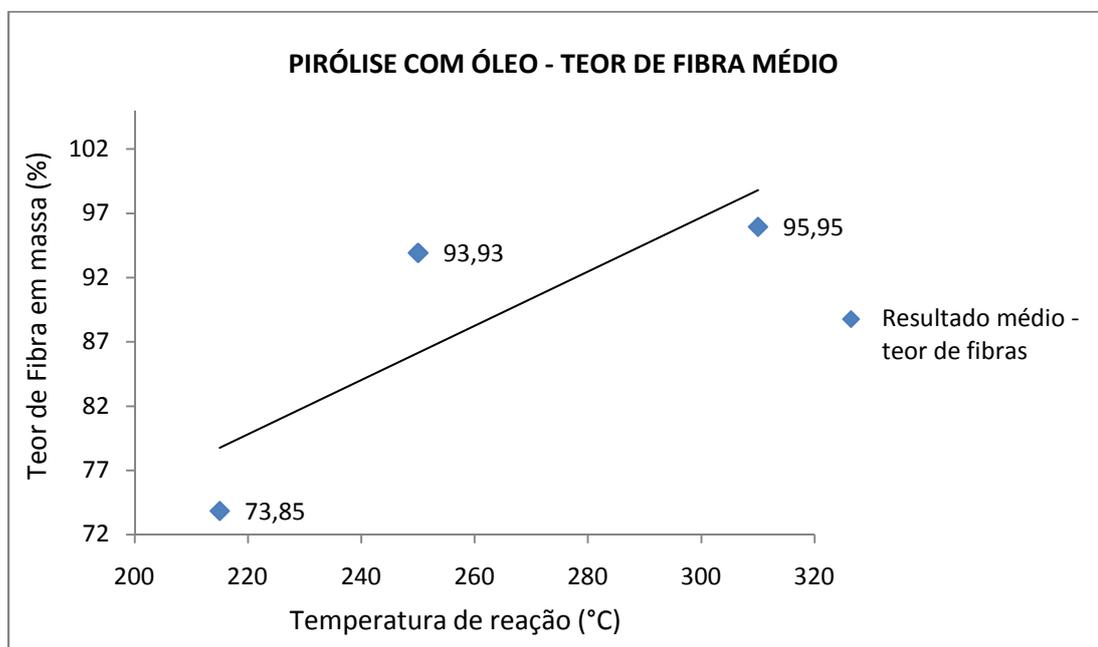


Figura 34 – Correlação entre temperatura e teor de fibra (%) para ensaios com óleo de babaçu

A figura 35 ilustra as médias e os desvios padrão para o teor de fibra em função da temperatura. Esse resultado mostra que a reação em 250°C pode ser considerada mais estável que em 310°C já que o desvio padrão desse resultado é mais de seis vezes menor do que na temperatura mais alta.

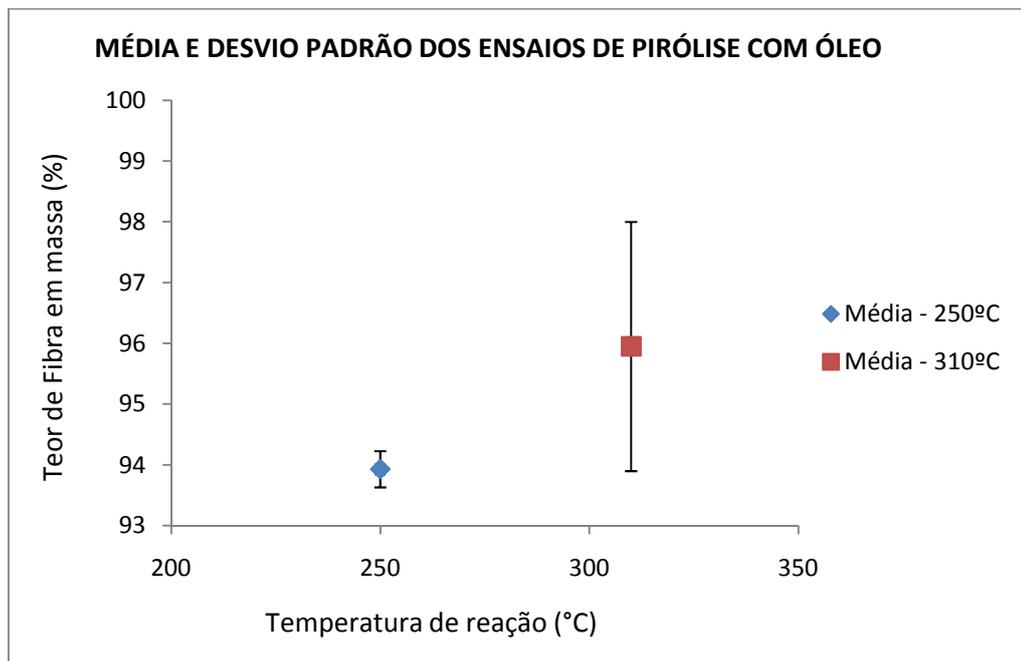


Figura 35 – Média e Desvio Padrão para ensaios com óleo

Pela figura 36 pode-se observar que quanto mais pirolizado o material, mais escuro ele se apresenta. Na figura **a** é apresentada o resíduo pós-pirólise de E1, na figura **b** o resíduo de E6 e na figura **c** as fibras recuperadas após teste de fibra-resina de E6. Pela característica mais escura do material da figura **b**, é provável que o resíduo tenha sofrido maior nível de carbonização (formação de coque e alcatrão). reação típica de sistemas pirolíticos e é uma indicação que o vácuo produzido realmente está evitando a combustão da fração orgânica. Porém trata-se de um

problema pela necessidade de separação deste combustível sólido (carvão) da fibra de vidro, o que não é simples com o tamanho de partícula que ambos se apresentam.

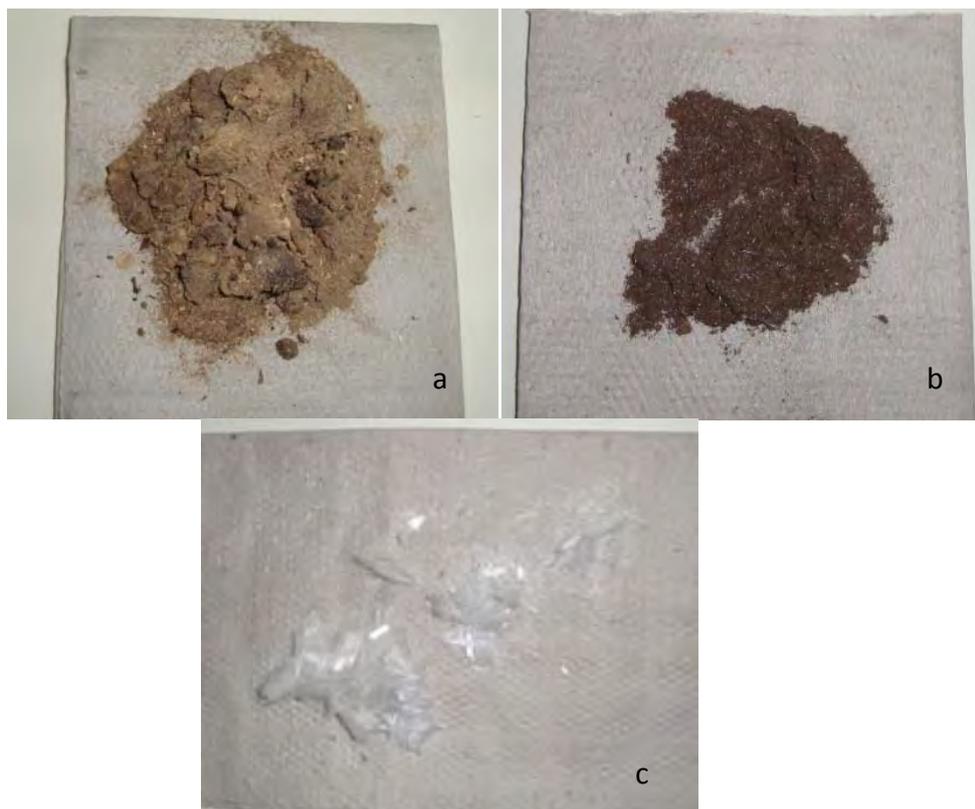


Figura 36 – Amostras pós-pirólise em diferentes estágios

5.4 Ensaios Mecânicos

Nas figuras 37, 38, 39 e 40 e nas tabelas 14, 15, 16 e 17 são apresentados os resultados do ensaios de tração para a resina epóxi pura, resina epóxi com 10% de pó de batoque, resina epóxi com 10 % de pó de lixamento e resina epóxi com 10% de fibras pós-queima.

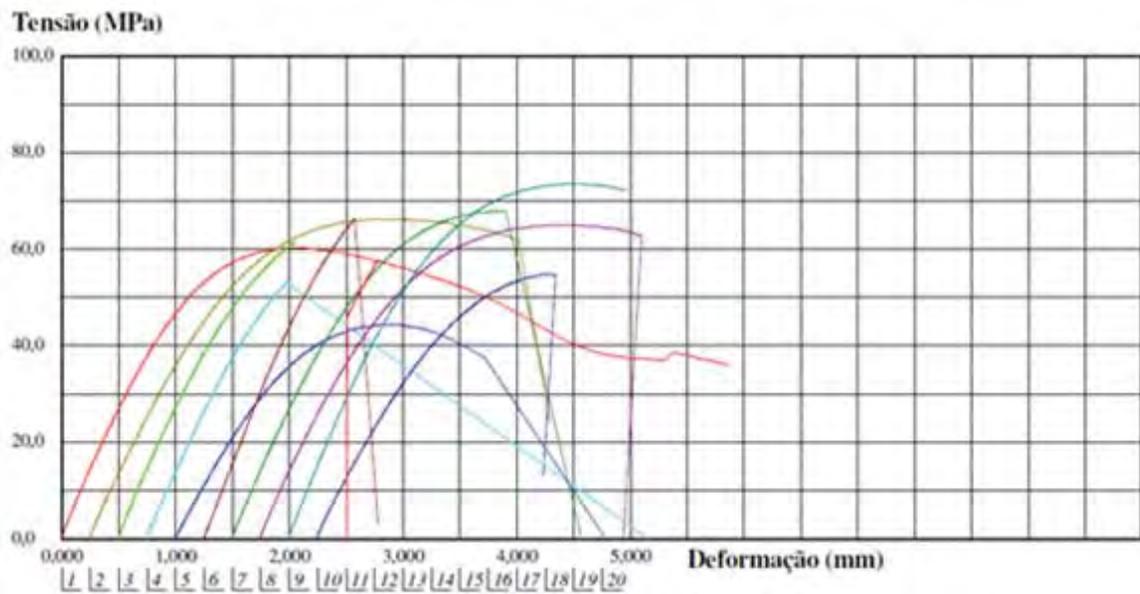


Figura 37 – Resultado do ensaio de tração para a resina epóxi pura

Tabela 14 – Relatório do ensaio de tração para a resina epóxi pura.

RELATÓRIO DO ENSAIO			
Corpo de Prova	Tensão Máx. (MPa)	Def. Ruptura (%)	Mod. Elasticidade (MPa)
CP1	60,26	*	2835,83
CP2	66,29	*	2575,24
CP3	61,46	*	3044,53
CP4	53,09	*	2728,06
CP5	44,36	5	2184,69
CP6	66,28	*	3033,53
CP7	67,88	*	2758,07
CP8	65,02	*	2759,77
CP9	73,59	*	2895,16
CP10	54,77	*	2370,16

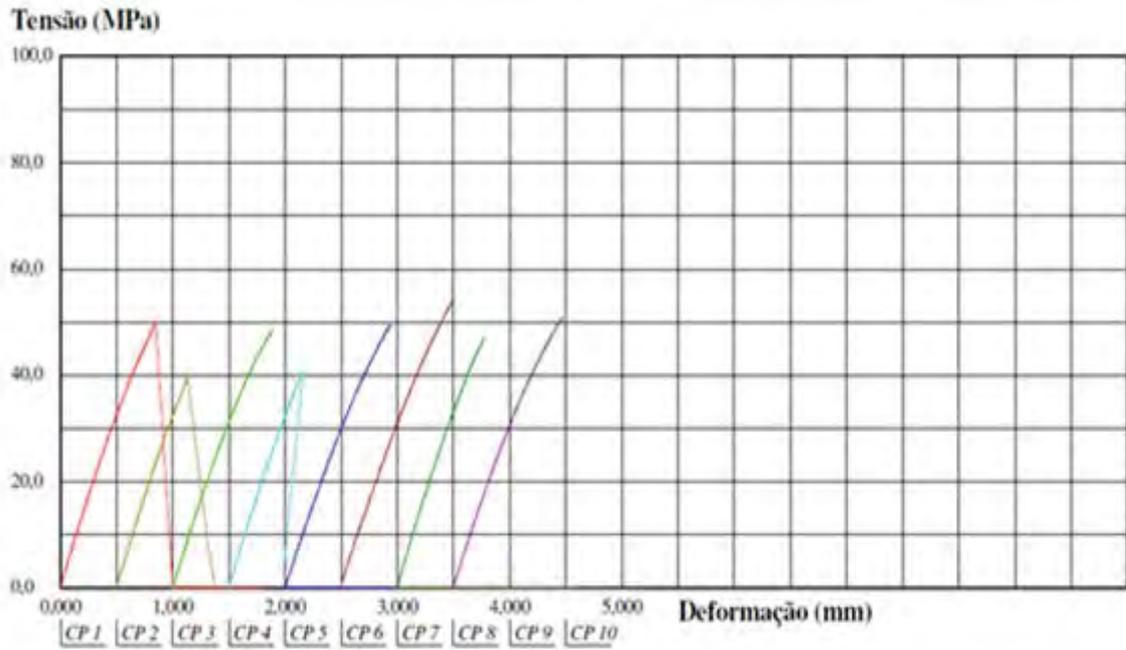


Figura 38 – Resultado do ensaio de tração para a resina epóxi com 10% de resíduos de batoque a 0°

Tabela 15 – Relatório do ensaio de tração para a resina com 10% de resíduos de batoque a 0°

RELATÓRIO DO ENSAIO			
Corpo de Prova	Tensão Máx. (MPa)	Def. Ruptura (%)	Mod. Elasticidade (MPa)
CP1	49,96	*	3502,09
CP2	39,51	1,26	3381,53
CP3	48,64	*	3335,85
CP4	40,78	1,32	3499,7
CP5	49,56	*	3146,35
CP6	53,99	*	3247,27
CP7	47,17	*	3597,1
CP8	50,82	*	3427,11

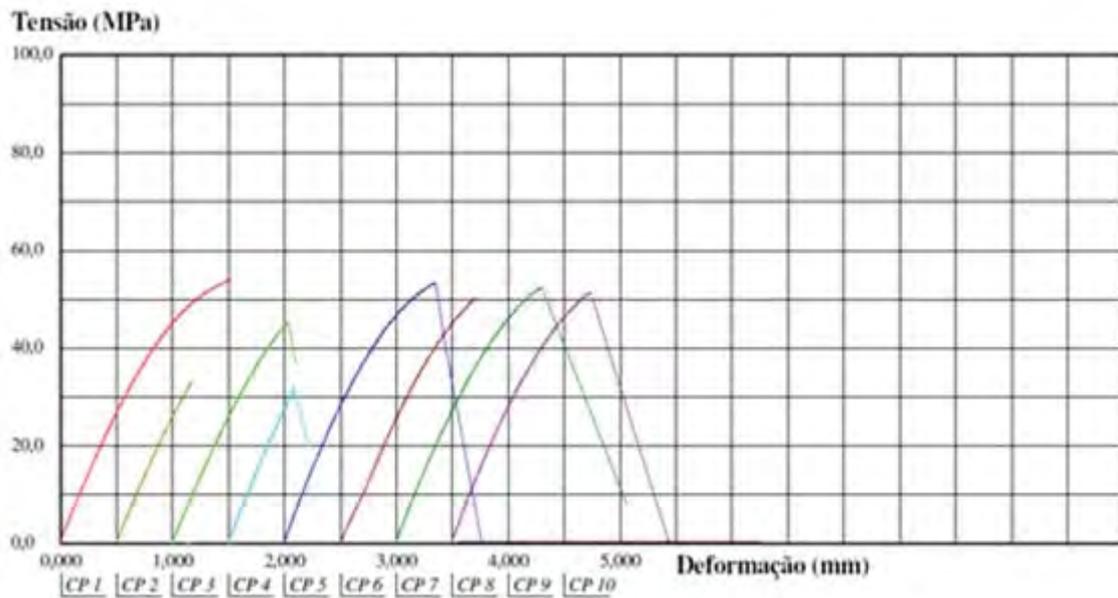


Figura 39 – Resultado do ensaio de tração para a resina epóxi com 10% de resíduos de pó de lixamento

Tabela 16 – Relatório do ensaio de tração para a resina com 10% de resíduos de pó de lixamento

RELATÓRIO DO ENSAIO			
Corpo de Prova	Tensão Máx. (MPa)	Def. Ruptura (%)	Mod. Elasticidade (MPa)
CP1	54,15	*	2846,72
CP2	33,37	*	2734,77
CP3	45,48	2,05	2679,29
CP4	31,88	1,18	2986,62
CP5	53,59	2,69	3072,76
CP6	50,38	*	2677,34
CP7	52,58	*	2906,23
CP8	51,55	*	3021,82

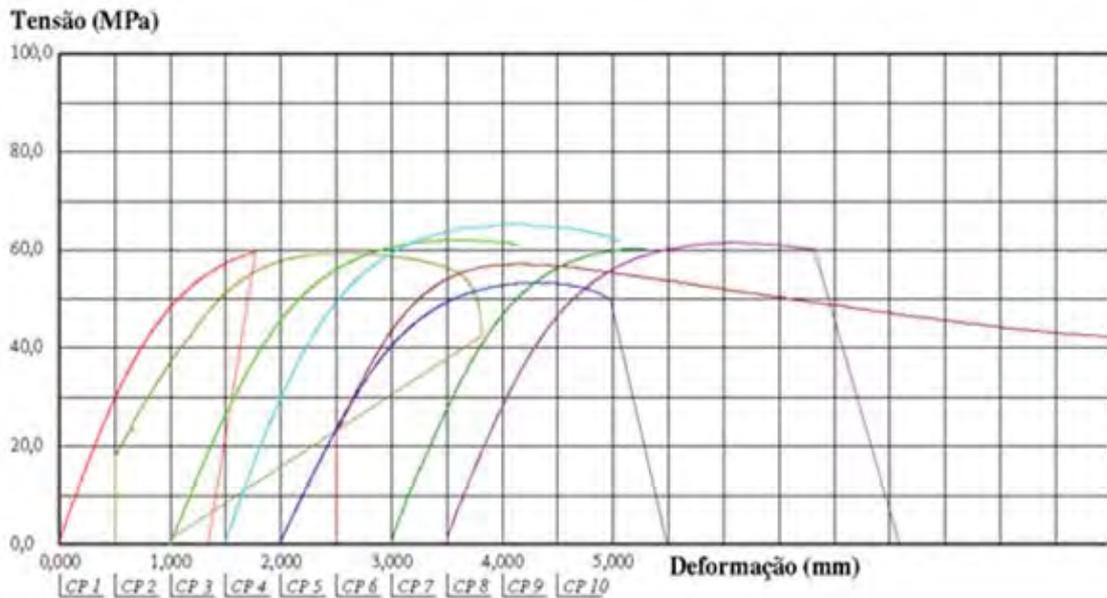


Figura 40 – Resultado do ensaio de tração para a resina epóxi com 10% de fibra pós-queima

Tabela 17 – Relatório do ensaio de tração para a resina com 10% de fibra pós-queima

RELATÓRIO DO ENSAIO			
Corpo de Prova	Tensão Máx. (MPa)	Def. Ruptura (%)	Mod. Elasticidade (MPa)
CP1	59,75	*	3180,47
CP2	59,45	6,58	*
CP3	62,09	*	2752,61
CP4	65,29	*	3113,87
CP5	53,39	*	2365,33
CP6	57,22	*	*
CP7	60,35	*	2900,36
CP8	61,5	*	2872,36

As figuras 41 e 42 apresentam as médias e desvios-padrão dos resultados obtidos para os ensaios de tração. Comparando-se os resultados dos testes de tração para os materiais nota-se que a resina pura apresentou a resistência à tração em torno de 30% maior que os materiais reciclados. Isto pode ser explicado pelo fato das partículas da carga eventualmente terem aumentado os pontos de tensões internas dependendo das características e forma dessas partículas, embora em

condições de fadiga elas possam restringir a propagação de trincas no material. Exceção é feita aos corpos de prova carregados com resina pós-queima, os quais se comportaram de forma parecida ao material de referência.

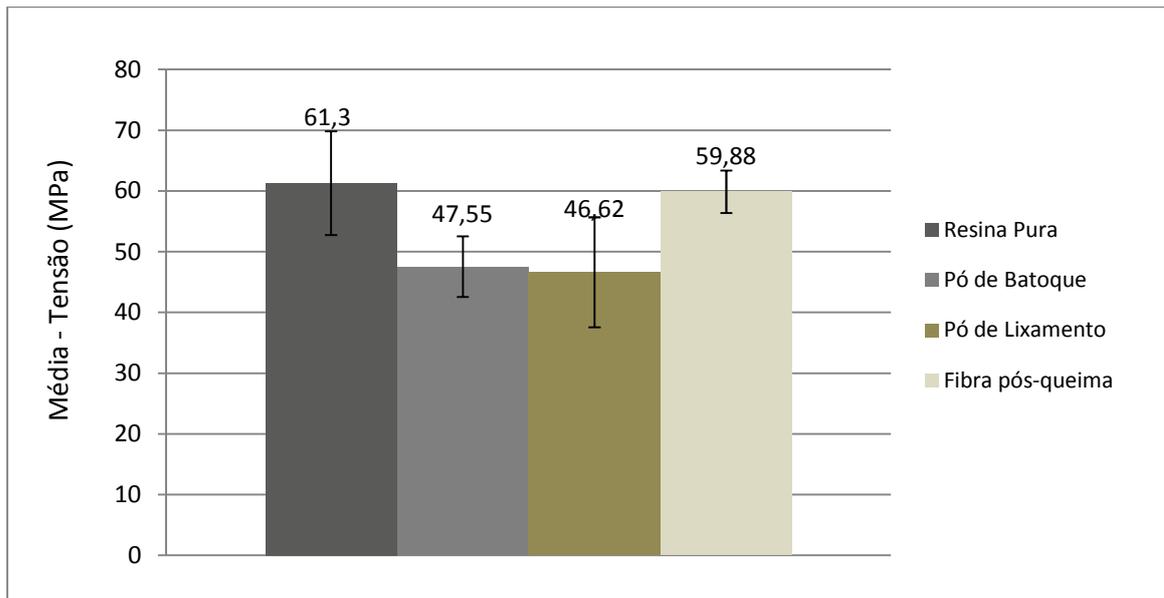


Figura 41 – Comparativo de resistência à tração

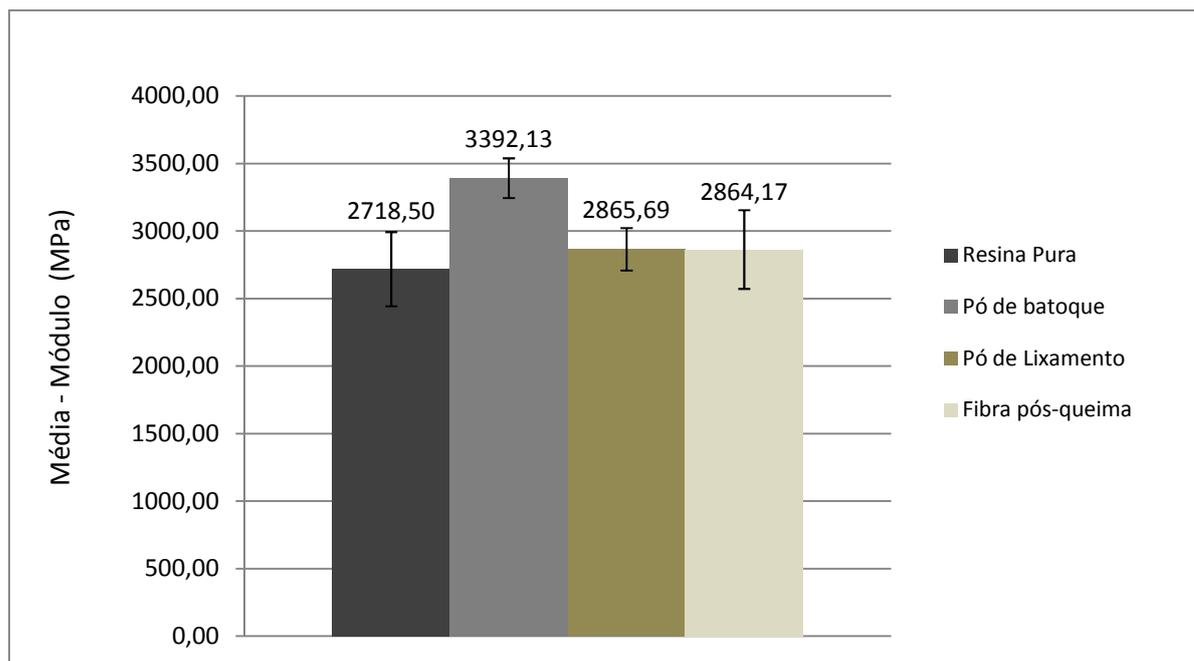


Figura 42 – Comparativo do Módulo de Elasticidade

Por outro lado, as cargas aumentaram o módulo de elasticidade da resina com destaque para o pó de batoque com variação positiva de 25% com relação à resina pura. A explicação é que as partículas ancoraram a cadeia polimérica do epóxi, restringindo ainda mais sua movimentação.

Com relação ao comportamento de deformação dos materiais, todos os tipos de materiais apresentaram baixo nível de deformação antes da ruptura, características típicas da resina epóxi.

Fato interessante é baixo valor do desvio padrão de ambas as propriedades para os materiais com carga se comparados à resina pura. Esse fato sugere que a incorporação de cargas com teores próximos a 10% deve gerar compostos com boa homogeneidade e propriedades uniformes.

As figuras 43, 44 e 45 e as tabelas 18, 19 e 20 apresentam o resultado dos ensaios de flexão para a resina epóxi com 10% de pó de batoque, para a resina epóxi com 10% de pó de lixamento e para a resina epóxi com 10% de fibra pós-queima.

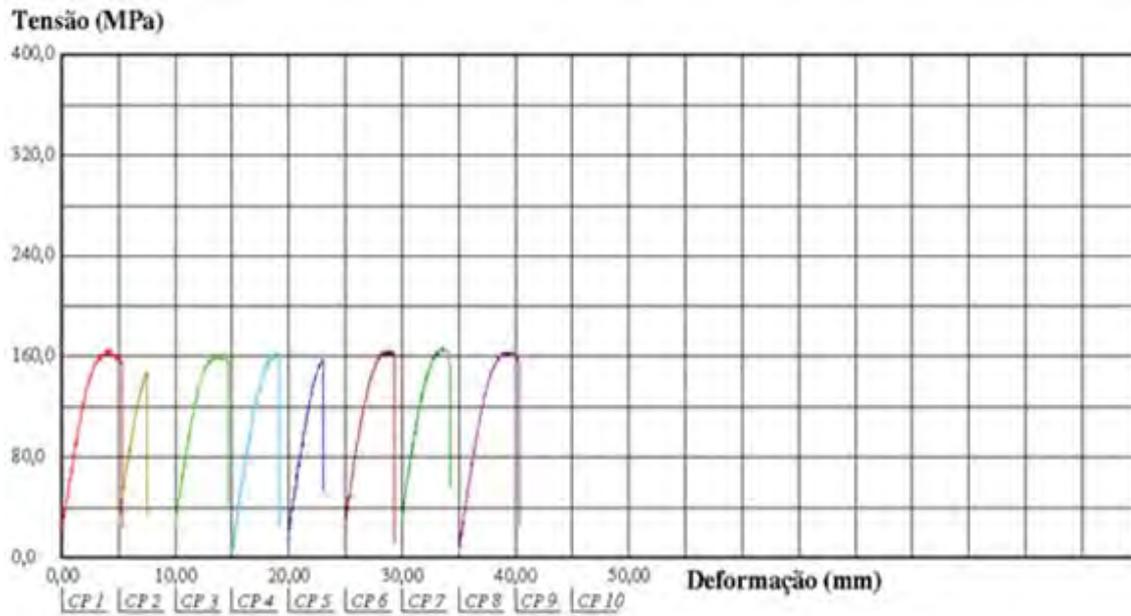


Figura 43 – Resultado do ensaio de flexão para a resina epóxi com 10% de pó de batoque.

Tabela 18 - Relatório do ensaio de flexão para a resina epóxi com 10% de pó de batoque.

RELATÓRIO DO ENSAIO		
Corpo de Prova	Resist. Flexão (MPa)	Mod. de Flexão (MPa)
1	165,05	7180,52
2	147,57	7559,65
3	161,51	7603,83
4	164,33	7901,41
5	157,79	8051,22
6	164,56	7971,34
7	167,58	6617,63
8	163,64	7621,73

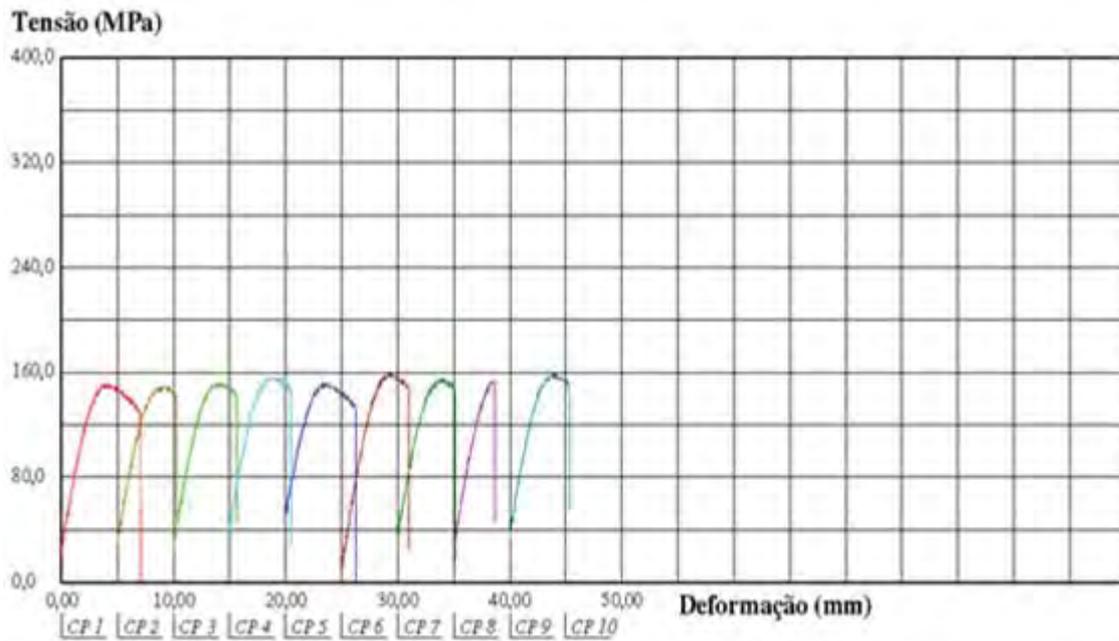


Figura 44 – Resultado do ensaio de flexão para a resina epóxi com 10% de pó de lixamento

Tabela 19 - Relatório do ensaio de flexão para a resina epóxi com 10% de pó de lixamento

RELATÓRIO DO ENSAIO		
Corpo de Prova	Resist. Flexão (MPa)	Mod. de Flexão (MPa)
1	150,52	7056,54
2	148,37	7166,69
3	151,74	7037,19
4	155,61	7651,01
5	151,13	7083,85
6	159,23	7454,39
7	155,2	7621,76
8	153,89	7322,85
9	159,16	7356,34

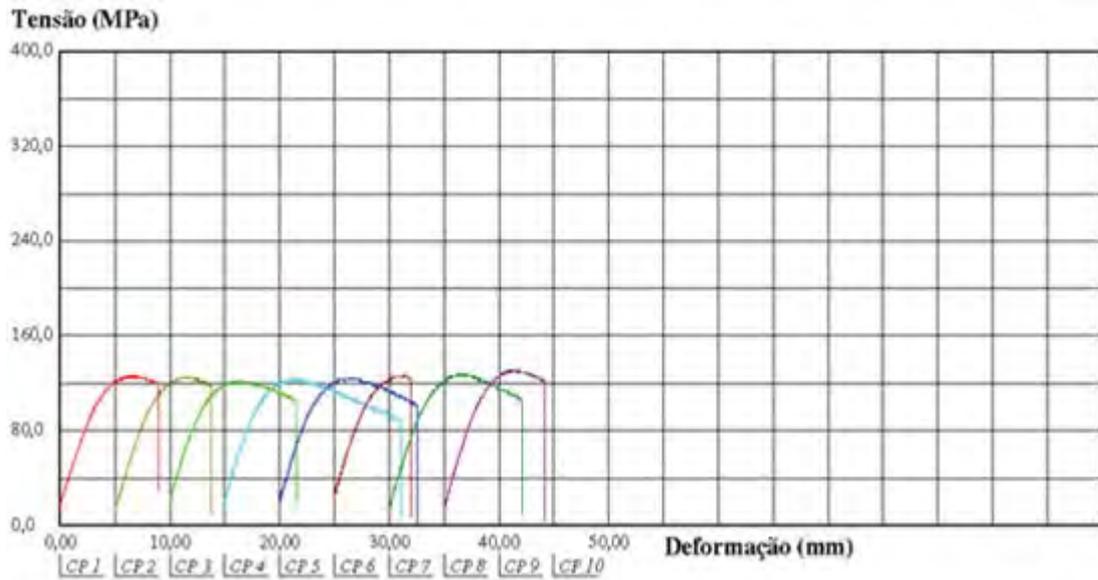


Figura 45 – Resultado do ensaio de flexão para a resina epóxi com 10% de fibras pós-queima

Tabela 20 - Relatório do ensaio de flexão para a resina epóxi com 10% de fibras pós-queima

RELATÓRIO DO ENSAIO		
Corpo de Prova	Resist. Flexão (MPa)	Mod. de Flexão (MPa)
1	126,86	5120,5
2	126,14	5352,07
3	122,66	5306,67
4	123,79	5262,26
5	125,25	5590,73
6	127,56	5273,66
7	128,3	5471,42
8	131,12	5493,24

As figuras 46 e 47 apresentam as médias e desvios dos resultados para as propriedades resistência à flexão e módulo obtidos do ensaio de flexão.

Observa-se que a resistência dos materiais testados, principalmente do pó de batoque e pó de lixamento, é mais elevada do que a resistência da resina pura

chegando a uma diferença de até 53% quando comparadas. A fibra pós-queima incorporada apresentou resultado muito próximo à resina pura, comportamento semelhante ao apresentado nos ensaios de tração.

Com relação ao módulo, a comparação não pôde ser feita devido à falta de dados para o material de referência. Por similaridade, talvez seja possível inferir que a resina pura deveria apresentar resultados próximos ao da resina com 10% de fibra pós-queima. Em relação a esta última, o módulo em flexão da resina com pó de batoque e pó de lixamento ficou até 41% mais elevado.

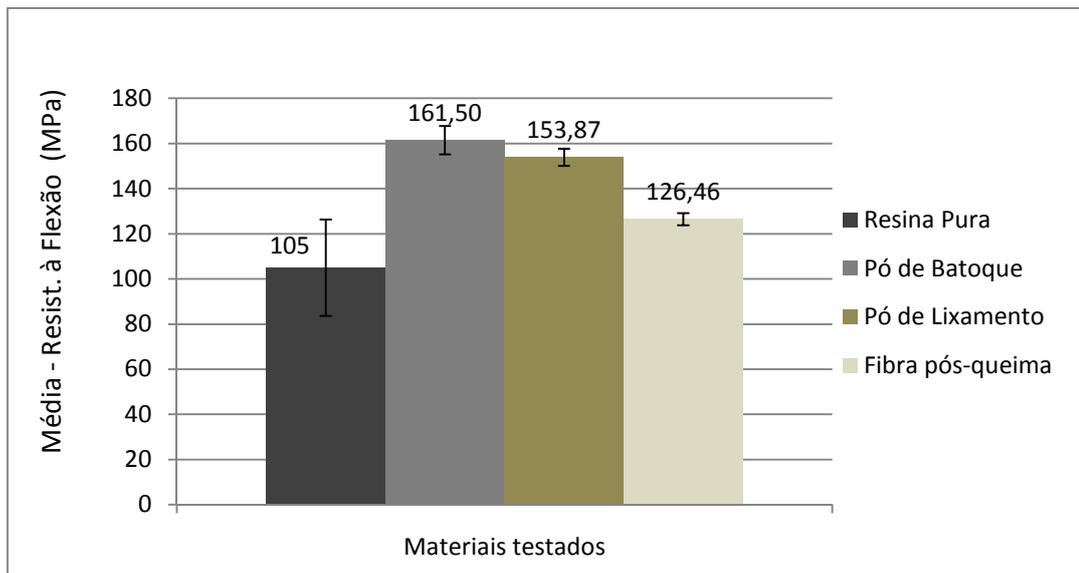


Figura 46 – Comparativo da Resistência à Flexão

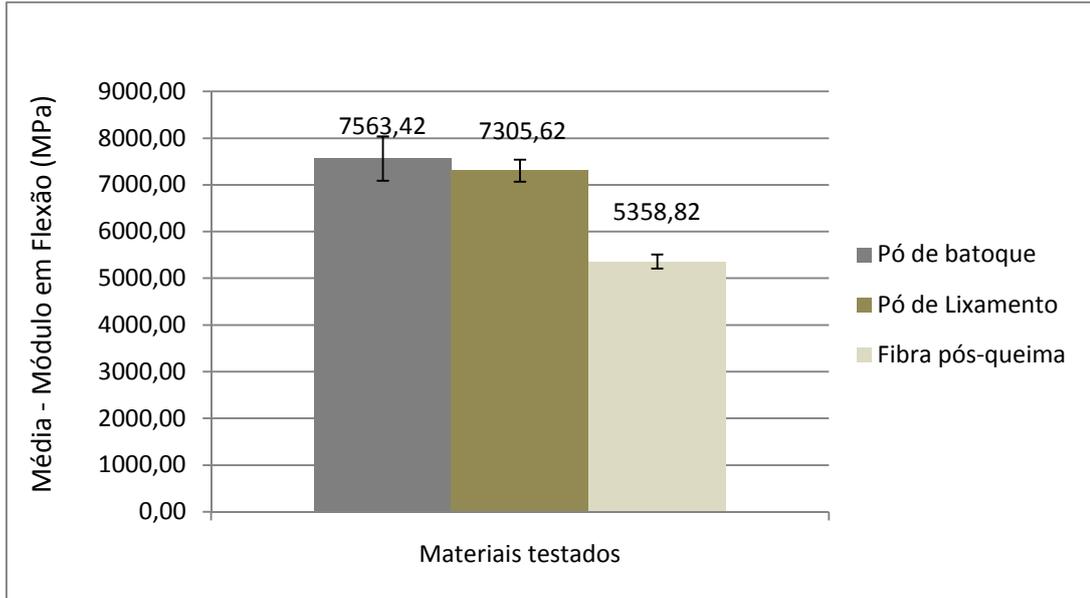


Figura 47 – Comparativo do Módulo em Flexão

A Tabela 21 e a figura 48 apresentam os resultados e análise para os testes de dureza Shore D realizados nos corpos de prova de tração dos materiais em estudo. Observa-se consonância dos resultados de dureza com os resultados dos módulos de tração e flexão, com o pó de batoque apresentado a maior média no teste de dureza.

Tabela 21 – Resultado do ensaio de dureza para todos os materiais

RELATÓRIO DO ENSAIO					
Material	1ª medida	2ª medida	3ª medida	Média	DP
Pó de Lixamento	76	73	74	74,33	1,53
Pó de batoque	81	80	82	81,00	1,00
Fibra pós-queima	78	76	75	76,33	1,53
Resina Epóxi (Ref)	78	76	77	77,00	1,00

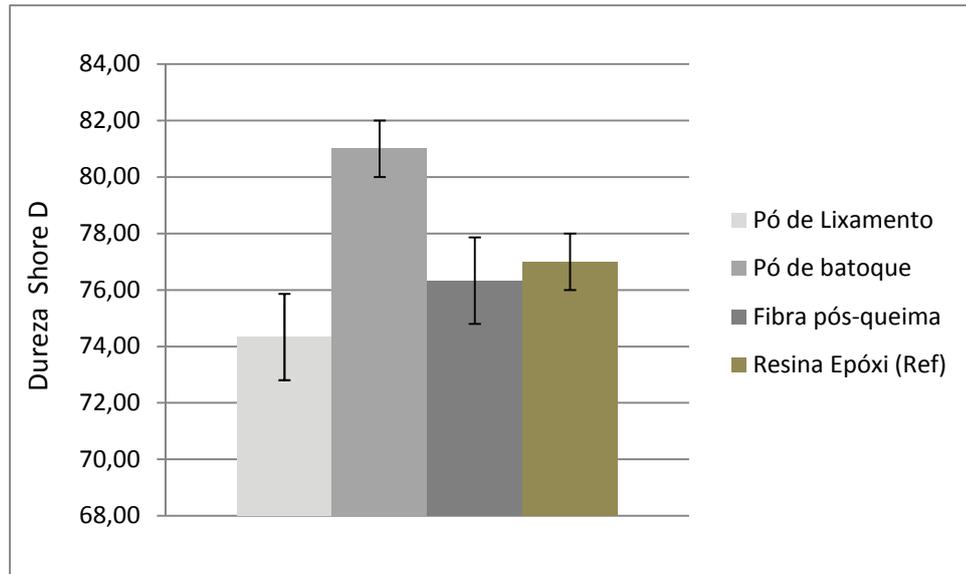


Figura 48 – Comparativo do ensaio de dureza Shore D

A análise conjunta dos resultados dos ensaios mecânicos sugere que a incorporação de 10% de resíduos de pó de batoque, pó de lixamento e fibra pós-queima resultam em materiais de propriedades mecânicas semelhantes a um material de referência. Com exceção da resistência à tração, os demais parâmetros apresentaram valores equivalentes ou superiores à resina epóxi pura. Uma melhoria nas propriedades mecânicas poderia ser observada no caso de um melhor controle da distribuição e tamanho das partículas e aplicação de tratamentos superficiais para ampliar a interação entre matriz e reforço. Mesmo sem esses procedimentos, os resíduos utilizados no estudo mostraram-se adequados para serem usados como carga em matrizes epóxi, promovendo a melhora em algumas propriedades.

5.5 Poder Calorífico Superior

Os resultados dos testes de PCS são apresentados na figura 49.

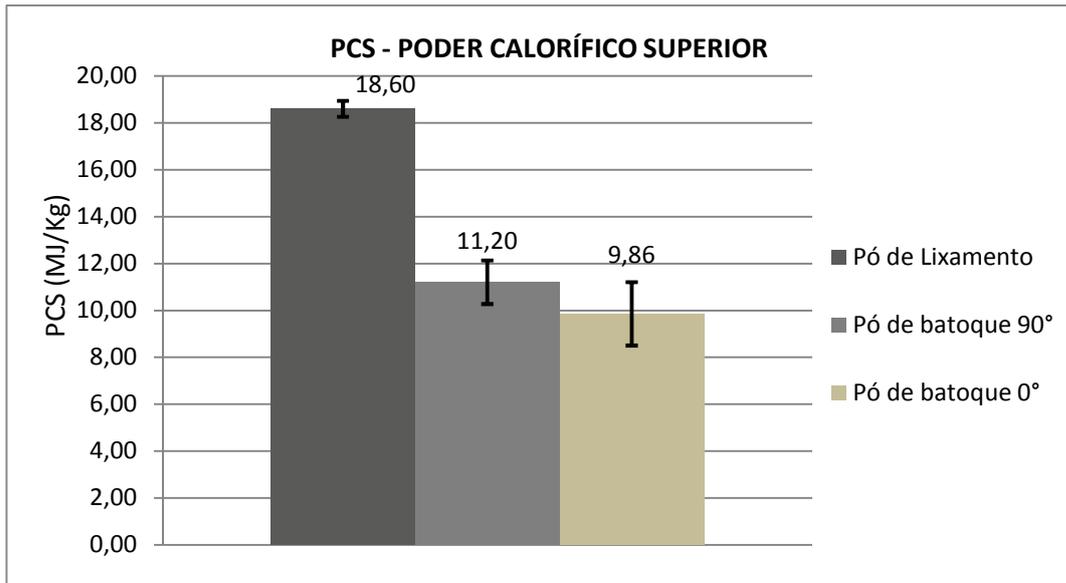


Figura 49 – Comparativo entre o PCS dos materiais

O pó de lixamento possui um PCS médio 75% superior ao do pó de batoque. Esse fato é explicado pelo maior teor de orgânicos (item 5.1.1) presentes no pó de lixamento (aprox. 60%) do que no pó de batoque (30%), caracterizando maior disponibilidade de combustível para queima.

Os valores obtidos no teste se comparados com estudos internacionais indicam que o pó de lixamento poderia ser utilizado como fonte de calor em processos de co-geração de energia elétrica. Com relação ao pó de batoque, os valores obtidos ficariam no limite para tal aplicação (11 MJ/kg), embora pudessem

ser utilizadas como matéria-prima na fabricação de cimento, muito mais devido ao alto teor de vidro do material do que à disponibilidade energética (BRAHMS, 2007).

Embora não tenha sido medido, o poder calorífico superior da resina epóxi pura pode ser calculado, uma vez que, segundo informações da indústria de pás eólicas, o batoque é constituído somente por resina curada e fibra. Assim, o valor dessa propriedade para a resina epóxi seria 37,2 MJ/kg. Já a simples exclusão das fibras do pó do lixamento forneceria um produto com 30,8 MJ/kg de poder calorífico superior. Esse valor, também calculado, corrobora as indicações de outros resultados de que, além de resina epóxi, este pó contém outros materiais. Pelos cálculos esses materiais possuem, em média, menor poder calorífico que a epóxi.

5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As figuras 50 a 52 apresentam fotografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) na fratura do corpo de prova de tração de resina epóxi com 10% de pó de batoque. A Figura 53 apresenta uma fotografia somente do pó de batoque, sem a resina.

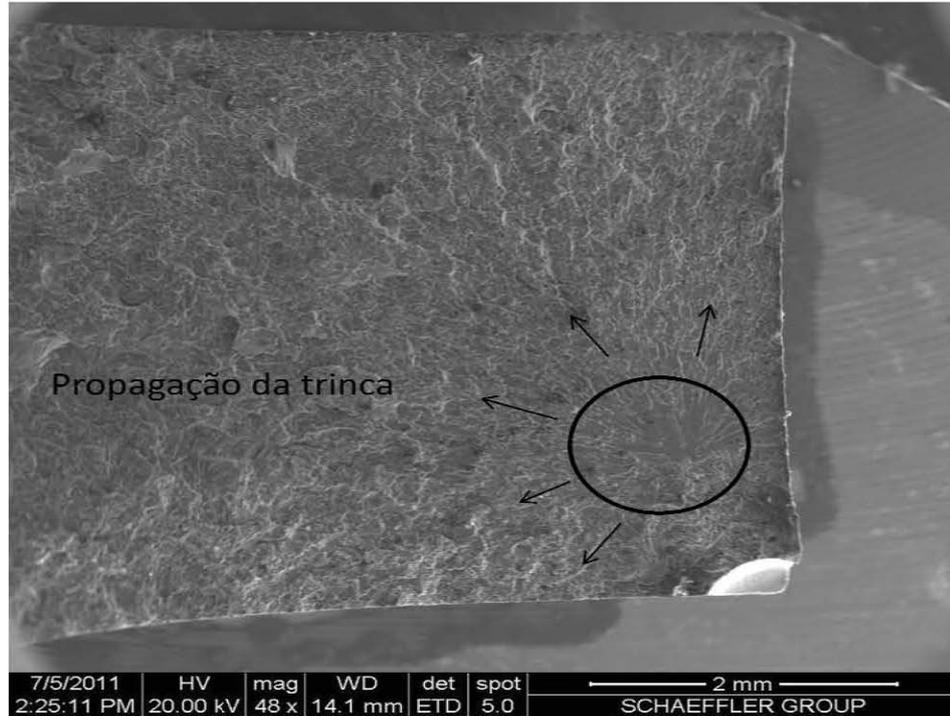


Figura 50 – Análise da região da fratura do corpo de prova produzido com resina epóxi e 10% de pó de batoque

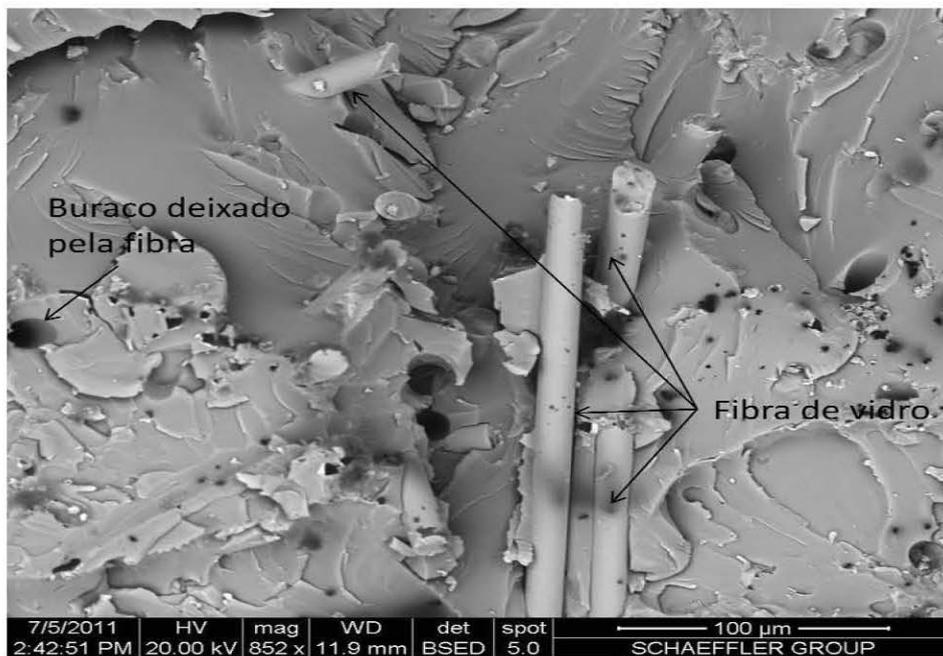


Figura 51 – Detalhe da região da fratura do corpo de prova produzido com resina epóxi e 10% de pó de batoque

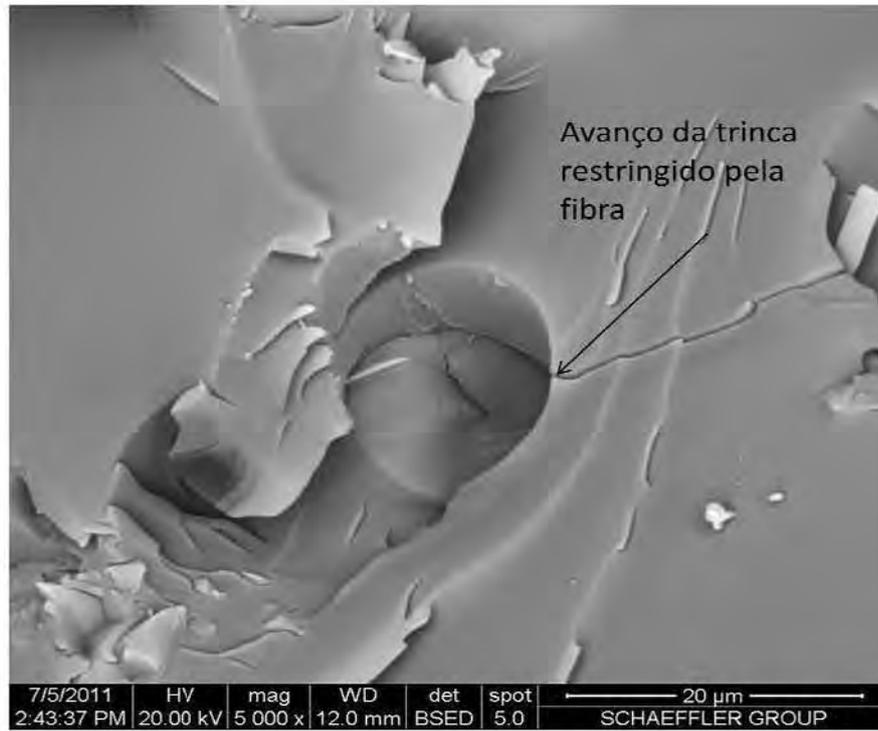


Figura 52 – Detalhe de uma trinca no corpo de prova produzido com resina epóxi e 10% de pó de batoque

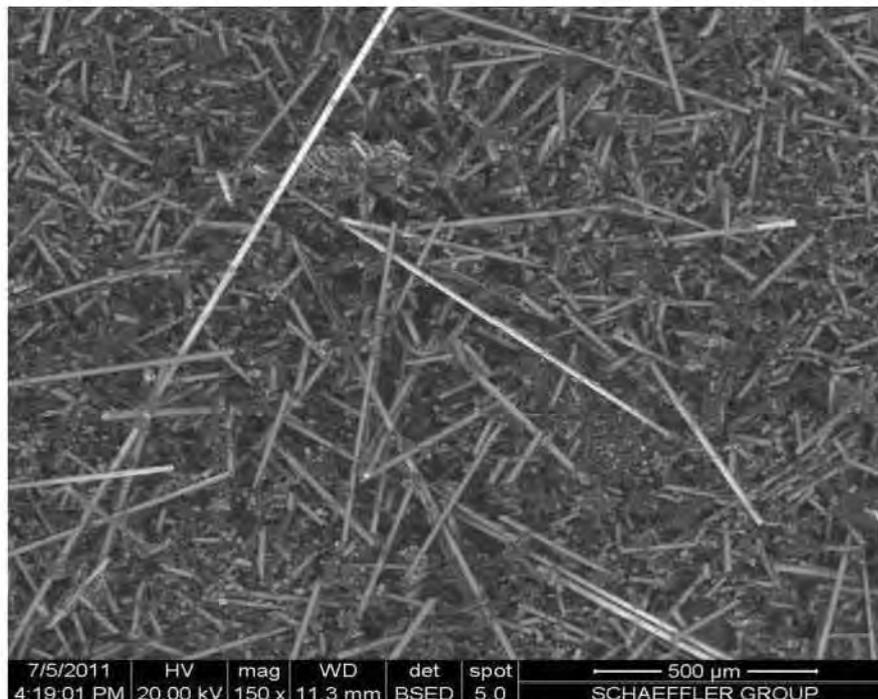


Figura 53 - Imagem de resíduo de pó de batoque

A figura 50 mostra que a nucleação da trinca foi sub-superficial, ou seja, iniciada mais internamente ao corpo de prova. Trata-se de comportamento menos provável de ocorrer do que nucleações superficiais na qual a própria superfície atua como um defeito e, portanto como um elemento concentrador de tensão. Possivelmente esse comportamento de fratura possa ser atribuído a uma falta de homogeneidade da distribuição do pó do resíduo na matriz de epóxi, de modo que a trinca não iniciou-se na superfície, por onde haveria menor gasto energético.

Os detalhes da figura 51 mostram regiões distintas em que a topografia alterna entre uma estrutura mais plana ou lisa (parte superior) e uma estrutura rugosa que demandou mais energia para fratura. Também são mostrados segmentos de fibras e buracos deixados por fibras arrancadas da matriz. Importante notar que não existe diferença entre as interfaces do resíduo de pó de batoque e matriz já que a resina epóxi (presente no resíduo ou colocada posteriormente para que o mesmo fosse incorporado) está presente em ambas as fases.

A figura 52 sugere que a propagação da trinca foi restringida pela presença da fibra não tendo sido possível verificar a presença da trinca em outro plano. A figura 74 é a imagem periférica de uma amostra do pó de batoque, na qual pode ser observada a grande quantidade e variedade de formas das fibras presentes.

As Figuras 54 e 55 apresentam espectros de energia dispersiva de partes das imagens onde foram analisadas as composições de regiões somente com fibras e de regiões somente com resina. A presença de átomos de Si, Mg, Al e Ca na figura 54 é explicada pela presença desses elementos, na formas de óxidos, na composição do vidro. Na figura 55 observa-se a presença de átomos de C, abundante em moléculas de epóxi, e átomos que Cl, que apesar de não estarem presentes naquela molécula, fazem parte da Epicloridrina, reagente na fabricação da

resina epóxi. Nos espectros, o átomo de ouro foi identificado devido ao recobrimento realizado na preparação das amostras.

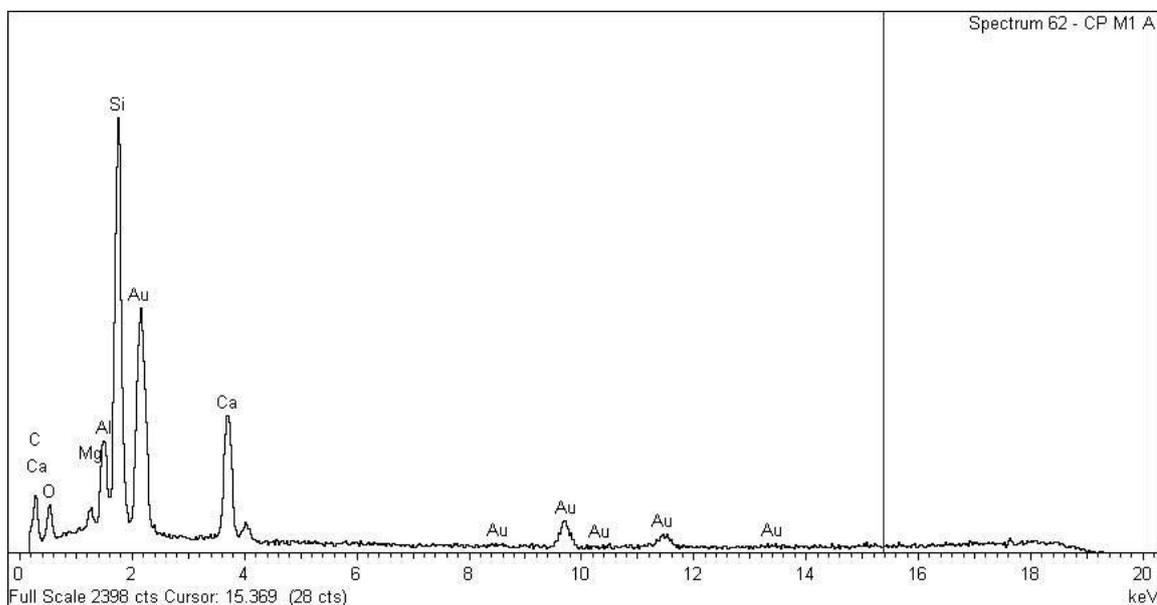


Figura 54 – Análise de EDS na região da fibra de amostra produzida com resina epóxi e 10% de pó de batoque.

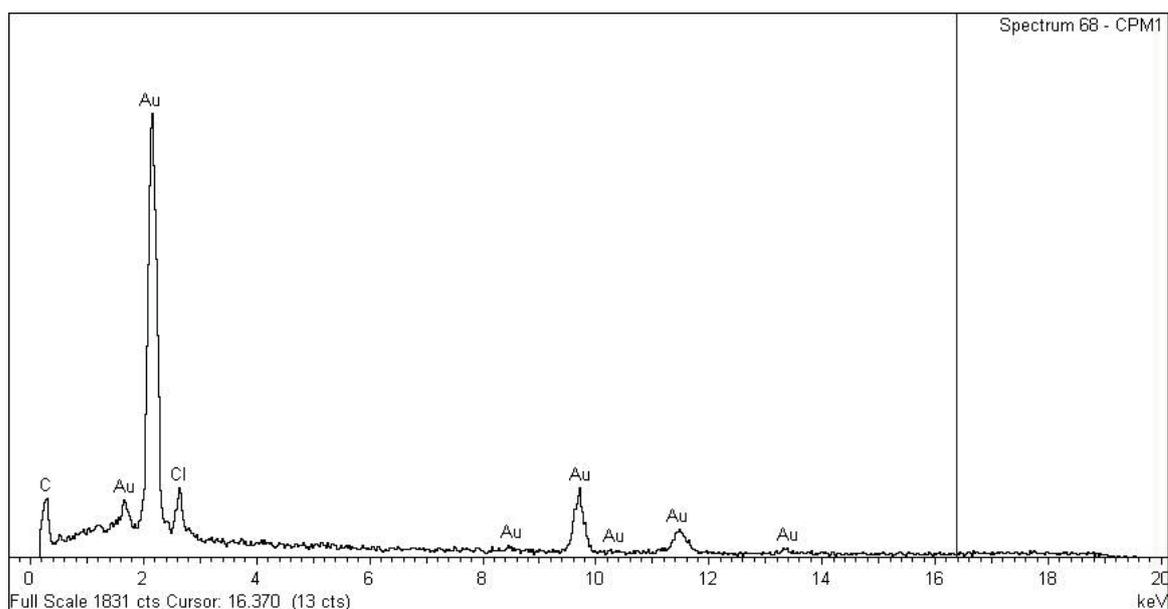


Figura 55 – Análise de EDS na região da resina epóxi de amostra produzida com resina epóxi e 10% de pó de batoque

As figuras 56 a 58 apresentam estudo de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a região da fratura do corpo de prova de tração de resina epóxi com 10% de pó de lixamento e para uma amostra do resíduo do pó de lixamento.

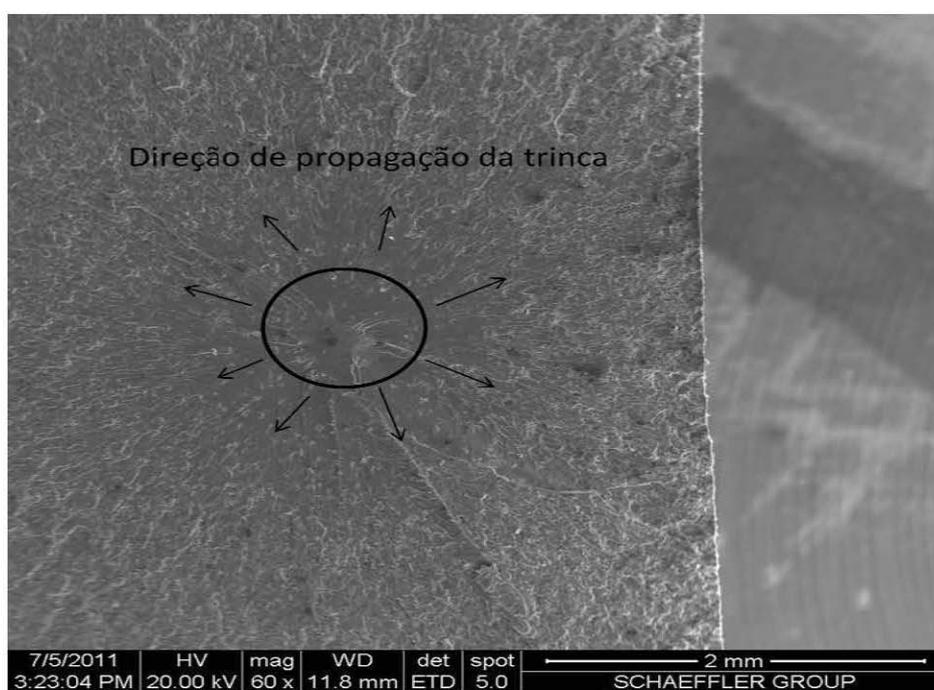


Figura 56 – Imagem da região de fratura corpo de prova produzido com resina epóxi e 10% de pó de lixamento

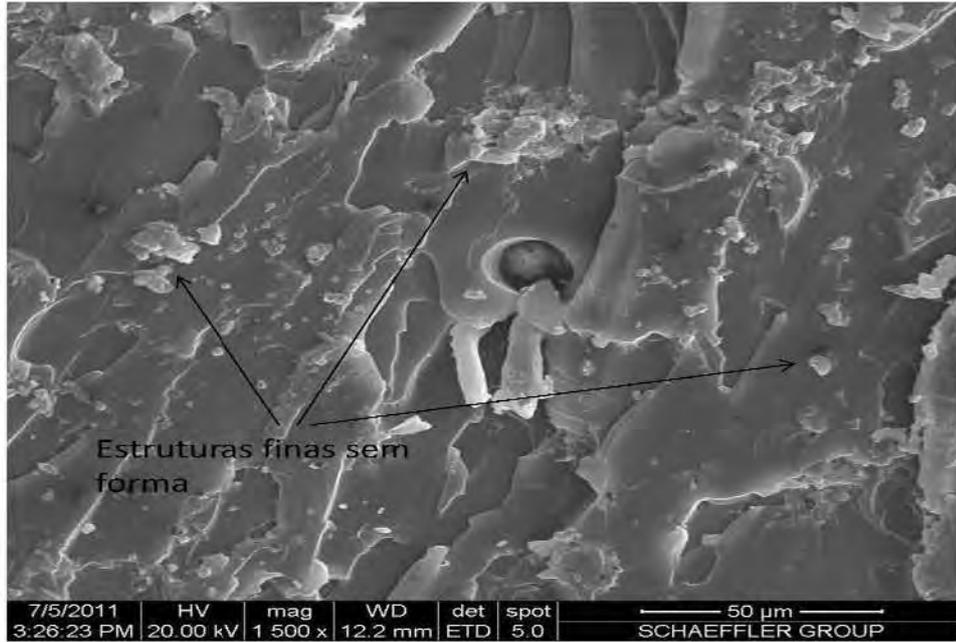


Figura 57 – Detalha da região de fratura de corpo de prova produzido com resina epóxi e 10% de pó de lixamento

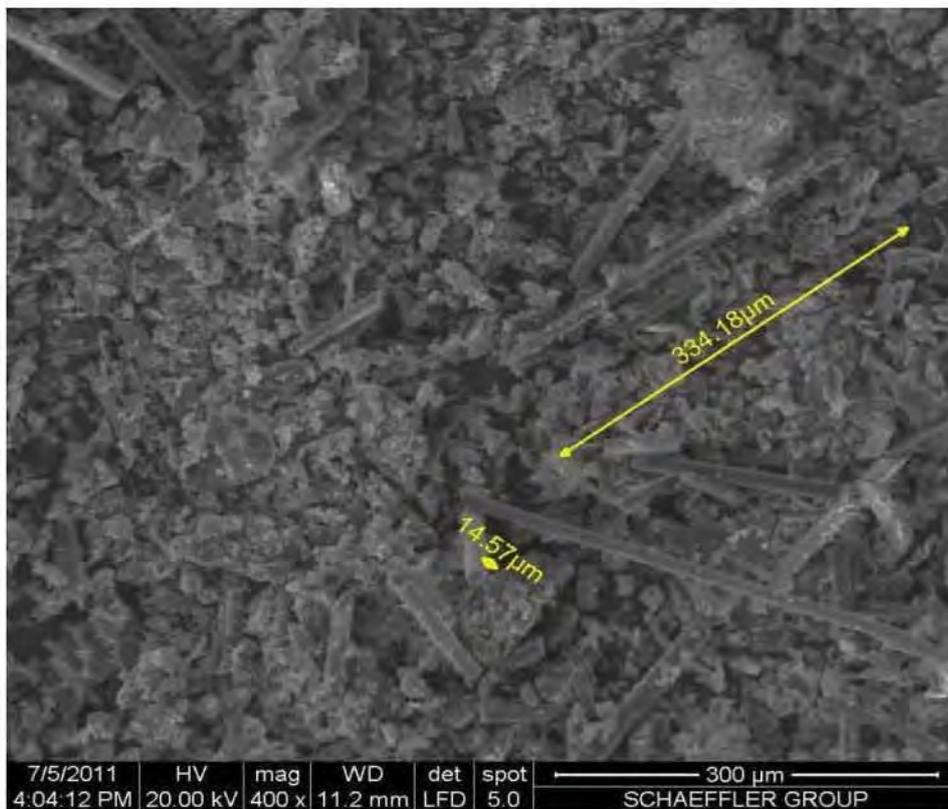


Figura 58 – Amostra de pó de lixamento

Pela figura 56 nota-se que a nucleação da trinca também foi sub-superficial , denotando o mesmo comportamento em fratura da amostra com pó de batoque. Novamente, sugere-se que essa fratura tenha sido, causada por falta de homogeneidade da distribuição do reforço na matriz.

Pelas figuras 57 e 58 observa-se a presença de grande quantidade de uma estrutura fina sem forma e menor disponibilidade e presença de fibras corroborando com os resultados dos testes do teor de fibra realizados para esse material (item 5.1.2).

A Figura 59 apresenta um espectro de energia dispersiva, gerado a partir de uma varredura geral na amostra da resina com 10% de pó de lixamento. Pelo espectro observa-se, além dos constituintes naturais da fibra e resina, a presença de átomos de titânio. O dióxido de titânio é um pigmento utilizado para dar a cor branca em materiais além de atuar como agente contra o envelhecimento causado por raios ultra-violeta em tintas e vernizes. É provável que esse elemento esteja presente nos materiais utilizados no processo de preparação de superfície das pás do qual as amostras foram coletadas.

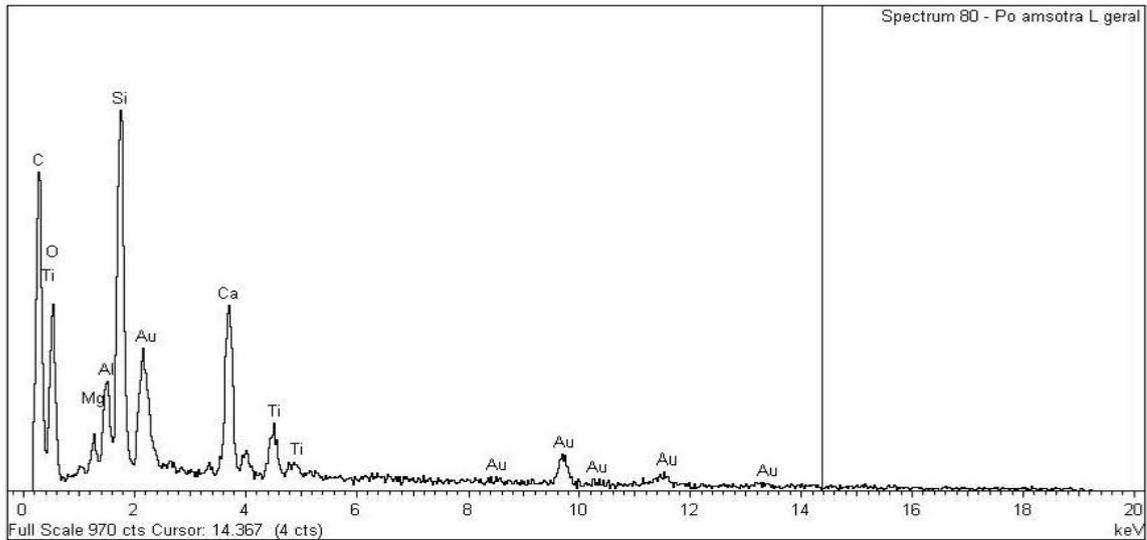


Figura 59 – Análise de EDS da amostra do pó de lixamento

As Figuras 60 a 62 apresentam fotografias obtida via microscopia eletrônica de varredura (MEV) na região da fratura do corpo de prova de tração de resina epóxi com 10% de fibra pós-queima e para uma amostra do resíduo da fibra pós-queima.

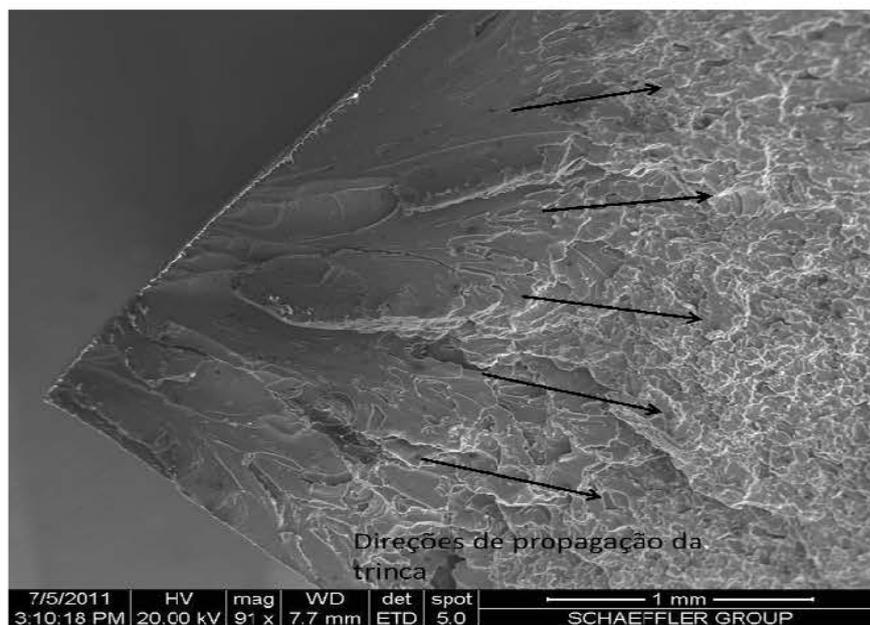


Figura 60 – Detalhe da região de fratura do corpo de prova produzido com resina epóxi e 10% de fibra pós-queima

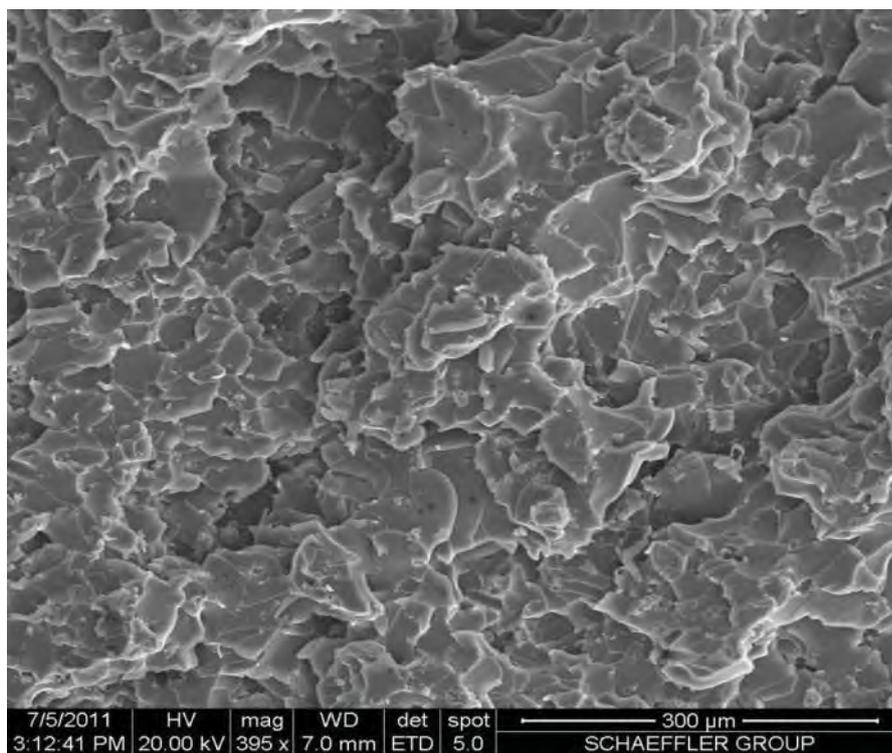


Figura 61 - Característica rugosa da região de fratura de corpo de prova produzido com resina epóxi e 10% de da fibra pós-queima

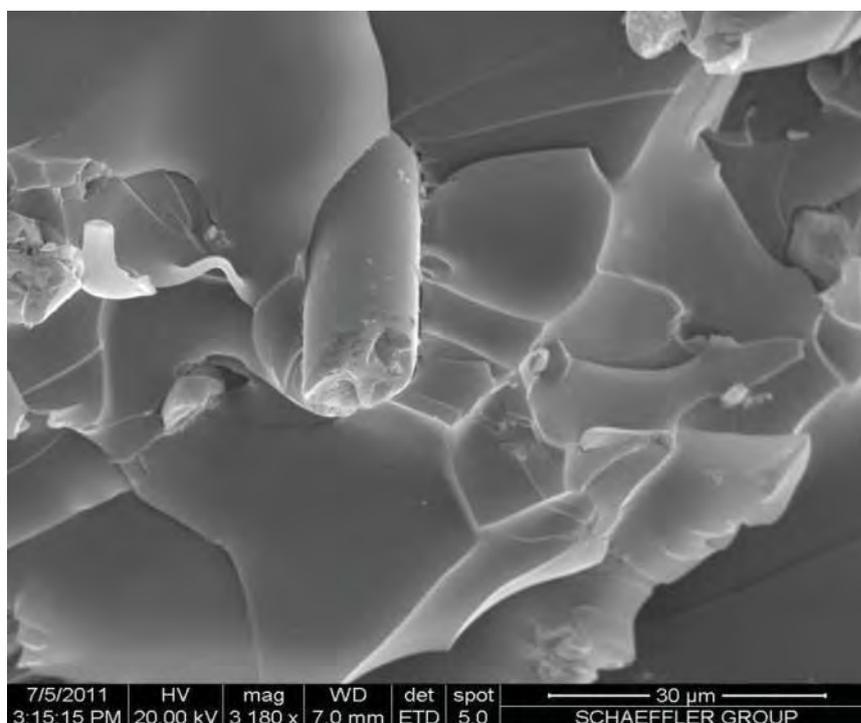


Figura 62 - Detalhe da fibra incorporada em região de fratura de corpo de prova produzido com resina epóxi e 10% de fibra pós-queima.

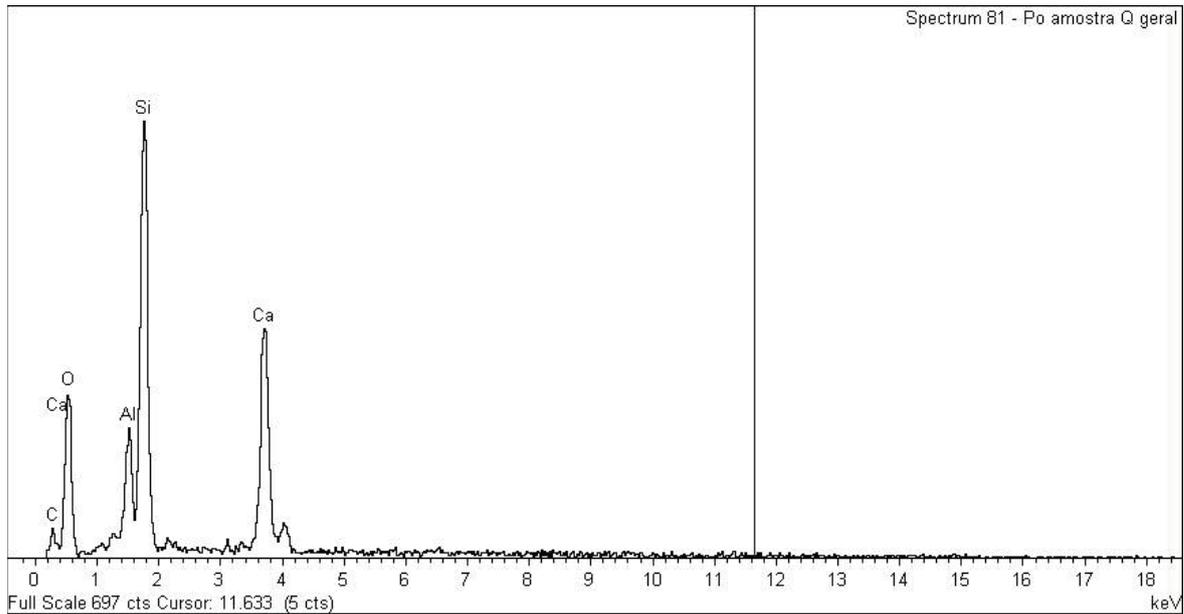


Figura 63 - Análise de EDS da amostra da fibra pós-queima

Observa-se pela Figura 60 que, diferentemente dos outros tipos de resíduos, os corpos de prova com fibra pós-queima gerou uma nucleação de trinca do tipo superficial sugerindo melhor distribuição do reforço na matriz polimérica. Uma vez que as fibras apresentam maior adesão à resina epóxi que os resíduos em forma de pó, os defeitos internos são menos pronunciados, tornando a superfície o local mais provável para o início da falha do material.

Os detalhes da figura 61 e 62 mostram uma topografia bastante rugosa que sugere a dissipação de maior quantidade de energia durante a fratura do que nas demais amostras. Os resultados do ensaio de tração corroboram com essa observação visto que a resistência a tração máxima média dos corpos de prova com fibra pós-queima foi aproximadamente 30% maior do que os corpos de prova dos demais resíduos.

A Figura 63 apresenta a análise de EDS de uma amostra de fibra pós-queima. É observado, além dos átomos presentes nas fibras, um pequeno pico de átomos de carbono possivelmente devido à presença de resina epóxi residual.

5.7 Espectroscopia do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados de espectroscopia no infravermelho de uma amostra do óleo de babaçu puro e óleo de babaçu coletado após o ensaio de pirólise E26 são apresentados na figura 64.

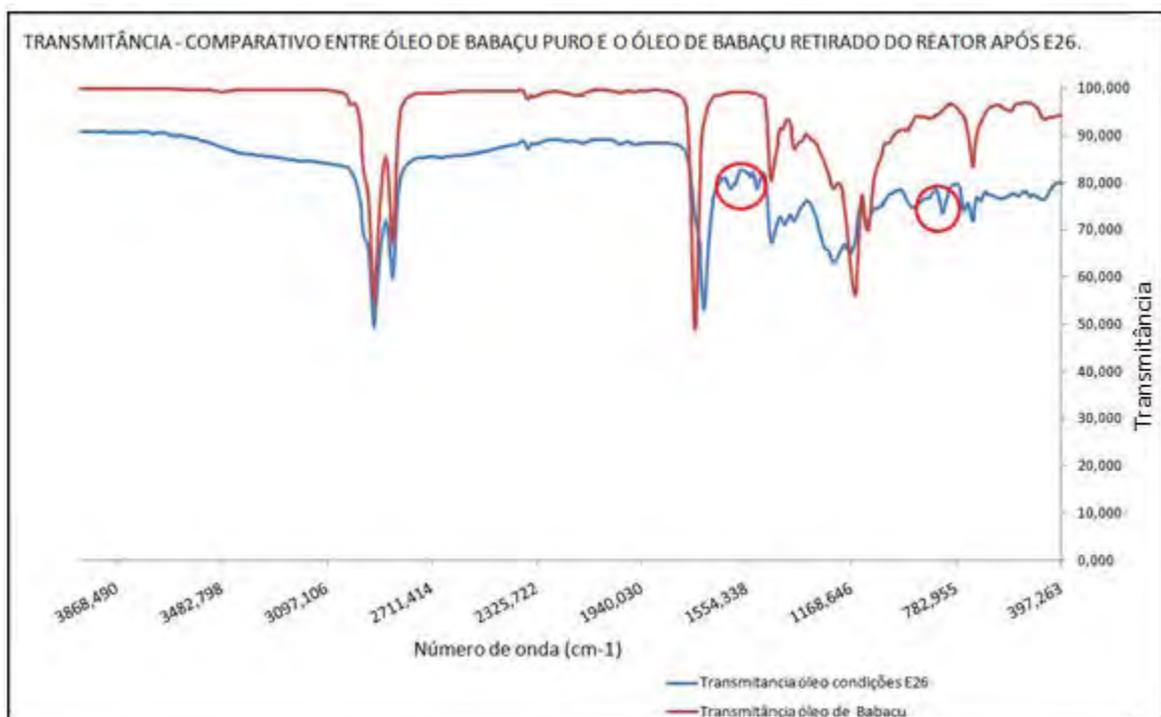


Figura 64 - Espectro natural no infravermelho para o óleo de babaçu: puro e após reação de pirólise

Observa-se pela Figura 64 que ocorreu uma mudança da linha de base na amostra de óleo de babaçu pós-pirólise com relação ao óleo de babaçu puro e

natural. Essa mudança pode ser explicada pela presença de alguma impureza no óleo como, por exemplo, a presença de fibras e produtos de pirólise.

Comparando os dois espectros observa-se no óleo de babaçu pós-pirólise o aparecimento de um primeiro pico duplete no intervalo de 1500 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} que sugere a presença de amina, provavelmente advinda da molécula de epóxi. Outra diferença é o aparecimento de um pico próximo de 800 cm^{-1} que sugere a presença de grupos benzênicos também associados à molécula de epóxi.

Os grandes picos apresentados no espectro estão de acordo o espectro padrão do óleo de babaçu, apresentado na Figura 65.

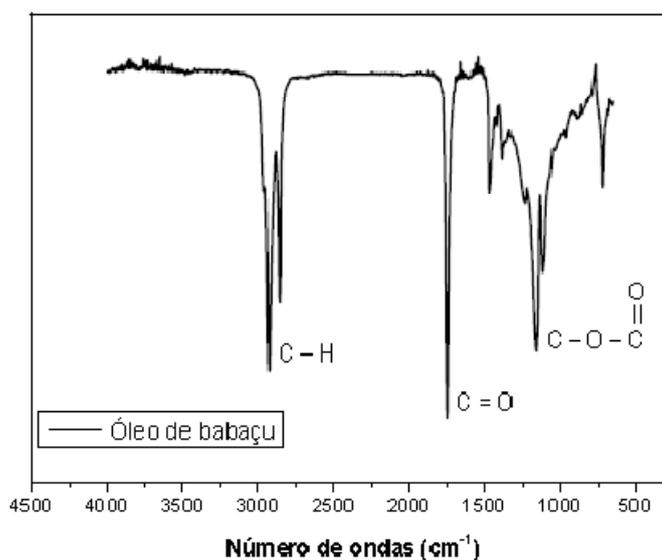


Figura 65 - Padrão do espectro IR do óleo de babaçu (JESUS, 2008)

Os resultados obtidos confirmam que o óleo de babaçu incorporou grupos da quebra das molécula de epóxi gerados a partir da reação de pirólise.

6) SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ao longo do desenvolvimento desta pesquisa, alguns outros estudos foram pensados, de modo a aprofundar os conhecimentos sobre a recuperação de resíduos de resina epóxi com fibra de vidro. Alguns deles são:

- Pirólise de resíduos de laminados epóxi-fibra de vidro em temperaturas entre 300° e 400°C e análise dos produtos da reação;
- Incorporação de resíduos de laminados epóxi/fibra de vidro em matrizes termofixas em um amplo espectro de proporções (de 10% a 80%);
- Uso de resíduos de laminados de epóxi/fibra de vidro para a incorporação em matrizes termoplásticas;
- Estudo preliminar de pirólise de resíduos de laminados epóxi/fibra de carbono;
- Estudo de tratamentos superficiais de resíduos e incorporação em matrizes poliméricas.

7) CONCLUSÕES

Pode-se concluir através da caracterização dos resíduos do batoque de compósitos que trata-se de um material homogêneo com um teor em peso de aproximadamente 71% de fibra-de-vidro. Pela caracterização do pó de lixamento pode-se afirmar que trata-se de um material distinto que apresenta aproximadamente 40% em massa de inorgânicos.

Através da pirólise à vácuo com uso de um líquido de pirólise foi possível recuperar até 97,4% das fibras dos compósitos de pó de batoque, comprovando a aplicabilidade do método. Os testes mostraram que o uso de um líquido de pirólise aperfeiçoa a reação para tempos e temperatura equivalentes e uma maior eficácia é obtida em temperaturas de reação próximas de 250°C. A reação de pirólise sem auxílio de óleo recuperou a 310°C 90,83% das fibras do compósito tendo sido possível correlacionar os resultados dos testes com as variáveis tempo e temperatura. A análise de FTIR para o óleo extraído de E26 demonstra que grupos funcionais típicos da molécula de epóxi foram incorporados ao óleo atestando a eficácia da reação.

O uso dos resíduos como reforço em matrizes de epóxi apresentou bons resultados para todas as propriedades testadas. A resistência à tração dos resíduos ficou até 23,9% menor do que o material de referência embora o módulo de elasticidade tenha sido até 24,8% maior que o material de referência. Exceção feita ao resíduo de fibra pós-queima que apresentou propriedades semelhantes. Na propriedade de resistência em flexão, os resíduos apresentaram resultados até 54% maior que para o material de referência. De forma geral, a incorporação de resíduos

na matriz mostrou ser uma solução tecnicamente viável para a reciclagem desses resíduos.

Através da análise de MEV fica evidente a presença de topografias lisas e de característica frágil na análise das fraturas dos corpos de prova incorporados com pó de batoque e pó de lixamento sugerindo falta de homogeneidade na distribuição dos reforços pela matriz. O resíduo de fibra pós-queima, no entanto, apresentou uma topografia bastante rugosa, característico de uma grande dissipação de energia para a fratura. Isto se correlaciona com os resultados do teste de tração em que esse resíduo apresentou o melhor resultado para a propriedade de resistência à tração máxima.

A avaliação do poder calorífico superior confirma o baixo potencial de aplicação do pó de batoque visto a grande quantidade de inorgânicos presentes. Tomando a regulamentação internacional como referencia, o valor médio de 10,53 MJ/Kg estaria abaixo de 11 MJ/Kg definido como mínimo. No entanto, sua aplicação em fábricas de cimento não seria descartada muito mais devido ao alta teor de sílica (que poderia ser incorporado à matriz cimentícia) do que pelo poder calorífico. Tomando a mesma regulamentação como referência e com um PCS médio de 18,6 MJ/Kg, o pó de lixamento poderia ser utilizado como fonte de energia na co-geração de eletricidade.

8) REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN WIND ENERGY ASSOCIATION. Portal da Associação. Disponível em <http://www.awea.org/faq/rsdntqa.html>. Acesso em 7 ago.2009.

ANEEL – AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Atlas Nacional de Energia Elétrica. Brasília-DF: Aneel, 2003.

ASHIHARA, S., GOTO, T., YAMAZAKI, T., TOMIMATSU, K., ITO, H. Recycling of insulation of 600V XLPE cable using supercritical alcohol. In: 2008 INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRICAL INSULATING MATERIALS, 2008, Yokkaichi, Mie, Japão.

ASTM D3417 – 99. Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (DSC)

ASTM D3418 – 08. Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry

ASTM D3171 – 08. Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials

ASTM D638 – 10. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics

BARROS, C. L. A. Apostila do Laboratório de Mecânica dos Solos - FELUEC. Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, p. 22-25, 1993.

BENRACHEDI, K.; FAHIMI, A.; FARGERÉ, T.; DELMAS, M.; GASET, A. Modification of Bitumen Performances by Incorporating on Ethylene Vinyl-Acetate-Based Ozonized Waste. Ozone: Science & Engineering, v. 30, p. 275-281, 2008.

BISIO, A. L.; XANTHOS, M. How to Manage Plastics Waste: Tecnology and Market Opportunities. Munich; Vienna; New York: Hanser; Cincinnati: Hanser/ Gardner, 1994.

BLAZSÓ, M.; CZÉGÉNY, Zs. e CSOMA, Cs. Pyrolysis and debromination of flame retarded polymers of electronic scrap studied by analytical pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 64, n.2, 2002, p. 249-261.

BLEDZKI AK, KUREK K, BARTH CH. Development of a thermoset partwith SMC reclaim. In: Proceedings of ANTEC '92 50 years: plastics shaping and the future. Technical Papers, vol. 50. Detroit, MI: Society of Plastics Engineers; 1992.

BONUS. The Wind Turbine – Components and Operation. Bonus Newsletter 1999

BRAHMS, T.; KUME, U.; ALBERS, H. e GREINER, S. Feasibility study for the recycling of composite material. Disponível em <http://www.faserverbund-verwertung.de/>. Acesso em 12 ago. 2009.

BRASIL. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Lei nº 12305 de 2010

BRITISH WIND ENERGY ASSOCIATION. Portal da Associação. Disponível em <http://www.bwea.com/offshore/how.html>. Acesso em 7 ago. 2009.

CANEVAROLO JR., S. V.; MACHADO, L. D.; MATOS, J. R.. Técnicas de Caracterização de Polímeros. Editora Artliber, São Paulo, p. 230, 2003.

CHOI J; KIM O; KWAK S. Suppression of Dioxin Emission in Co-Incineration of Poly(vinyl Chloride) with TiO₂-Encapsulating Polystyrene. Hyperstructured Organic Materials Research Center (HOMRC) and School of Materials Science and Engineering. Korea, 2007.

CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A.E. e EATON, A.D. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington: American Public Health Association, 1998.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução 257/1999. Brasília: CONAMA, 1999.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução 258/1999. Brasília: CONAMA, 1999.

CONCEIÇÃO, M. M.; DANTAS, M. B.; ROSENHAIM, R.; FERNANDES JR, V. J.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Evaluation of the oxidative induction time of the ethilic castor biodiesel. J Term Anal Calorim, v.97, 2009, p.643-646.

CONESA (artigo 35,

CURCURAS CN, FLAX AM, GRAHAM WD, HARTT GN. Recycling of thermoset automotive components. SAE Technical Paper Series, 1991.

De PAOLI, M. A. Degradação e Estabilização de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2008.

EHRIG, R.J. Plastics recycling. Nova Iorque: Hanser Publishers, 1992.

GÄCHTER, R.; MÜLLER, H. & KLEMCHUK, P.P. Plastics Additives Handbook. Munique: Hanser Publishers, 1990.

GARCIA, C. C.; COSTA, B. J.; VECHIATTO, W. W. D.; ZAGONEL, G. F.; SUCHEK, E. M.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; LELES, M. I. G. Estudo Comparativo da Estabilidade Oxidativa de Diferentes Biodiesel por Termogravimetria (TG) e Teste

Rancimat. Disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/-Caracterizacao/EstudoComparativo7.pdf>. Acesso em 06 jul. 2010.

HAU E. Wind Turbines: Fundamentals, Technologies, Application, Economics, Springer (2nd edition), 2010.

JESUS, V. L. B.; PALMA, D. A. Medição da densidade do óleo: uma discussão sobre sua otimização e diminuição dos custos via incerteza relativa da medição. Rev. Bras. Ensino Fís., São Paulo, v. 30, n.3, set. 2008. Disponível em http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S180611172008000300002&lng=pt&nrm=iso. Acesso em 04 jul. 2010.

KAMINSKY W. Colloque C7, supplkment au Journal de Physique 111, Recycling of polymers by pyrolysis, 1993

LA MANTIA, F.P. (ed.) Handbook of plastics recycling. Shawbury: Rapra Technology, 2002.

LAGARINHOS, C.A.F. e TENÓRIO, J.A.S. Tecnologias utilizadas para a reutilização, reciclagem e valorização energética de pneus no Brasil. Polímeros, v. 18, n.2., 2008, p. 106-118.

LARSEN, K. Recycling Wind Turbine Blades. Renewable Energy Focus, v.9, n.10, 2009, p.70-73.

LIMA, José Renato de Oliveira et al . Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. Quím. Nova, São Paulo, v.30, n.3, 2007, p.600-603. Disponível em http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000300019&lng=en&nrm=iso. access on 07 July 2010. doi: 10.1590/S0100-40422007000300019. Acesso em 06 jul. 2010.

LONG L, et al. Using vacuum pyrolysis and mechanical processing for recycling waste printed circuit boards. *Journal Hazardous Materials*. 2010.

MALLICK P.K. *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design*, Third Edition (Dekker Mechanical Engineering), CRC Press, 2007.

MANCINI, S.D. Sorocaba e a Energia Eólica. *Jornal Cruzeiro do Sul*. Sorocaba, 5 dez. 2006.

MANO, E.B.; PACHECO, E.B.A.V. e BONELLI, C.M.C. *Meio ambiente, poluição e reciclagem*. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

MANRICH, S.; FRATTINI, G. e ROSALINI, A.C. *Identificação de plásticos: uma ferramenta para a reciclagem*. São Carlos: Ed. da UFSCar, 1997.

OKU, A.; HUANG, W e IKEDA, Y. Monomer recycling for vulcanized silicone rubbers in the form of cyclosiloxane monomers: role of acid buffers. *Polymer*. v.43, n.26, 2002.

RADER, C.P; BALDWIN, S.L.; SADLER, G.D. e STOCKEL, R.F. (Ed.) *Plastics, Rubber and Paper Recycling: A Pragmatic Approach*. American Chemical Society, Washington, 1995.

REVISTA NATURE. <http://www.nature.com/news/2010/100421/pdf/4641122a.pdf>. Acesso em 15/01/2011.

ROSENHAIM, R.; TAVARES, M. L. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; LIMA, A. E. A.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Estudo por Termogravimetria do Biodiesel de Origem de Óleos Vegetais Usados, Misturas B5, B10, B15, B20 e B25 e Diesel Mineral. Disponível em

<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Armazenamento/>-

EstudoTermogravidade4.pdf. Acesso em 06 jul. 2010.

SANTOS, R. B.; SERRATE, J. W.; CALIMAN, L. B.; LACERDA JR, V.; CASTRO, E. V. R. Avaliação do Uso de Óleo Residual Usado em Fritura para a Produção de Biodiesel e Estudo da Transesterificação de Óleo de Soja com Álcoois de Cadeia de até Quatro Carbonos. Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo. Disponível em

<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/10.pdf>. Acesso em 04 jul. 2010.

SCHEIRS J. Polymer recycling—science technology and applications. London: Wiley; 1998.

SEKULA, R. e LESZCZYNSKI, S. Utilization of Scrap Thermosets Using Pyrolysis. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, v. 31, n.1, 2009, p.76-85.

SUTANTO, P.; LAKSMANA, F.L.; PICHIONI, F. e JANSSEN, L.P.B.M. Modeling on the kinetics of an EPDM devulcanization in an internal batch mixer using an amine as the devulcanizing agent. Chemical Engineering Science. v.61, n.19, 2006.

THCOBANOGLOUS, G.; BURTON, H.; STENSEL, D. Wastewater engineering: treatment and reuse. Boston: McGraw-Hill, 2003.

VASILE, C.; BREBU, M.A., KARAYILDIRIM, T.; YANIK, T. e DARIE, H. Feedstock recycling from plastics and thermosets fractions of used computers. II. Pyrolysis oil upgrading. Fuel, v.86, n.4, 2007.

WIEBECK, H. e PIVA, A.M. Reciclagem do Plástico. São Paulo: Art Líber, 2005.

WILLIAMS, P.T.; CUNLIFFE, A. e JONES, N. Recovery of value-added products from the pyrolytic recycling of glass-fiber-reinforced composite plastic waste. *Journal of the Energy Institute*, v.78, n.2, 2005.

WOBLEN WINDPOWER INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA. Portal da empresa. Disponível em <http://www.wobben.com.br>. Acesso em 30 jul. 2009.

WORLD WIND ENERGY ASSOCIATION. Portal da Associação. Disponível em <<http://www.wwindea.org/home/index.php>>. Acesso em 12 ago. 2009.

YUYAN L, SHAN G, MENG L. Recycling of carbon fibre reinforced composites using water in subcritical conditions. Harbin Institute of Technology, China, 2009.

ZANIN, M. & MANCINI, S.D. Resíduos Plásticos e Reciclagem: Aspectos Gerais e Tecnologia. São Carlos: Editora da UFSCar, 2004.

APÊNDICE A – GRÁFICOS DAS CONDIÇÕES DE PIRÓLISE

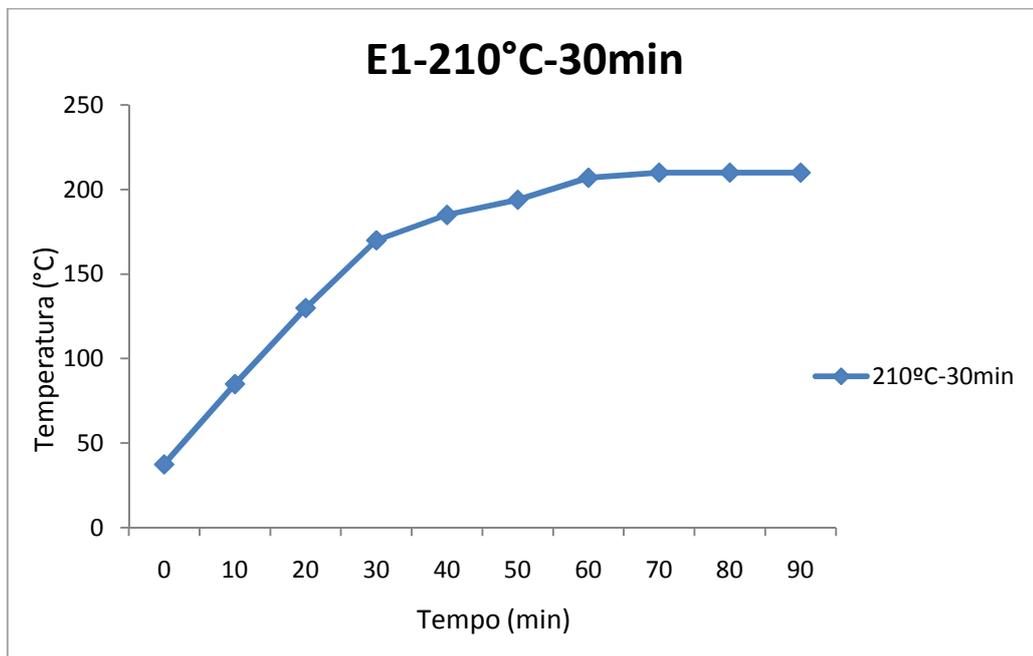


Figura 66 – Condições de pirólise para o ensaio nº1

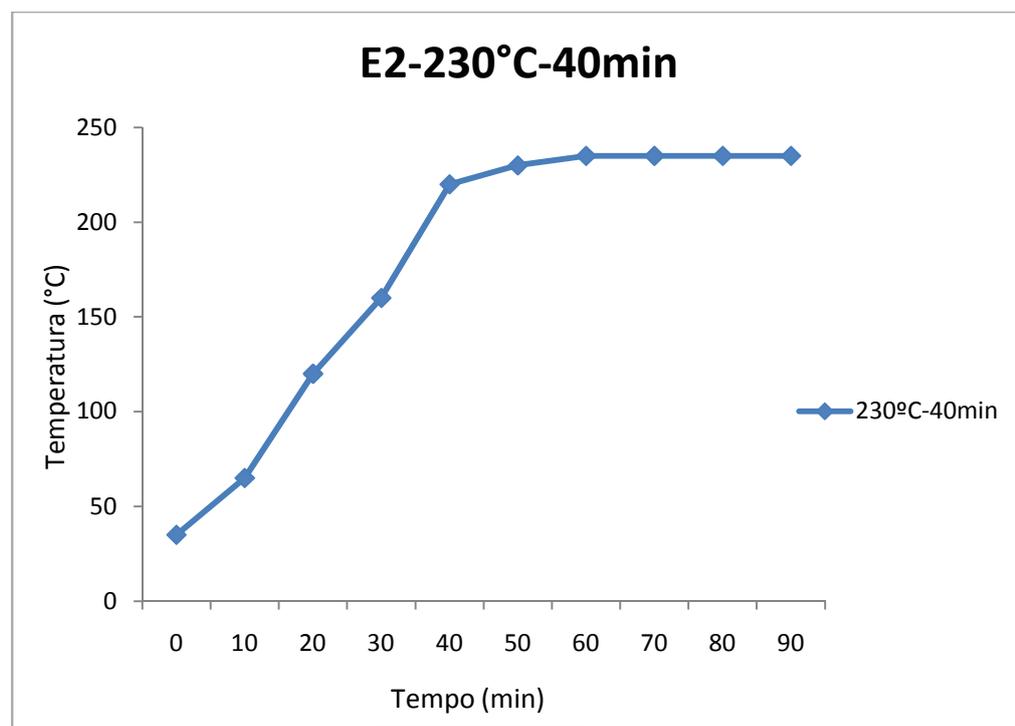


Figura 67 – Condições de pirólise para o ensaio nº2

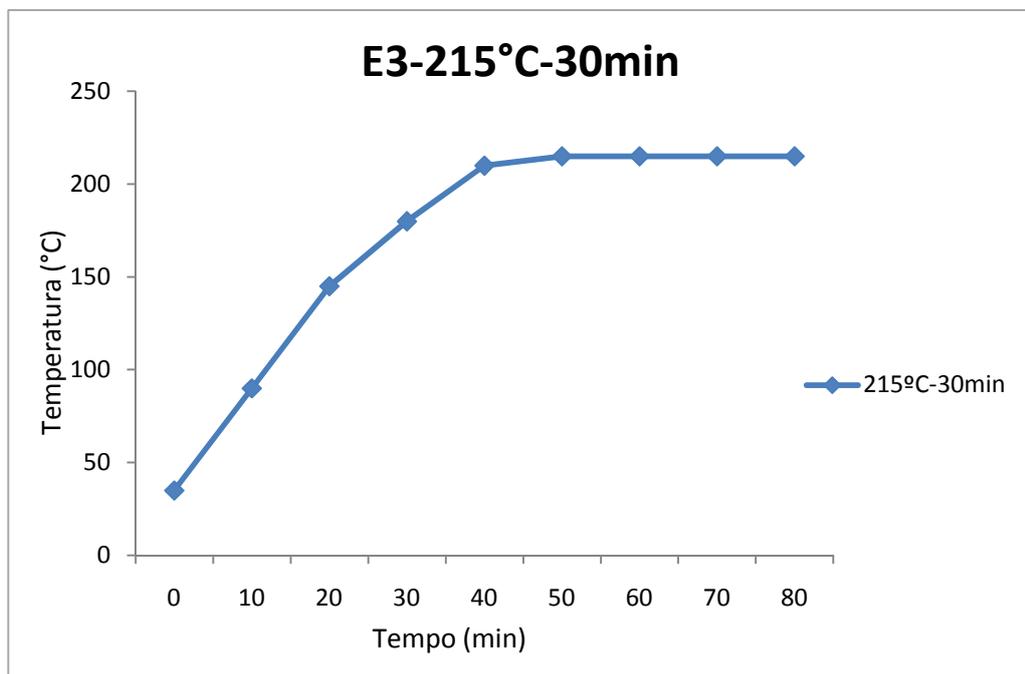


Figura 68 – Condições de pirólise para o ensaio nº 3

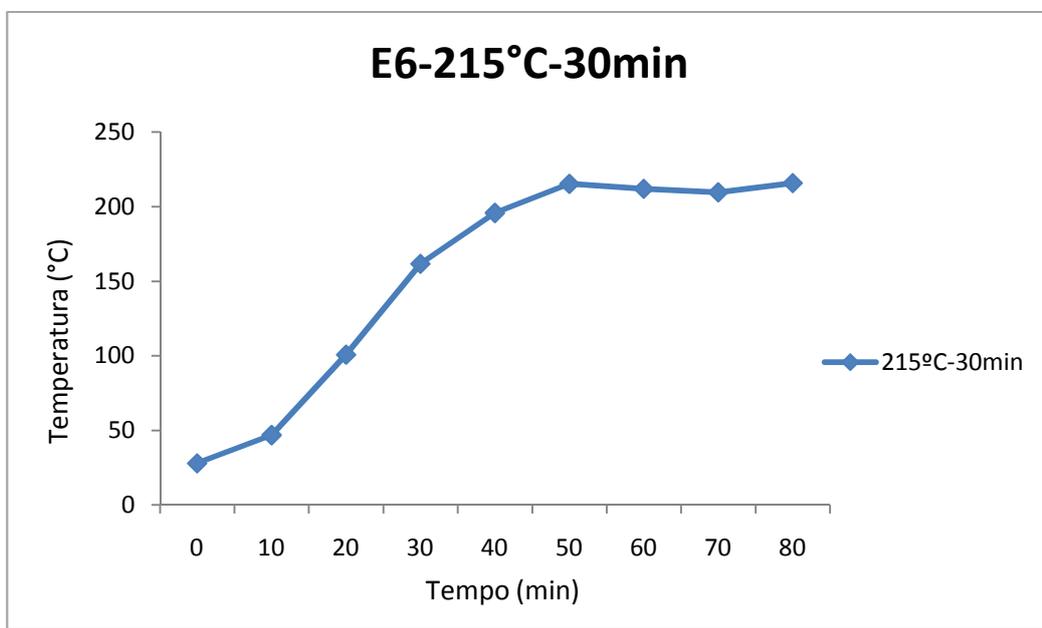


Figura 69 – Condições de pirólise para o ensaio nº6

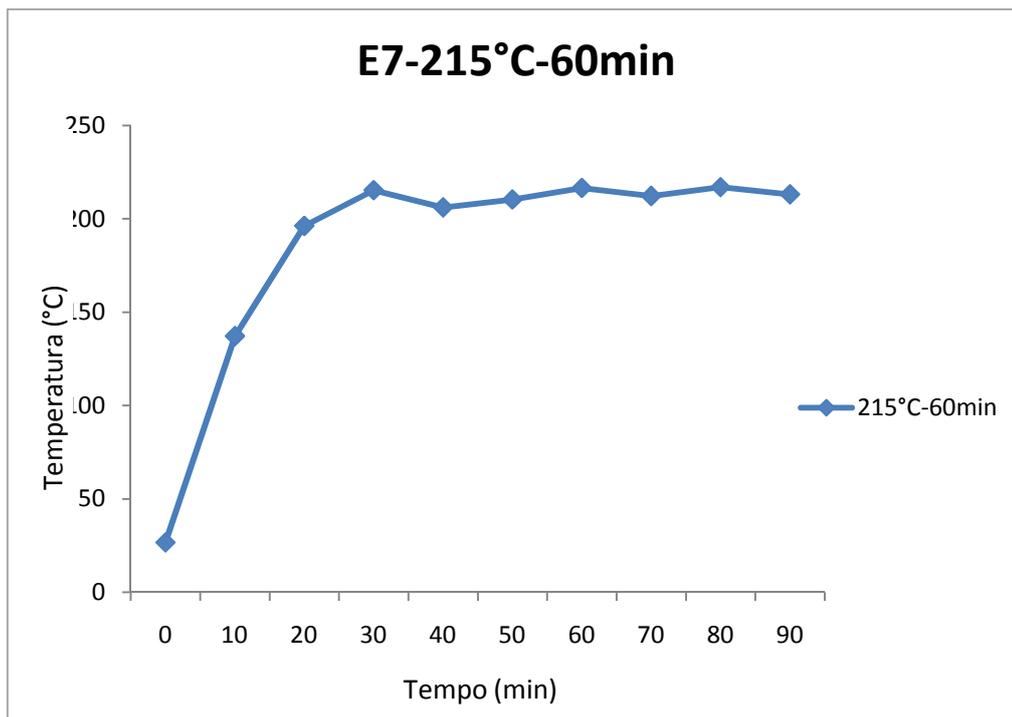


Figura 70 – Condições de pirólise para o ensaio nº7

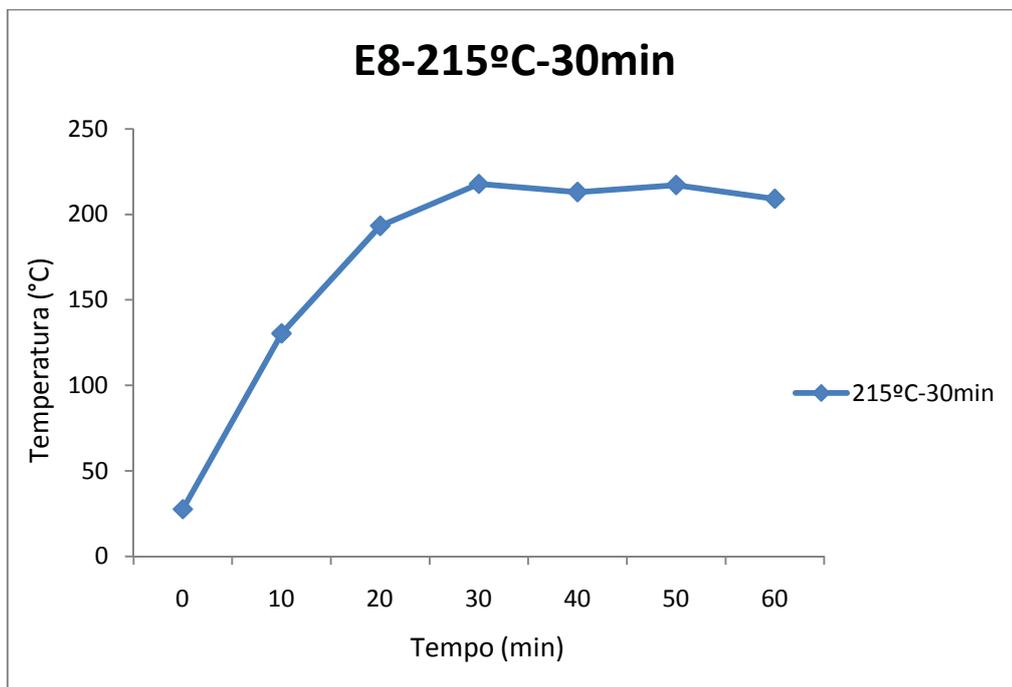


Figura 71 – Condições de pirólise para o ensaio nº8

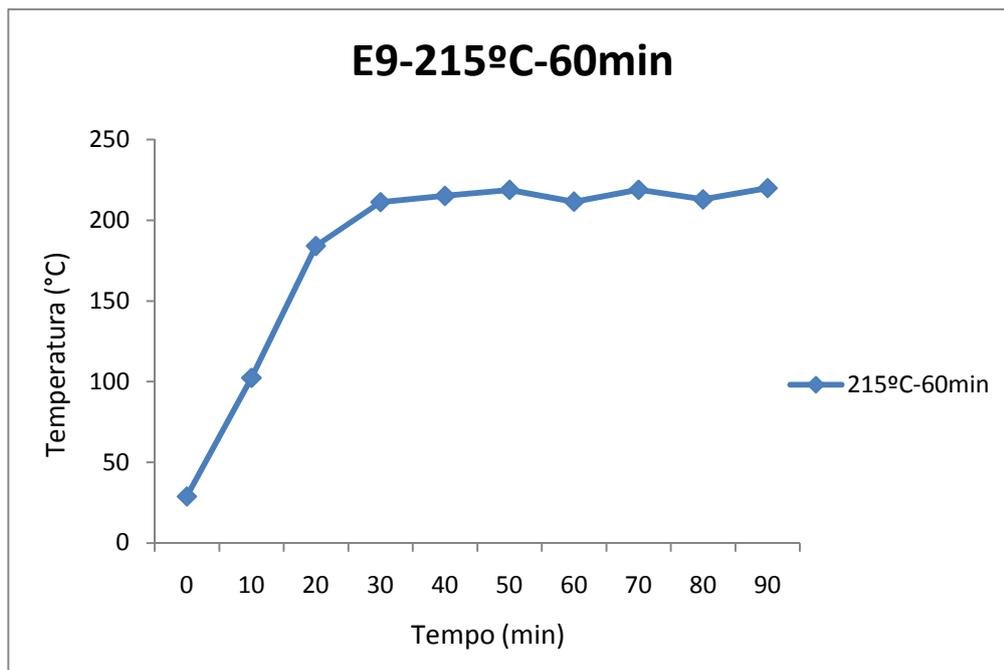


Figura 72 – Condições de pirólise para o ensaio nº9

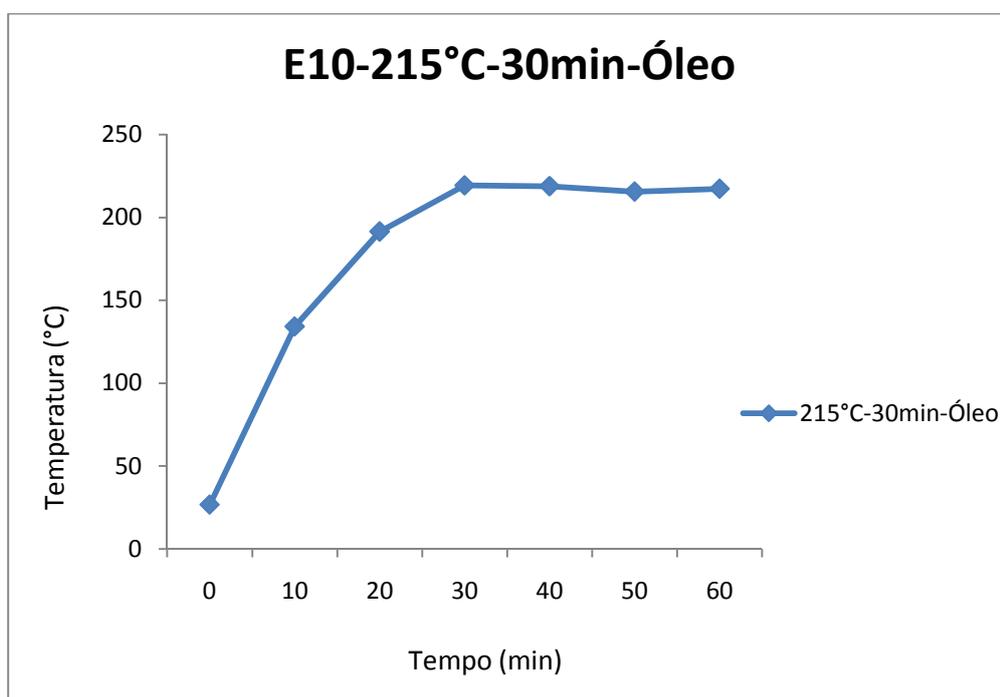


Figura 73 – Condições de pirólise para o ensaio nº10

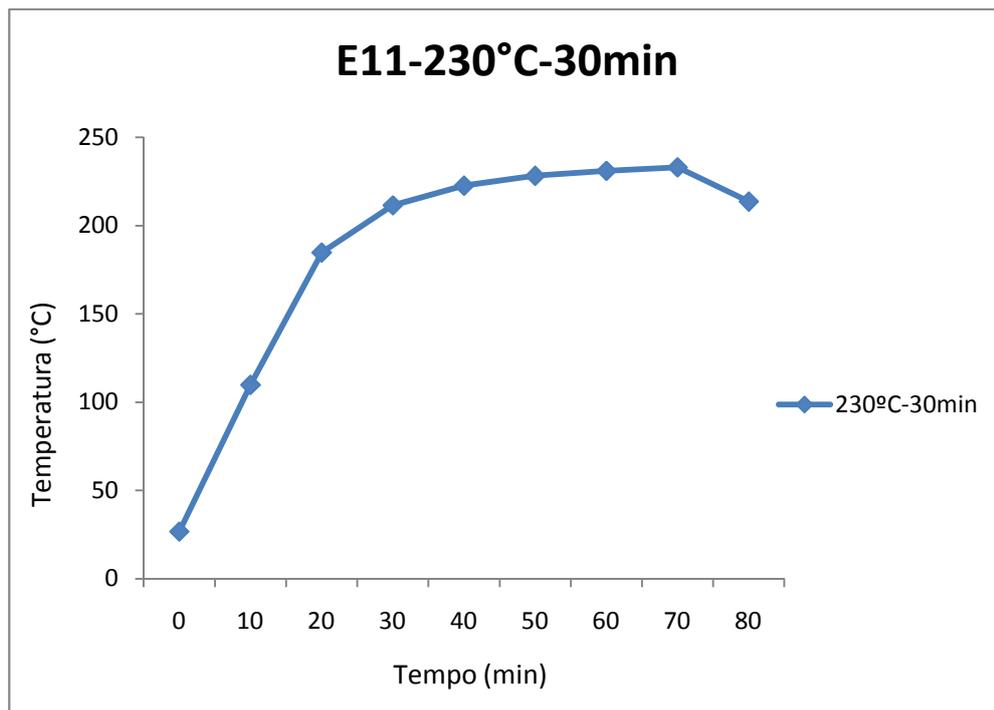


Figura 74 – Condições de pirólise para o ensaio nº11

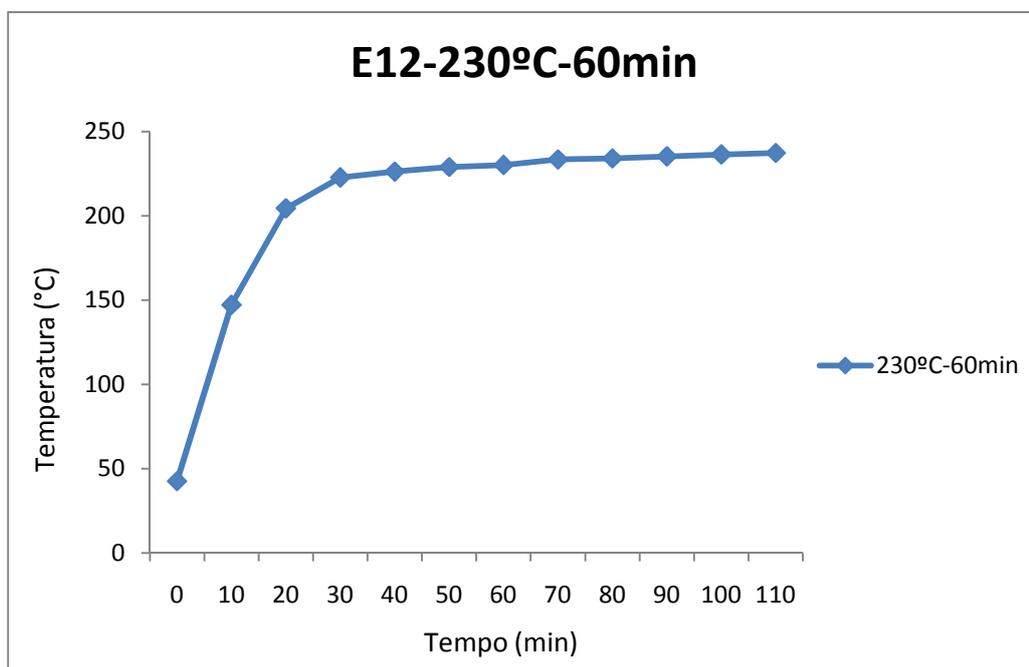


Figura 75 – Condições de pirólise para o ensaio nº12

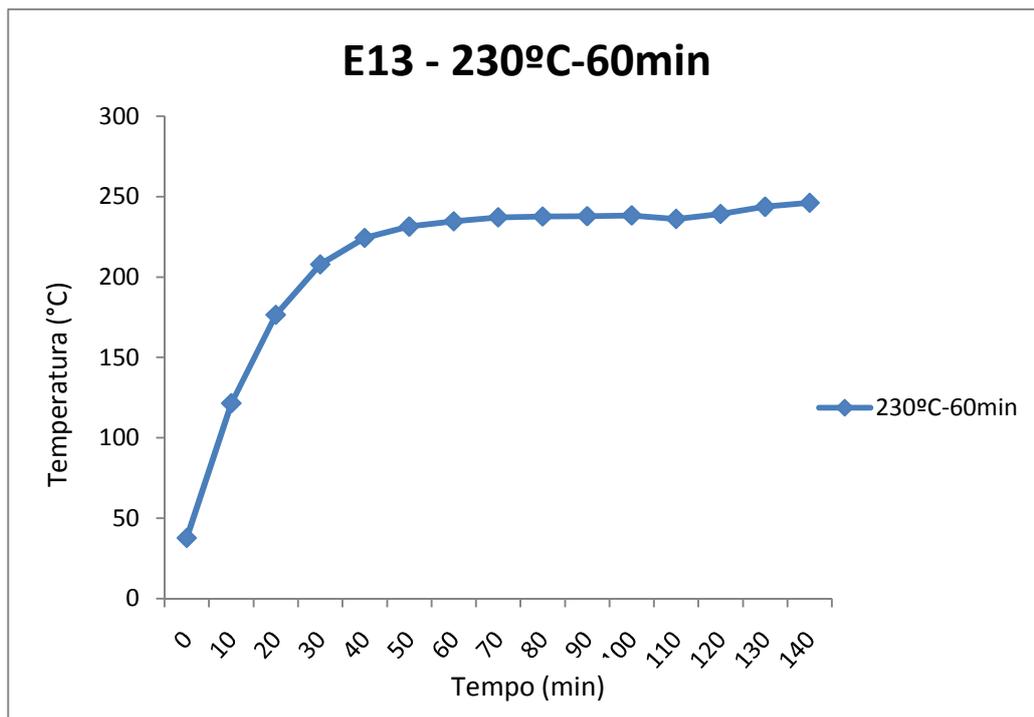


Figura 76 – Condições de pirólise para o ensaio nº13

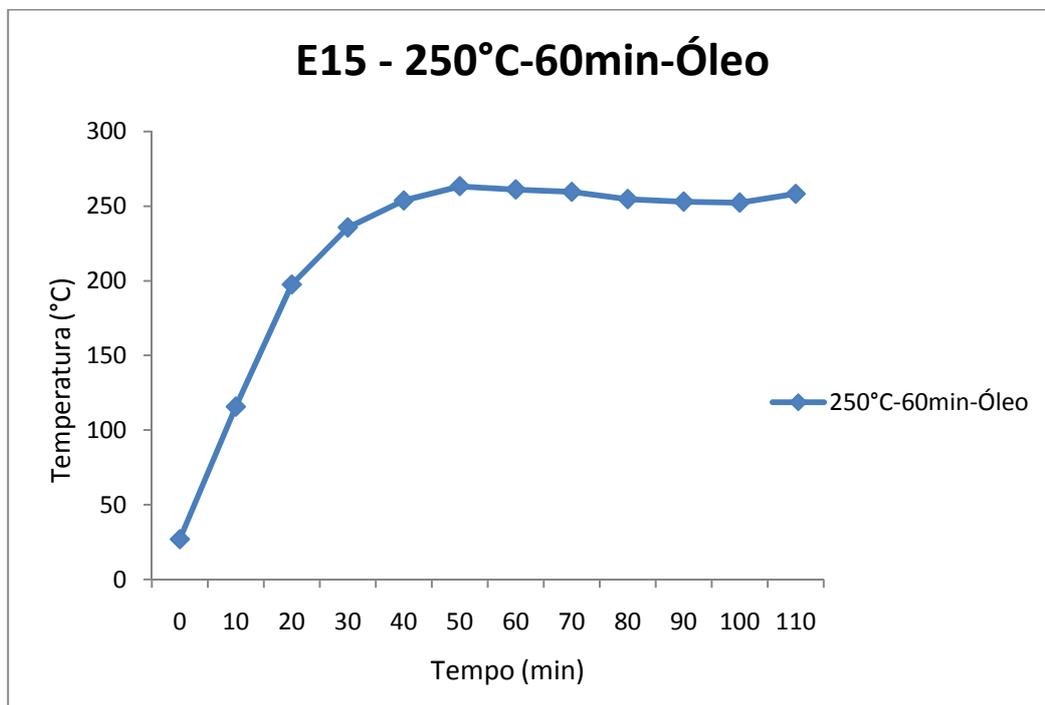


Figura 77 – Condições de pirólise para o ensaio nº15

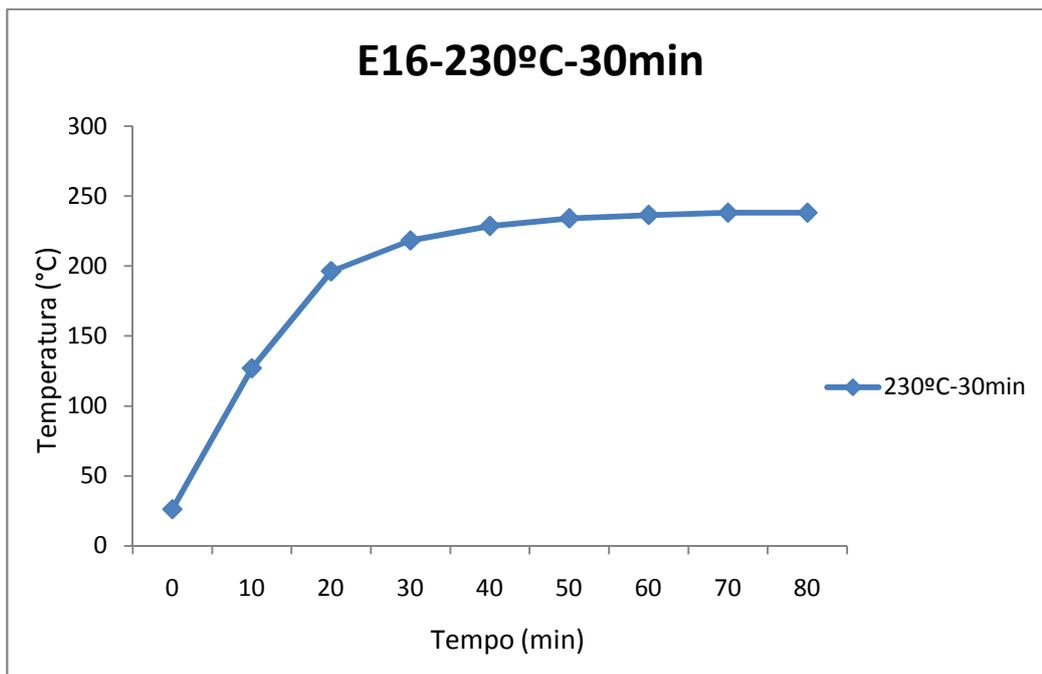


Figura 78 – Condições de pirólise para o ensaio nº16

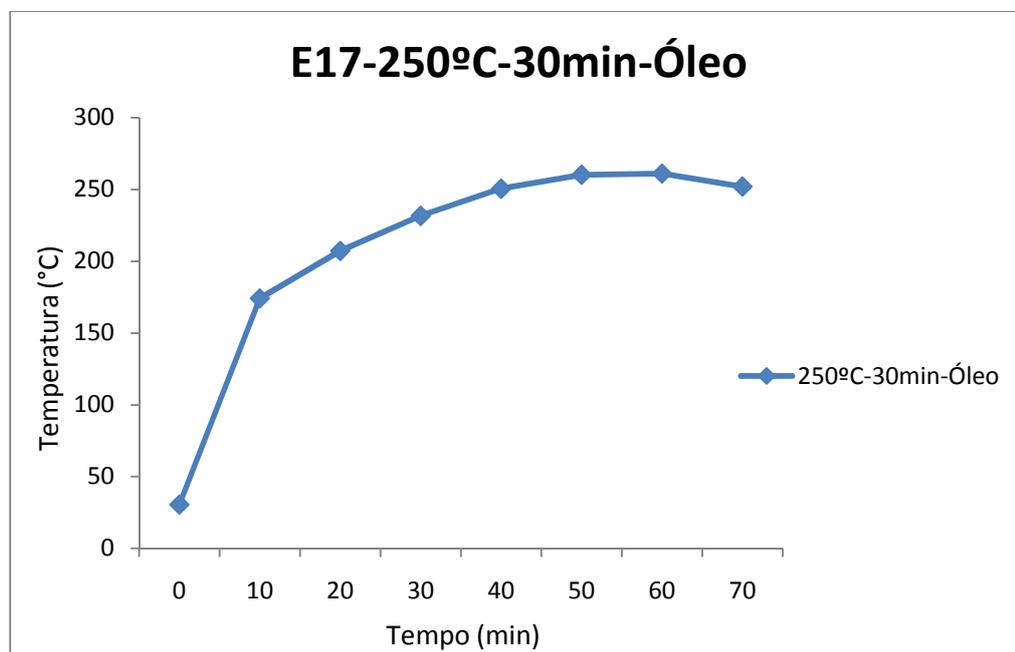


Figura 79 – Condições de pirólise para o ensaio nº17

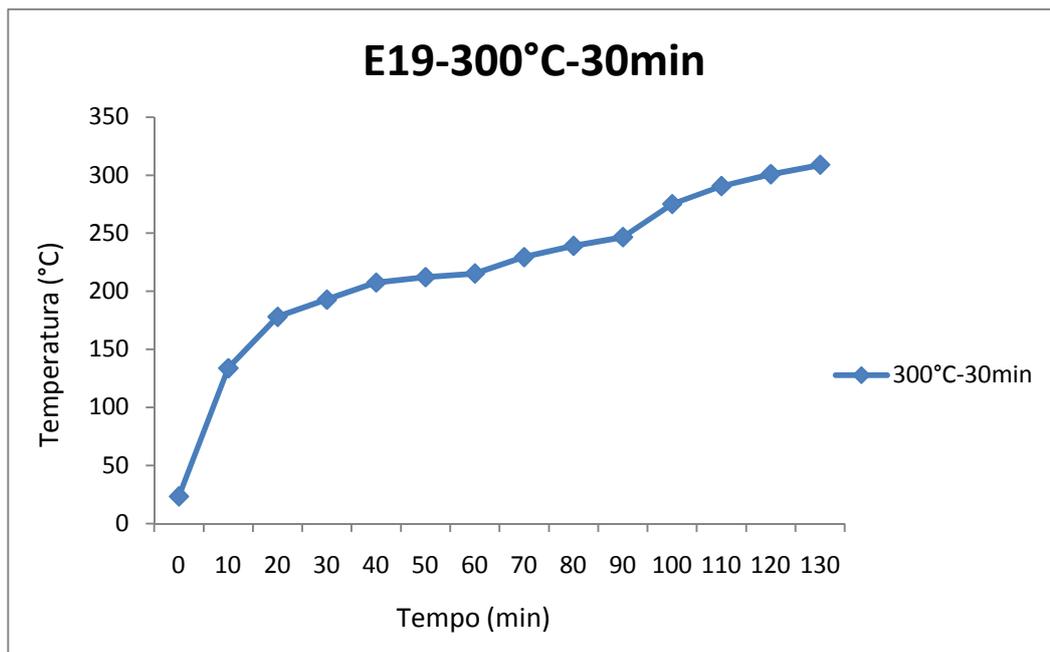


Figura 80 – Condições de pirólise para o ensaio nº19

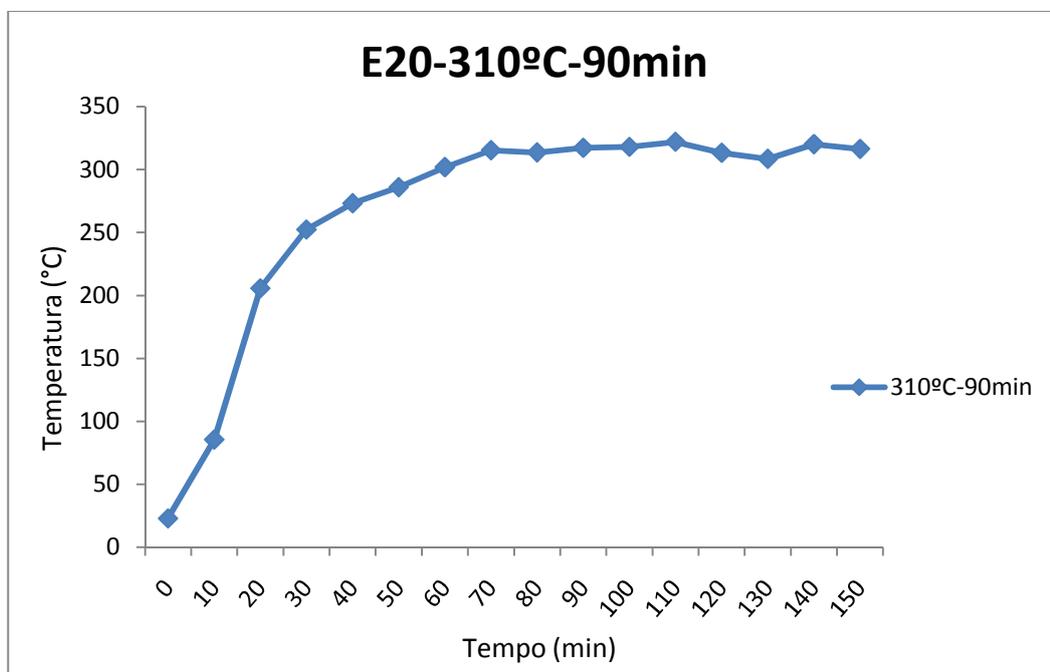


Figura 81 – Condições de pirólise para o ensaio nº20

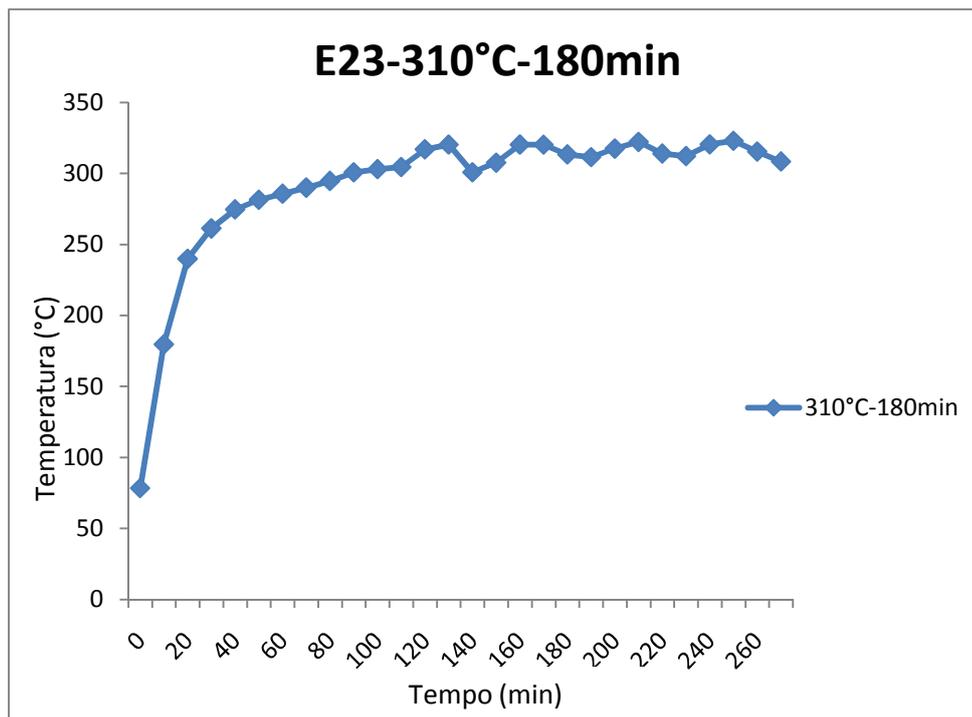


Figura 82 – Condições de pirólise para o ensaio nº23

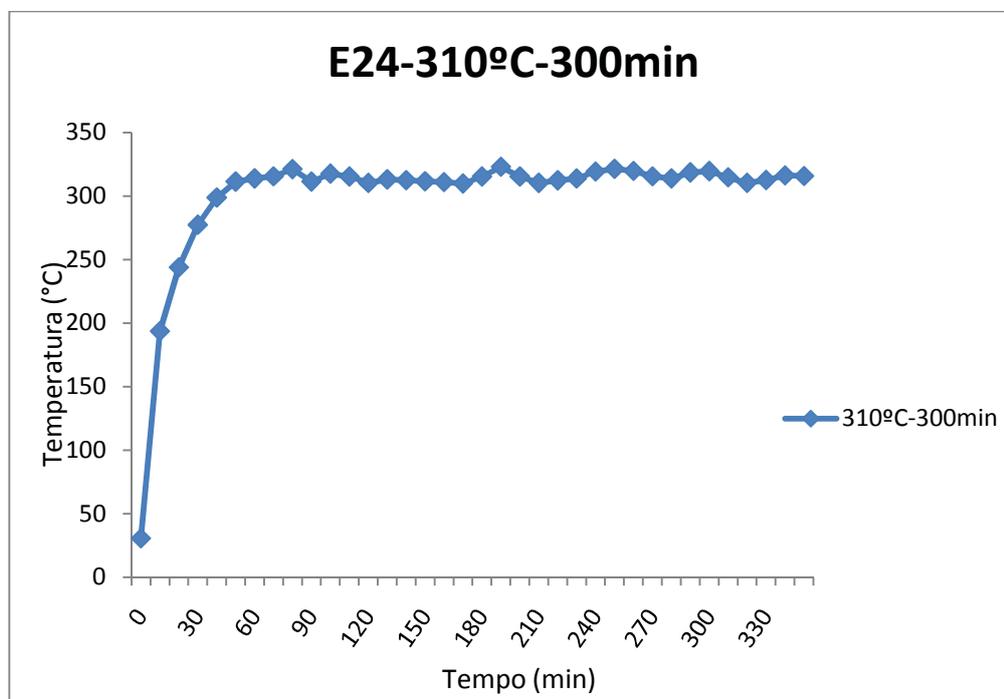


Figura 83– Condições de pirólise para o ensaio nº24

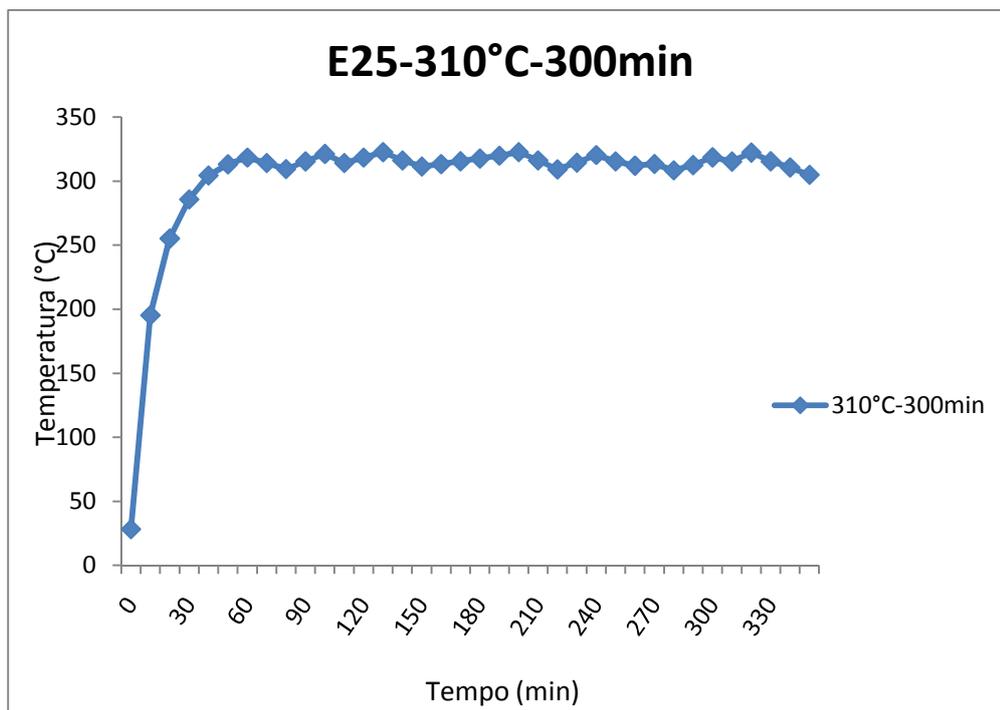


Figura 84 – Condições de pirólise para o ensaio nº25

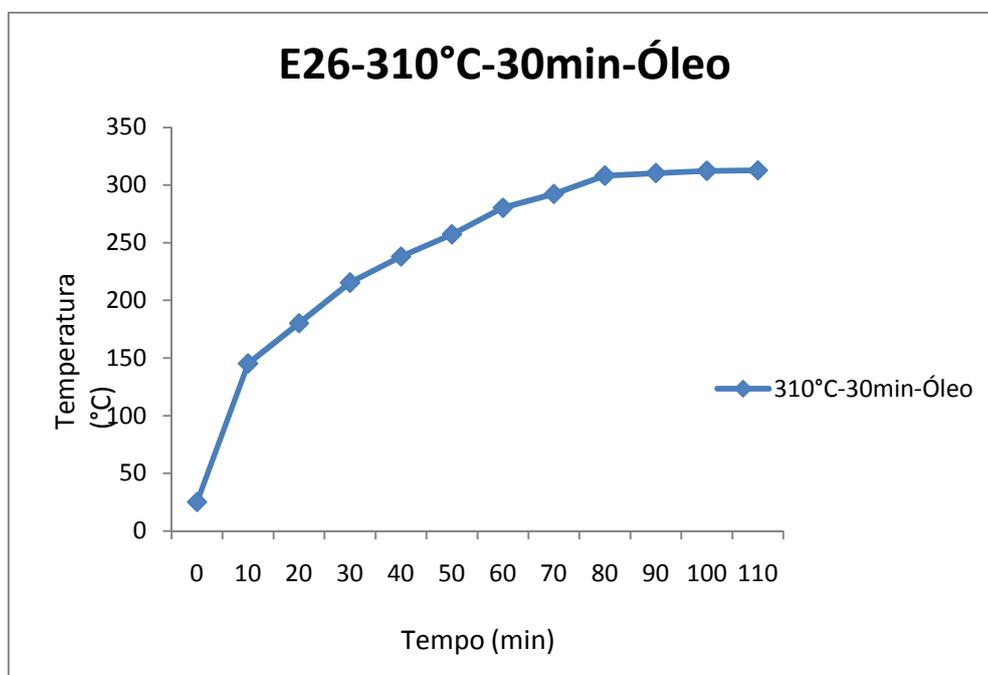


Figura 85 – Condições de pirólise para o ensaio nº26

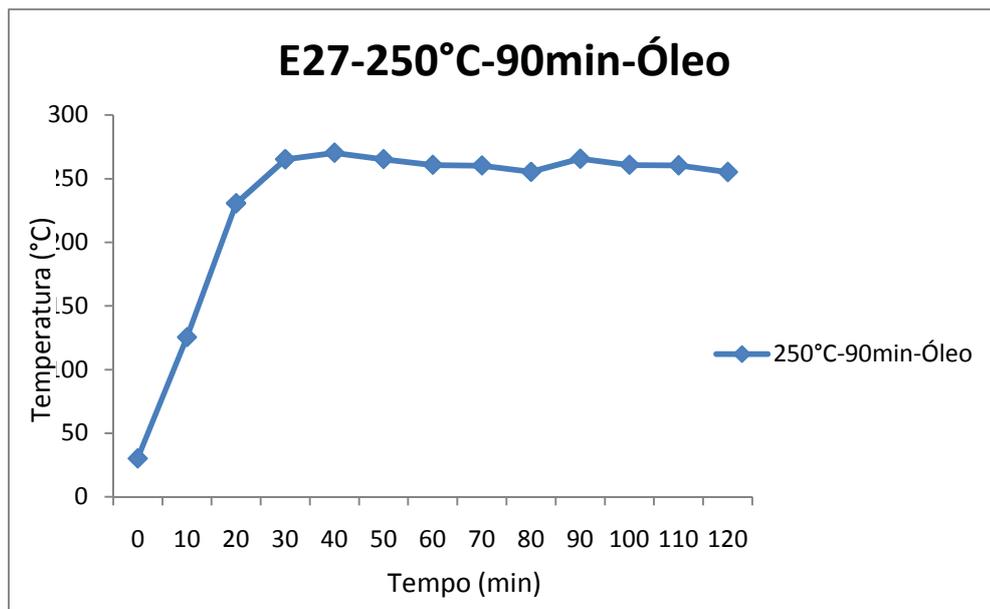


Figura 86 - Condições de pirólise para o ensaio nº 27