

Caracterização de resíduo polimérico proveniente da recuperação de solvente de uma indústria química por análise DTA/TG-FTIR E FTIR/ATR e possíveis aplicações

Ana Julia Cesca Salvan¹ · Maria Alice Prado Cechinel²

Resumo Diversas indústrias químicas empregam solventes em seu processo produtivo e, após a sua utilização, muitos desses solventes acabam por se tornar resíduos industriais, que podem ser reutilizados caso sejam submetidos a um processo de recuperação. As indústrias produtoras de lona vinílica e clichê são exemplos de empresas geradoras de resíduos poliméricos que contêm solventes a serem recuperados. A recuperação destes solventes traz benefícios à natureza e uma economia para a empresa geradora, já que evita gastos com o seu descarte, que tem um alto custo. Esses materiais a serem recuperados são destilados para a retirada do material volátil, e o polímero remanescente, em geral, é descartado pela empresa recuperadora. O presente trabalho teve como proposta identificar os polímeros presentes em dois resíduos de uma indústria química de recuperação de solventes a fim de sugerir uma possível aplicação para estes resíduos. Para isso, foram utilizados os métodos de espectroscopia de infravermelho pela transformada de Fourier (FTIR) e por reflectância atenuada (ATR) para monitorar níveis de energia de diferentes moléculas do polímero. Realizou-se também a análise térmica diferencial (ATD) e a análise termogravimétrica (ATG) com FTIR acoplado para identificar os produtos gasosos provenientes da pirólise do material. O trabalho possibilitou identificar os possíveis polímeros presentes nos dois resíduos utilizados para estudo. Para a borracha observou-se a presença de butadieno e no SBR (borracha de butadieno estireno) e que a composição do plástico seria uma provável mistura de poliuretano (PU), poli cloreto de vinila (PVC) e plastificante comumente utilizados em polímeros.

Palavras-chave: Caracterização · Resíduo Polimérico · Análise Térmica · DTA/TG-FTIR · FTIR/ATR

✉ ¹ aninha.salvan@gmail.com

✉ ² maria.cechinel@unesb.net

1 Introdução

Os solventes dos mais diferentes tipos têm um papel importante na indústria química, possuindo uma grande variedade de aplicações, dentre elas a utilização como matéria-prima na indústria de tintas, de flexografia, de borracha e indústria moveleira. Além

disso, os solventes também são utilizados para limpeza de equipamentos, para degradação de alguns materiais, entre outras aplicações^{1, 2}. Os solventes, após a sua utilização, estão presentes nos resíduos gerados pelas empresas e podem ser recuperados e reutilizados³. A recuperação destes acarreta em uma economia no tratamento dos resíduos gerados e evita o desperdício de um material altamente reaproveitável, além de evitar a contaminação do meio ambiente⁴.

Como citado anteriormente, a produção de insumos poliméricos é um dos exemplos de indústrias químicas que utilizam solventes em sua rota de fabricação. Alguns exemplos de processos industriais de materiais poliméricos que empregam a recuperação de solvente são os de lona vinílica e de clichês. Esta recuperação pode ocorrer na própria planta industrial ou em empresas especializadas em reciclagem de solvente, que tem como matéria-prima o resíduo com quantidade significativa de solvente recuperável de outras empresas.

De modo geral, a recuperação do solvente oriundo do processamento de materiais poliméricos ocorre por destilação, obtendo-se ao final do processo o solvente reciclado, que é revendido para a indústria, e uma borra polimérica cujo destino é o descarte especializado. Entretanto, o alto custo associado ao descarte de resíduos alavancaram, no mundo todo, um interesse nos 3Rs (reduzir, reutilizar e reciclar) e na valorização de rejeitos para evitar o descarte caro e prejudicial ao ambiente⁵. O resíduo não é mais considerado sem valor e pode ser reutilizado nas próprias indústrias geradoras ou vendido como matéria prima para outras empresas^{6, 7}.

O reprocessamento de materiais poliméricos é um dos principais tópicos abordados quando se trata de prevenção ou redução desses resíduos⁸. Para a obtenção de um processo mais eficiente econômica e ecologicamente, é preciso caracterizar e encontrar possíveis aplicações industriais para os resíduos sólidos do processo de extração do solvente. Os polímeros reciclados são muito utilizados para redução de custo e de desperdícios. Há três formas de recicla-los: reutilização, reciclagem mecânica, e a reciclagem química.⁹

Para a redução do descarte de polímeros indica-se que suas aplicações sejam de longa vida útil, como

pavimentação e construção civil¹⁰. Podem ser excelentes substituintes em cerâmica, madeira e metais por serem leves, econômicos e funcionais. Algumas outras aplicações são bancos de parques, docas e estacas marinhas, visto que apresentam baixa biodegradabilidade e, dessa forma, são materiais que podem ser usados em locais mais propensos ao intemperismo¹¹. Estudos mostram a viabilidade técnica da utilização do polímero como, por exemplo, na produção de blocos de concretos com até 5% de polímero na formulação. Esta porcentagem não altera suas propriedades quando comparadas a um bloco comum e uma das principais vantagens da aplicação do polímero é a sua resistência ao impacto sem sofrer deformação¹².

Outro exemplo de aplicação eficiente de materiais poliméricos é em pavimento asfáltico, cujo bom desempenho está associado ao menor desgaste por excesso de peso¹³. Além da compatibilidade dos componentes, os resíduos podem muitas vezes trazer benefícios ao processo de fabricação de novos produtos, como economia energética¹¹. Entretanto, a reciclagem de polímeros nem sempre é satisfatória e há a necessidade de se realizar uma completa caracterização do material para garantir a sua qualidade, principalmente pela quantidade de impurezas que podem estar presentes nesses resíduos.

A caracterização de polímeros pode ser feita de diversas formas. A espectroscopia de infravermelho pela transformada de Fourier (FTIR – do inglês Fourier

Transform Infrared Spectroscopy) tem sido crescentemente usada para a identificação de materiais orgânicos e de misturas complexas¹⁴. A análise térmica diferencial (ATD), termogravimétrica (TG) com FTIR acoplado é um método eficaz para estudar a cinética da decomposição térmica e degradação térmica. Dessa forma, a análise direta do gás de composição tem atraído a atenção na identificação de produtos gasosos para o estudo da pirólise do material¹⁵. O FTIR por reflectância total atenuada (ATR – do inglês attenuated total reflectance) também é muito usado em caracterização de materiais sólidos por ser muito sensível e não destrutivo, conseguindo monitorar níveis de energia de diferentes moléculas do material¹⁶.

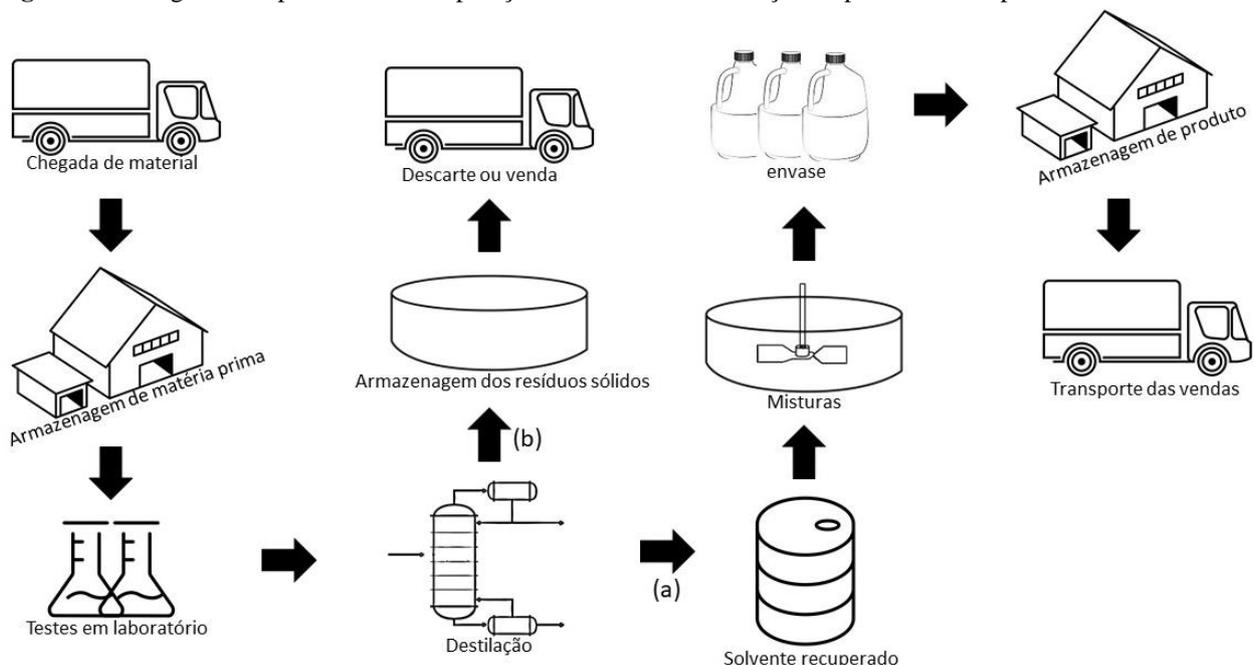
O objetivo do presente trabalho foi identificar os polímeros presentes em dois resíduos de uma indústria química de recuperação de solvente através de análise de DTA/TG-FTIR e FTIR/ATR a fim de sugerir uma aplicação para esses resíduos visando sua valoração.

2 Materiais e Métodos

2.1 Obtenção do resíduo polimérico

O resíduo sólido utilizado neste trabalho é proveniente do processo de extração e reciclagem de solventes realizado em uma indústria da região, localizada no município de Sangão, Santa Catarina. Um resumo do processo ao qual o material a ser recuperado e separado é submetido pode ser observado na Figura 1.

Figura 1. Fluxograma do processo de recuperação de solvente e destinação de produtos e subprodutos.



O material chega na unidade industrial de caminhão, em tambores e, dessa forma, é armazenado. Uma análise é feita para verificar a qualidade e a quantidade de solvente presente na amostra. Após as análises, o material é então submetido a um processo de destilação em alta temperatura e a vácuo, para que seja feita a extração na maior quantidade possível do solvente para reciclagem. Após esta etapa, o processo se divide em duas partes: (a) o solvente recuperado é enviado para o processo de misturas e envase, onde fica armazenado até ser novamente comercializado; e (b) o resíduo sólido remanescente do processo de extração é removido do destilador por gravidade e é armazenado para comercialização ou descarte com empresas especializadas.

Dois amostras distintas de resíduos poliméricos provenientes do processo de extração de solvente foram selecionadas para este estudo. A amostra 1 é obtida após a recuperação de solventes do resíduo proveniente de indústrias de lona vinílica, com aplicação em toldos e é um material composto, geralmente, de polímeros do tipo PVC e PU. A amostra 2 é proveniente do resíduo das indústrias de clichês, de aplicação em carimbos. Este material, diferentemente da amostra 1, tem características de borracha.

Os resíduos foram picados em pequenas partes, de aproximadamente 0,15 cm, e secos em uma estufa a vácuo (MARCONI modelo MA030/12) a uma temperatura de 150 °C durante duas horas para a retirada de umidade e de solvente residual que ainda poderia estar presente no material. Após secagem, os materiais foram armazenados e submetidos aos ensaios de caracterização descritos a seguir.

2.2 Caracterização do resíduo

2.2.1 FTIR/ATR

Para caracterização da amostra foi utilizado um espectrofotômetro de infravermelho (FTIR) por reflectância total atenuada (ATR). Os espectros FTIR/ATR foram registrados em um espectrômetro BRUKER, modelo TENSOR II. O acessório ATR continha um diamante cristal com um ângulo nominal incidente de 45°, onde um feixe de luz infravermelho é incidido através deste cristal de tal forma que ele reflete, produzindo cerca de 200 reflexos internos na superfície da amostra. Todos os espectros (200 scans e resolução de 4.0 cm⁻¹) foram registrados a 25°C. O equipamento conta com um banco de dados composto por aproximadamente 17 mil espectros, fornecido pelas empresas BRUKER, BIORAD e ST JAPAN, utilizado também como referência na comparação dos resultados.

2.2.2 DTA/TG-FTIR

Para verificar o comportamento térmico da amostra, bem como detectar simultaneamente as mudanças na massa e os efeitos térmicos durante a decomposição das amostras, realizou-se uma análise térmica diferencial (ATD), análise termogravimétrica (ATG) e espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) através de um termogravimétrico (NETZSCH, modelo STA 449 F3 Jupiter) acoplado a um Espectrofotômetro FTIR (Bruker, modelo TENSOR II). Este ensaio aconteceu de forma simultânea para análise térmica diferencial (ATD), termogravimétrica (TG) e infravermelho (FTIR). No ensaio as amostras foram aquecidas até 1000 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob a atmosfera inerte (N₂) e ar sintético. Para cada análise, foram usados cerca de 40 mg de cada amostra. Durante o ensaio, a célula de TGA foi purgada com 60 mL/min de N₂/ar sintético para garantir uma atmosfera inerte. O STA (simultaneous thermal analysis) é ligado ao FTIR por um sistema hifenado de transmissão de gás cuja temperatura é de cerca de 230 °C. O intervalo espectral do espectrômetro FTIR utilizou uma faixa de frequência de 4000 a 400 cm⁻¹ com um intervalo de 4 cm⁻¹ usando uma fonte MIR (infravermelho médio). Todos os interferogramas foram coletados durante o tratamento térmico e pós-processados para a obtenção dos espectros de absorção. O equipamento conta com um banco de dados composto por aproximadamente 17 mil espectros, fornecido pelas empresas BRUKER, BIORAD e ST JAPAN, utilizado também como referência na comparação dos resultados.

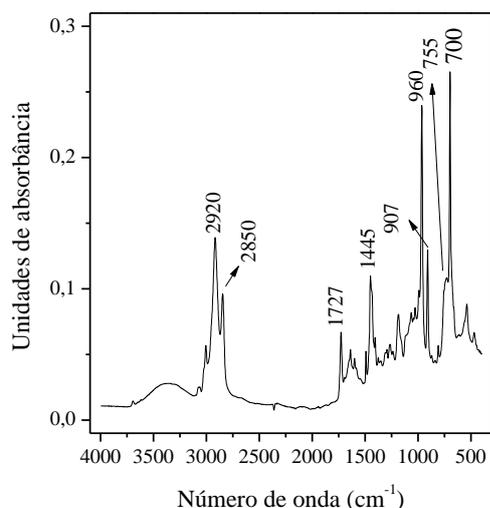
3 Resultados e Discussões

3.1 Análise de FTIR/ATR

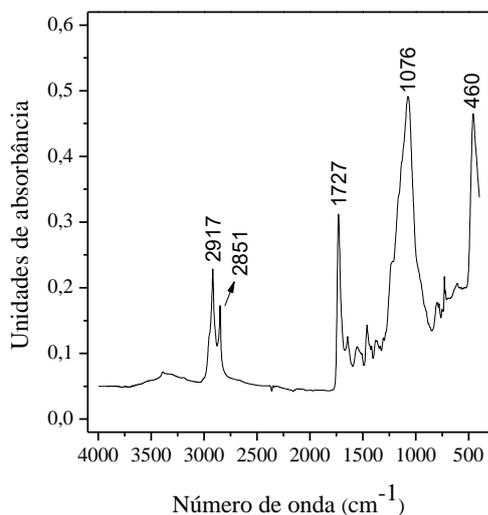
Os ensaios de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR/ATR) e os ensaios de DTA/TG – FTIR, em atmosfera inerte (N₂) e em ar sintético, foram realizados para as duas amostras poliméricas a fim de identificar de maneira mais completa e assertiva a natureza dos constituintes presentes nos materiais. Os espectros de FTIR/ATR obtidos para os materiais são apresentados na Figura 2. Analisando o espectro obtido para a borracha (Figura 2a), é possível observar, de acordo com Arroyo et al (2003)¹⁷, que reporta o estiramento C–H simétrico e assimétrico durante um estudo comparativo de argila organicamente modificada como substituta do negro de fumo em borracha natural, nos picos de 2920 e 2850 cm⁻¹, encontra-se uma banda referente à deformação angular

assimétrica e simétrica do grupo metileno, respectivamente. Conforme Chaudhry e Billingham (2001)¹⁸, em um espectro de FTIR de uma amostra típica de borracha, os picos intensos abaixo de 2960 cm^{-1} são característicos do grupamento CH_3 , sendo resultado do estiramento assimétrico entre dois modos vibracionais C-H do grupo metil que estão se alongando, e o terceiro se contraindo, e a outra banda surge do estiramento simétrico, onde todos os três modos vibracionais C-H se alongam e se comprimem em fase^{17,18}.

Figura 2. Espectro de FTIR/ATR para os resíduos poliméricos (a) borracha e (b) plástico.



(a)



(b)

Bandas situadas em torno de 755 cm^{-1} e 705 cm^{-1} correspondem a grupos $\text{C}=\text{C}$ do poliestireno no SBR (borracha de butadieno estireno). O pico intenso em 907 cm^{-1} é atribuído à deformação angular fora do plano do C-H de grupos vinil¹⁴. A presença de butadieno se confirma também através da biblioteca de dados presente no equipamento de FTIR/ATR, que indica a sua

presença na banda de 960 cm^{-1} , atribuída ao grupo vibracional *trans* $-\text{CH}=\text{CH}-$. O espectro também apresenta vibrações C-H do tipo tesoura para o grupo CH_2 em 1445 cm^{-1} e estiramento $\text{C}=\text{O}$ em 1727 cm^{-1} que é típica de compostos carbonilados, e pode ser explicada pela presença de metacrilatos que compõem o fotopolímero¹⁴.

De acordo com a origem do resíduo plástico, é provável que o seu espectro (Figura 2b) apresente poliuretano em sua composição. Esta hipótese é confirmada com a presença de picos em 2917 e 2851 cm^{-1} , que se referem ao poliálcool presente no plástico. O pico a 1727 cm^{-1} corresponde ao estiramento de $-\text{C}=\text{O}$ de grupos ésteres¹⁹ e a sua presença na amostra deve-se ao fato de o poliuretano ser um copolímero que contém blocos de baixo peso molecular de poliéster covalente ligado por um grupo uretano. Os poliuretanos são produzidos a partir da reação com isocianatos polifuncionais²⁰ e a ausência de picos entre 2000 e 2300 cm^{-1} confirma que todos os grupos isocianatos reagiram, não restando quantidade significativa na amostra¹⁹.

De acordo com o banco de dados do equipamento utilizado, os picos de 1076 cm^{-1} e 460 cm^{-1} do plástico por ATR é coincidente com o silicato de cálcio e alumínio, que são sílicas muito utilizadas em polímeros para aumentar a sua resistência, aumentando sua qualidade. Essa hipótese tem concordância com o comprimento de onda, onde os compostos na região próxima ou menor que 1000 cm^{-1} são referentes a compostos inorgânicos²¹.

As técnicas de FTIR/ATR, por serem análises qualitativas, possibilitam a identificação do material em sua integridade a partir da vibração das ligações durante a incidência do infravermelho. Para uma avaliação do comportamento térmico e dos gases da queima do material foi feita análises de DTA/TG -FTIR.

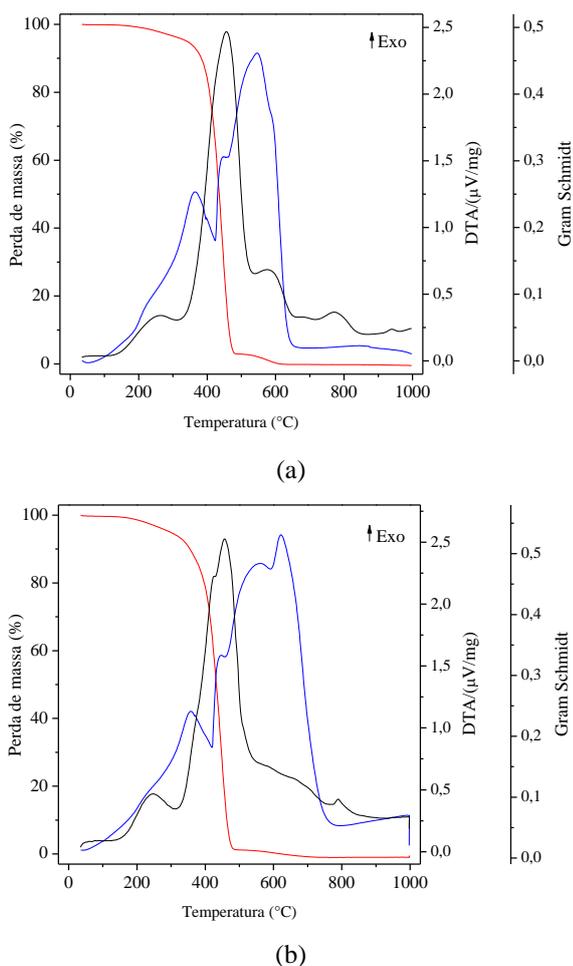
3.2 DTA/TG-FTIR

Para verificar o comportamento térmico da amostra, bem como avaliar as perdas de massa e determinar os picos exotérmicos durante a decomposição das amostras, realizou-se uma análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG), com espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) acoplada para identificação qualitativa dos gases liberados em cada faixa de temperatura.

Nos termogramas para a borracha com atmosfera de ar sintético (Fig. 3a) e atmosfera inerte de N_2 (Fig. 3b), a estabilidade térmica da amostra se dá até aproximadamente $200\text{ }^\circ\text{C}$, evidenciado pela baixa perda de massa. Além disso, é possível observar que a

degradação térmica da amostra se inicia em aproximadamente 350 °C e que toda a amostra é degradada até a temperatura de 475 °C. Essa temperatura de degradação condiz com a do poliestireno, onde tem sua despolimerização em temperaturas acima de 250°C.²²

Figura 3 - Termograma para a amostra de borracha para ensaios realizados em (a) atmosfera de ar sintético e (b) atmosfera inerte de N₂: — DTA; — Gram schmidt; — Perda de massa.

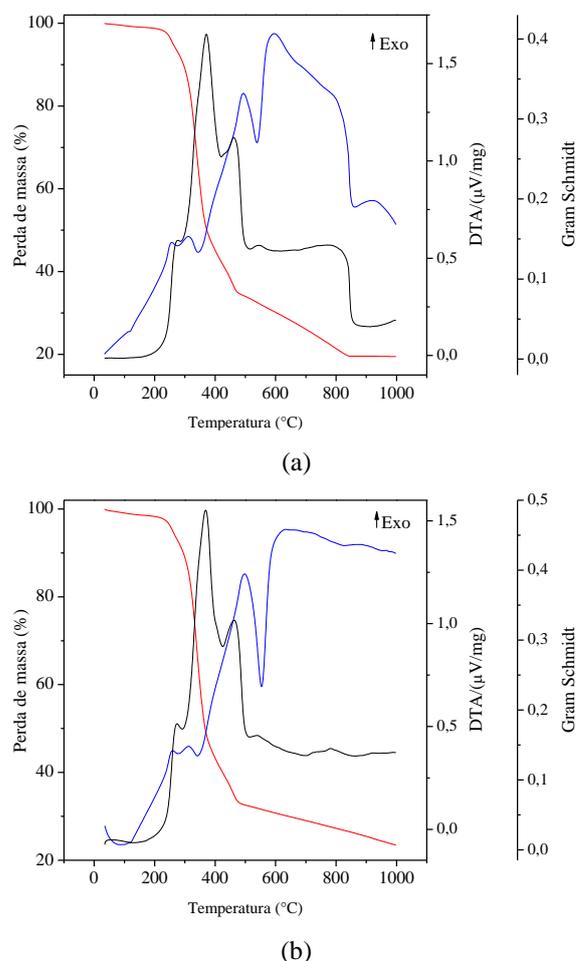


Nos dois termogramas (Figura 3a e 3b) nota-se dois picos exotérmicos, um em 420 °C e outro em aproximadamente 470°C, sendo provavelmente energia liberada da queima de compostos orgânicos, em que se evidencia uma mudança de fase, provavelmente de sólido para líquido e subsequentemente para gás, do material durante a queima. Para fins de aplicação da borracha é interessante trabalhar com o seu processamento nas temperaturas indicadas pelo termograma, não devendo ultrapassar a temperatura de 350 °C, que seria a temperatura onde se inicia a perda de massa por degradação térmica do material.

A curva de Gram Schmidt representa a intensidade dos picos no gráfico causados pela passagem dos gases liberados, identificados pelo interferômetro do equipamento. É possível observar que a interferência na linha de Gram Schmidt começa no momento em que se inicia o decaimento de massa referenciado no gráfico de TG, confirmando a perda de massa do material.

Com relação aos termogramas obtidos para o material plástico em atmosfera de ar sintético (Figura 4a) e em atmosfera inerte de N₂ (Figura 4b), a decomposição se inicia aproximadamente em 225 °C, com redução da massa da amostra em aproximadamente 75 % até 475 °C.

Figura 4 - Termograma para a amostra de plástico para ensaios realizados em (a) atmosfera de ar sintético e (b) atmosfera inerte de N₂: — DTA; — Gram schmidt; — Perda de massa.



Essa resistência à degradação no material pode ser devido à presença de policloreto de vinila (PVC) que possui um comportamento de queima com dois estágios de degradação^{19; 22}. Esse ponto de resistência na degradação, por parte do PVC se dá devido às duplas

ligações do material, que exigem maior energia para serem quebradas, aliadas ao efeito autocatalítico do ácido clorídrico. O primeiro estágio inclui a desidrocloração para formar polienos (saída de HCl) e a degradação de plastificantes, já o segundo processo é as fases de decomposição de polienos²³. É possível observar que a desidrocloração térmica do PVC em presença de oxigênio (Fig. 4a) é mais rápida do que em atmosfera inerte (Fig. 4b), uma possível explicação para isso é a catálise por prótons da cisão de hidroperóxidos a qual causa novos sítios de iniciação de processo²⁴. É importante ressaltar que a saída de HCl resultante da queima do material deve ser observada com atenção, pois este gás é um poluente de significativa periculosidade²⁵.

A degradação menos intensa, observada entre 500 °C e 800 °C, é comprovada pela linha de Gram Schmidt, que apresenta um decaimento em aproximadamente 475 °C, se mantendo constante até aproximadamente 830 °C, voltando a diminuir após essa temperatura.

Há dois picos exotérmicos de baixa intensidade em 275 °C e em 350 °C, e outro com maior intensidade em aproximadamente de 550 °C (Figura 4a e 4b). Este último pico ocorre após quase toda a perda de massa da amostra e pode ser decorrente da troca de fase da sílica presente no polímero²⁶.

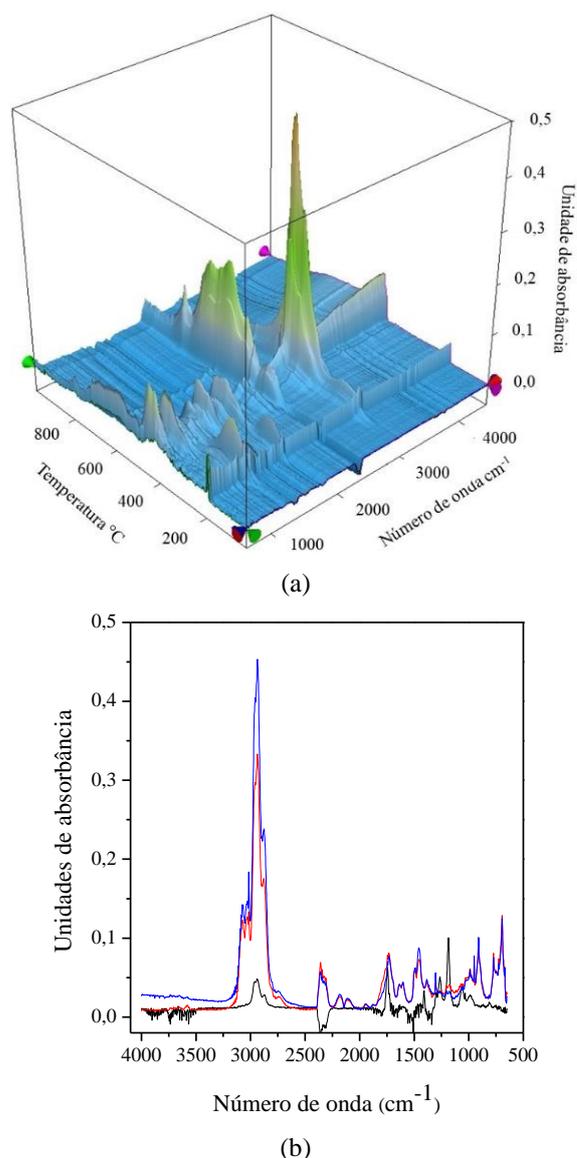
De acordo com os termogramas dos gases resultantes da pirólise foi possível observar que o comportamento dos materiais em atmosfera de ar sintético e inerte de N₂ são praticamente iguais, porém, na queima com ar sintético, há maior geração de ruídos por causa dos gases formados devido à reação química que ocorre pela combustão do material com oxigênio, formando também CO e CO₂. Dessa forma optou-se por analisar somente os gráficos de DTA/TG e do Espectros de FTIR tridimensional da borracha e do plástico em atmosfera inerte de N₂. Além disso, o plástico se mostrou mais estável com a variação da temperatura, que ocorre pelo fato de apresentar PVC em sua composição, que é um material termoplástico e apresenta ligações de van der Waals, enquanto que a borracha, sendo um elastômero, apresenta ligações cruzadas, que são menos intensas²⁷.

A identificação dos gases liberados diretamente pela amostra de borracha durante o tratamento térmico foi realizada através do espectrômetro de FTIR acoplado ao analisador térmico e os espectros são apresentados na Figura 5. Entre as temperaturas de 400 °C e 700 °C ocorre a perda mais significativa de componentes da amostra. Nas temperaturas abaixo de 400°C há maiores interferências por conta do próprio equipamento e acima de 700 °C observa-se somente a saída de CO e CO₂

(Figura 5a e 5b), provavelmente oriundos do próprio material, pelo estiramento C=O, que é típico de compostos carbonilados¹⁴.

As análises dos gases de saída provenientes da pirólise da borracha foram inconclusivas, muito provavelmente pelo fato do material ser composto de substâncias diferentes, dentre eles compostos orgânicos e inorgânicos, como tintas, dentre outras impurezas.

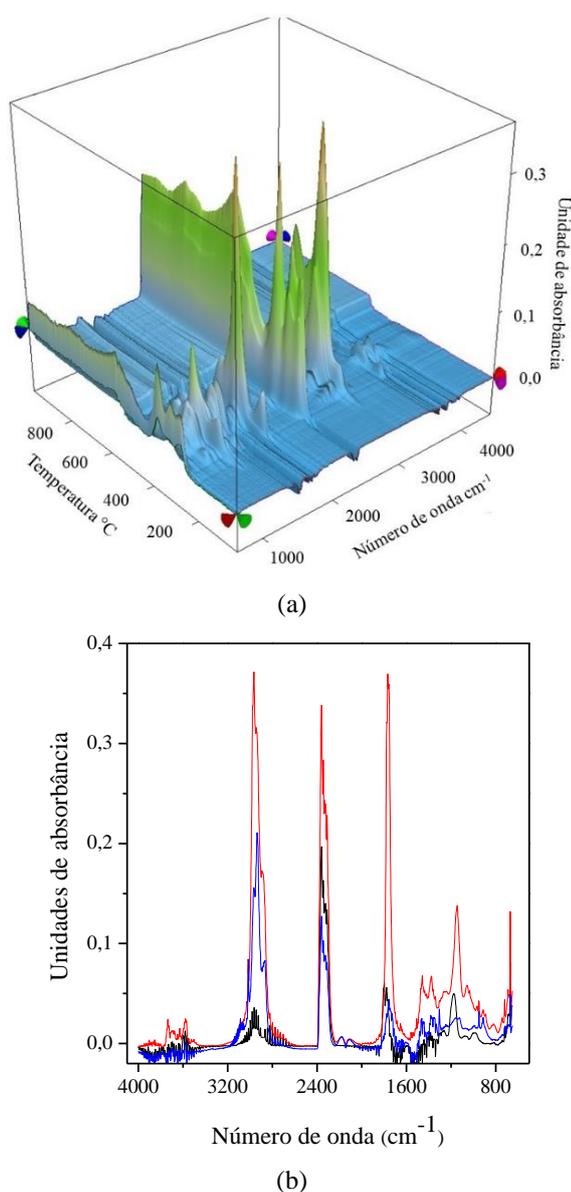
Figura 5 – (a) Espectros de FTIR tridimensional de gases resultantes da pirólise da amostra de borracha em atmosfera inerte de N₂ e (b) Gráfico de DTA/TG - FTIR da borracha em atmosfera inerte de N₂: — 251; — 426; — 478.



Os gases de saída obtidos na pirólise da amostra de plástico são apresentados na Figura 6. Observa-se que a temperatura da perda dos componentes na combustão é mais baixa, entre 300 °C e 600 °C, aproximadamente, visto que esta amostra é provavelmente composta de

PVC e PU que são compostos que entram em combustão em temperaturas mais baixas²⁸. Em temperaturas acima de 600 °C, a saída de gases também é basicamente de CO e CO₂, pois a degradação térmica do poliálcool gera dióxido de carbono acima de 600 °C²⁰, e de outros gases inorgânicos em um comprimento de onda abaixo de 1000 cm⁻¹. Compósitos poliméricos convencionais geralmente envolvem uma alta quantidade de reforços inorgânicos (mais que 10% em massa) para alcançar as propriedades mecânicas desejadas, como por exemplo a sílica²¹.

Figura 6 – (a) Espectros de FTIR tridimensional de gases resultantes da pirólise da amostra de plástico em atmosfera inerte de N₂ e (b) Gráfico DTA/TG - FTIR do plástico em atmosfera inerte de N₂: — 273; — 372; — 465.



De acordo com o banco de dados do equipamento, os componentes que saem na decomposição do material plástico são, basicamente, ácidos carboxílicos de diferentes tamanhos de cadeia. De acordo com Tavares (2013)²⁹, grande parte dos polímeros tem a presença de ácido carboxílico na sua composição devido ao plastificante utilizado, o que está de acordo com os resultados obtidos com a degradação térmica do material plástico. A Figura 6b mostra também uma possível saída de HCl e hidrocarbonetos nos comprimentos de onda de 3135 cm⁻¹ à 2135 cm⁻¹²⁵.

Nos gráficos de DTA/TG -FTIR para ambos os materiais é possível observar que durante a queima do material, os gases de saída são basicamente os mesmos, porém há um aumento ou diminuição na intensidade conforme o aumento da temperatura.

3.3 Possíveis aplicações para o resíduo polimérico

O PVC pode ter suas características alteradas dentro de suas propriedades, dependendo de sua aplicação, variando desde o rígido até o flexível²¹. Um dos motivos pelo qual não é tão extensa a aplicação do PVC no mercado, está relacionada a sua baixa estabilidade térmica³⁰. Sabendo-se que o resíduo plástico é composto principalmente de PVC e PU, há uma grande gama de aplicações, porém deve-se avaliar a temperatura de reprocessamento para a reutilização do material.

A destinação ideal para um polímero reciclado são aplicações de longo prazo, assim garantindo que dificilmente voltem para o processo de reciclagem¹⁰. Algumas das aplicações para a borracha que podem ser analisadas são em obras como canais, barragens, túneis, reservatórios e aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos²³, principalmente pela alta resistência a degradação natural que as borrachas têm, devido a sua estrutura de ligações cruzadas e a presença de estabilizadores³¹. Outras aplicações mais comuns para este resíduo são materiais de origem polimérica de menor valor agregado, tais como bolinhas de borracha, mouse pad, sola de sapato, pé de cadeira, entre muitos outros¹⁹.

A uma das vantagens em se utilizar a borracha na construções civis está em sua característica fotopolimérica. Quando deixada sob a luz do sol, o material recebe raios ultravioletas e enrijece, não voltando a ser flexível novamente. Desta forma, o resíduo seria um ótimo complemento para produção de asfalto, por exemplo¹³, aumentando sua resistência à fadiga e à propagação de fissuras³². Além disso, a borracha pode ser reciclada quimicamente através da

gaseificação (produção de metano) ou da hidrogenação (geração de óleos lubrificantes).

4 Conclusão

Os métodos de FTIR/ATR e DTA/TG-FTIR possibilitaram a identificação dos possíveis polímeros que estão presentes nos dois resíduos da indústria de recuperação de solvente utilizados no estudo. Para o resíduo de borracha observou-se a presença de butadieno e poliestireno no SBR (borracha de butadieno estireno) e uma temperatura de completa degradação do material em 470°C.

Já para resíduo de plástico identificou-se que seria uma provável mistura de poliuretano (PU), policloreto de vinila (PVC) e plastificante comumente utilizados em polímeros. Sua degradação térmica se deu em duas etapas, a primeira com redução da massa da amostra em aproximadamente 75% até 475 °C, com a desidrocloração para formar polienos (saída de HCl) e a degradação de plastificantes; e na segunda etapa, até 830 °C, observou-se a decomposição dos polienos. Essas fases, que geraram uma resistência a degradação no material, podem ser justificadas pela presença policloreto de vinila (PVC), que tem comportamento gráfico semelhante.

As temperaturas de amolecimento e perda de massa dos materiais são de suma importância para uma aplicação que exija o aquecimento do material, para que seja possível torná-lo maleável sem haver a degradação deste. Entretanto, para que estes materiais possam ser aplicados com segurança são necessários mais estudos, principalmente a níveis toxicológicos. Também se propõe a realização de testes de extrusão e moldes para a comprovação das possíveis aplicações desses resíduos poliméricos, visando a sua valoração e a uso ecologicamente correto.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UNESCO, ao Iparque, ao Laboratório de Reatores e Processos Industriais e ao Laboratório de Valoração de Resíduos pela infraestrutura e concessão do local para realização da pesquisa, e a empresa Multiquímica pelo fornecimento dos resíduos poliméricos para caracterização.

Referências

¹ SOUZA, P. A. F. D. Recuperação do solvente dos resíduos do processo de pintura na indústria moveleira. 2009.

² MARQUES, F. **Tecnologias de aplicação de pinturas e patologias em paredes de alvenaria e elementos de betão**. 2013. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Técnico de Lisboa

³ LEVADA, J. C. **Gestão e gerenciamento de resíduos químicos e aplicação da tecnologia de destilação na recuperação de solventes orgânicos: estudo de caso da reciclagem do xileno**. 2008. Universidade de São Paulo

⁴ SANSEVERINO, A. M. Síntese orgânica limpa. **Química nova**, v. 23, n. 1, p. 102-107, 2000.

⁵ SASAO, T. Does industrial waste taxation contribute to reduction of landfilled waste? Dynamic panel analysis considering industrial waste category in Japan. **Waste Management**, v. 34, n. 11, p. 2239-2250, 2014/11/01/ 2014. ISSN 0956-053X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X14003183> >.

⁶ ZHANG, B. et al. Financial benefits from corporate announced practice of industrial waste recycling: Empirical evidence from chemical industry in China. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 139, p. 40-47, 2018/12/01/ 2018. ISSN 0921-3449. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344918302702> >.

⁷ CHERTOW, M.; PARK, J. Chapter 14 - Reusing Nonhazardous Industrial Waste Across Business Clusters. In: LETCHER, T. M. e VALLERO, D. A. (Ed.). **Waste**. Boston: Academic Press, 2011. p.197-206. ISBN 978-0-12-381475-3.

⁸ ACEVEDO, B.; FERNÁNDEZ, A. M.; BARRIOCANAL, C. Identification of polymers in waste tyre reinforcing fibre by thermal analysis and pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 111, p. 224-232, 2015/01/01/ 2015. ISSN 0165-2370. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237014002782> >.

⁹ HAMAD, K.; KASEEM, M.; DERI, F. Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 12, p. 2801-2812, 2013/12/01/ 2013. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391013003133> >.

- 10 DA SILVA SPINACÉ, M. A.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.
- 11 SINGH, N. et al. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. **Composites Part B: Engineering**, v. 115, p. 409-422, 2017/04/15/ 2017. ISSN 1359-8368. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836816318601>>.
- 12 VIANA, E.; MATTAR, D. C. Utilização de resíduos poliméricos da indústria de reciclagem de plástico em blocos de concreto. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 8, n. 8, p. 1722-1733, 2012. ISSN 2236-1170.
- 13 APPIAH, J. K.; BERKO-BOATENG, V. N.; TAGBOR, T. A. Use of waste plastic materials for road construction in Ghana. **Case Studies in Construction Materials**, v. 6, p. 1-7, 2017/06/01/ 2017. ISSN 2214-5095. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214509516300614>>.
- 14 CORDEIRO, C. C.; CRICIÚMA, S. RECUPERAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS EMPREGADOS NA INDÚSTRIA FLEXOGRÁFICA.
- 15 LUO, W. et al. Thermal degradation behavior of Copoly(propylene carbonate ε-caprolactone) investigated using TG/FTIR and Py-GC/MS methodologies. **Polymer Testing**, v. 58, p. 13-20, 2017/04/01/ 2017. ISSN 0142-9418. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941816310005>>.
- 16 GUNASEKARAN, S.; NATARAJAN, R. K.; KALA, A. FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 68, n. 2, p. 323-330, 2007/10/01/ 2007. ISSN 1386-1425. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142506007074>>.
- 17 ARROYO, M.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; HERRERO, B. Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds. **Polymer**, v. 44, n. 8, p. 2447-2453, 2003/04/01/ 2003. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386103000909>>.
- 18 CHAUDHRY, A. N.; BILLINGHAM, N. C. Characterisation and oxidative degradation of a room-temperature vulcanised poly(dimethylsiloxane) rubber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 73, n. 3, p. 505-510, 2001/01/01/ 2001. ISSN 0141-3910. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391001001392>>.
- 19 CARVALHO, S. M. et al. **Caracterização de poliuretano baseado em poliól sintetizado a partir de glicerol e hexametileno diisocianato**. Anais do 10o Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, 2009. p.
- 20 ZHANG, Y. et al. Thermal degradation of polyurethane based on IPDI. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 84, n. 1, p. 89-94, 2009. ISSN 0165-2370.
- 21 SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; RODOLFO, A. Nanocompósitos de poli (cloreto de vinila)(PVC)/argilas organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, 2006. ISSN 0104-1428.
- 22 DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**: Artliber São Paulo 2009.
- 23 LODI, P. C. **Aspectos de degradação de geomembranas poliméricas de polietileno de alta densidade (PEAD) e de poli (cloreto de vinila)(PVC)**. 2003. Universidade de São Paulo
- 24 MATERIAIS, E. D. Degradação térmica do PVC. Disponível em: <https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/deg_radacao_estabilizacao/91%20pvc.html>. Acesso em: 06/11.
- 25 ZHU, H. et al. TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 82, n. 1, p. 1-9, 2008. ISSN 0165-2370.
- 26 HARIMA, E. **Estabilização da fase \hat{I}^2 e obtenção da fase \hat{I} -da cristobalita a partir do resíduo da casca de arroz queimada**. Universidade de São Paulo
- 27 RODRIGUES, E. B. **Estudo da estabilidade das propriedades mecânicas e químicas de compostos de borracha vulcanizados com enxofre após envelhecimento térmico e oxidativo**. 2010. Universidade de São Paulo

-
- 28 GALLO, J. B. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros**, v. 8, n. 1, p. 23-38, 1998. ISSN 0104-1428.
- 29 TAVARES, M. A. **Amido, álcool polivinílico e ácidos carboxílicos na produção de biofilmes**. 2013. Universidade Tecnológica Federal do Paraná
- 30 RIVADULLA, R. S. M. et al. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO PVC ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO.
- 31 ROSA, D. S.; GUEDES, C. G. Desenvolvimento de processo de reciclagem de resíduos industriais de poliuretano ea caracterização dos produtos obtidos. **POLIMEROS CIENCIA E TECNOLOGIA**, v. 13, n. 1, p. 64-71, 2003. ISSN 0104-1428.
- 32 SEGRE, N. C. Reutilização de borracha de pneus usados como adição em pasta de cimento. 1999.