

# Utilização de cartuchos de polietileno reforçado com resíduo de toner para desenvolvimento de compósitos poliméricos

Mirella Nagib de Olivera Boery <sup>[1]</sup>, Luiz Henrique R. Caldas <sup>[2]</sup>, Nádia Mamede José <sup>[3]</sup>, Marcos Akira d'Ávila <sup>[4]</sup>

[1] mboery@hotmail.com, [2] henriquekaldas@gmail.com, [3] nadia@ufba.br, [4] madavila@fem.unicamp.br - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia - IFBA, Campus Jequiê. John Kennedy, Cidade Nova - Jequiê - BA. 45201-570; Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador-BA, 40.170-290; Departamento de Materiais, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas-SP.

## RESUMO

A inovação e a sustentabilidade caracterizam os principais critérios a serem considerados na gestão dos Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE). O descarte inadequado dos REEE tem fomentado discussões no âmbito político e técnico por duas razões principais: o impacto negativo da contaminação ambiental por metais e o consumo energético ao longo de sua vida útil, que demandam uma busca pelo desenvolvimento de soluções otimizadas e de baixo custo. A Política Nacional de Resíduos Sólidos – Lei 12.305 –, em agosto de 2010, estabelece uma responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos, abrangendo desde os fabricantes, consumidores e responsáveis pelos serviços públicos de limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos. Entre esses resíduos, os plásticos de commodities têm despertado grande interesse da população, sendo o polietileno de alta densidade (PEAD) um dos materiais que se encontra em maior proporção volumétrica nos resíduos sólidos urbanos. Foram preparados compósitos poliméricos à base de PEAD reciclado e virgem, reforçados com resíduo de toner e negro de fumo. Os materiais foram caracterizados através do DRX, TGA e DSC. Observou-se que os reforços poderão conferir diferentes características – tais como a possível elevação da estabilidade térmica com o negro de fumo –, enquanto o toner não afeta significativamente as propriedades do PEAD.

**Palavras-chave:** PEAD. Toner. Negro de fumo.

## ABSTRACT

*Innovation and sustainability are the main criteria to be considered in the management of Waste Electrical and Electronic Equipment. The improper disposal of these wastes has fostered discussions at the political level and technical for two main reasons: the negative impact of environmental contamination by metals and energy consumption throughout its lifetime, thus seeks to develop optimized solutions and low cost. The National Policy on Solid Waste - Law 12,305, in August 2010, establishes a shared responsibility for the lifecycle of products, ranging from manufacturers, consumers and responsible for public services urban cleaning and solid waste management. Waste plastics have attracted great interest of the population and high density polyethylene (HDPE) is a material with higher volume proportion in municipal solid waste. Polymeric composites were prepared based on recycled and virgin HDPE reinforced with waste toner and carbon black. The materials were characterized by XRD, DSC and TGA. It was concluded that the reinforcements may confer different characteristics; carbon black can increase the thermal stability, while toner does not significantly affect the properties of HDPE.*

**Keywords:** HDPE. Toner. Carbon black.

## 1 Introdução

Os equipamentos de informática têm cada vez mais relevância no nosso cotidiano. Para a maioria das empresas, são instrumentos de primeira necessidade, conduzindo à substituição regular dos seus consumíveis, como por exemplo cartuchos de toner utilizados em processos xerográficos (BOERY *et al.*, 2013; CHAGAS *et al.*, 2014; FERREIRA, 2008). Toner é um composto formado basicamente pela homogeneização das matérias-primas – tais como: magnetita, ceras, resinas poliméricas, negro de fumo ou *carbon-black*, carrier e alguns aditivos que variam a depender do fabricante – utilizado nas impressoras xerográficas e fotocopiadoras para formar texto e imagens em papel (XEROX, 2012). Na substituição dos cartuchos, uma grande quantidade de toner é gerada como sobra; daí a necessidade de dar uma destinação a esse material. Além disso, existe a geração de resíduo durante o processo de fabricação do toner. Todos os pós de toner são materiais empoeirados devido ao seu tamanho de partícula pequena e, portanto, exigem um tratamento cuidadoso.

Todos os anos, uma enorme quantidade de toner é produzida para xerografia e fotocopiadoras por empresas de fabricação em todo o mundo. O rendimento do processo global para a fabricação de toner foi avaliado como 96-98% de entrada, com o último sendo 2-4% de resíduos sólidos (AHMADI *et al.*, 2003). No Brasil, a única fábrica de toner preto existente estava localizada em Simões Filhos, Bahia, e gerou, em 2012, aproximadamente 28 toneladas de resíduo de toner. Devido à melhora de processo e à redução da produção, em 2013 esse número caiu para cerca de 1 tonelada de resíduo de toner por mês, aproximadamente 11 toneladas no ano, conforme Tabela 1.

**Tabela 1** - Geração de resíduo de toner da fábrica de Simões Filho-BA.

| Ano   | Resíduo de Toner (kg) |
|-------|-----------------------|
| 2009  | 92805                 |
| 2010  | 36965                 |
| 2011  | 45216                 |
| 2012  | 27715                 |
| 2013  | 10475                 |
| Média | 42635                 |

Fonte: MCROBERTS, 2011.

O resíduo de toner gerado no Brasil estava sendo direcionado para empresas de fabricação de tapete automotivo, porém todo material não era aproveitado, já que os fabricantes exigiam um tamanho de partícula numa faixa restrita, o que dificultava a utilização do resíduo chamado de semi-processado, ou seja, aquele que só passou pela primeira etapa do processo de fabricação (extrusora ou banbury).

Nos EUA, Ayers e Tripathi (1994) demonstraram sucesso na associação de resíduo de toner oriundos de fotocopiadoras à asfalto e concreto. Eles fizeram testes em Oklahoma em 1990 e observaram que ao adicionar 2-10% de toner em massa como carga no asfalto, a temperatura dessa associação foi reduzida e o aumento desse percentual de resíduo de toner ocasionou uma maior estabilidade no asfalto. Outro experimento foi reportado por Diamond (1996), em Nevada, sem muito sucesso, pois observou-se uma limitação ao se trabalhar com o resíduo de toner devido a sua dificuldade de adesão à matriz.

Os cartuchos de toner são feitos de polímeros termoplásticos, sendo a maioria de polietileno de alta densidade (PEAD). A presença de embalagens plásticas no meio ambiente tem representado uma preocupação crescente da sociedade. Dessa maneira, a reciclagem ou reutilização dessas embalagens poliméricas vem se tornando cada vez mais importante, pois, além dos interesses ambientais e econômicos, começam a surgir legislações cada vez mais rígidas a fim de reduzir e educar a população quanto ao uso e descarte desses resíduos sólidos (COLTRO, DUARTE, 2013; ABNT, 2008).

Neste trabalho foram preparados e caracterizados compósitos, utilizando PEAD pós-consumo, oriundos dos cartuchos de toner, e PEAD virgem, como matriz polimérica, reforçados com resíduo de toner e negro de fumo, com potencialidade para confecção de componentes da construção civil.

## 2 Material e método

Todos os materiais foram gentilmente doados pela Xerox do Brasil: polietileno reciclado e virgem (PEAD), negro de fumo, resíduo de toner.

### 2.1 Preparação de compósitos

Foram preparadas duas séries de misturas usando polietileno reciclado (PEAD-R), oriundo dos cartuchos de toner, e virgem (PEAD-V), como matriz

e resíduo de toner e negro de fumo como reforço, em quatro diferentes proporções em uma extrusora dupla rosca modular corrotacional, fabricada pela Imacom, modelo DRC 30:40 IF, com diâmetro de rosca de 30 mm e razão L/D = 40 provida de sistema de degasagem. Os corpos de prova foram preparados pelo processo de injeção, segundo as normas ISO 527 para ensaio de tração. Utilizou-se uma injetora com capacidade de 100 toneladas de força de fechamento, fabricada pela ROMI, modelo Primax.

### 2.2 Caracterização dos materiais

As misturas poliméricas foram caracterizadas por Análise Termogravimétrica (TGA), em uma termobalança da Marca Shimadzu, Modelo TGA-50, entre 25°C a 900°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de nitrogênio; Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), com equipamento da Marca SEIKO, entre 25°C e 550°C, com taxa de aquecimento de 20°C.min<sup>-1</sup> e Difractometria de raios-X (DRX), com equipamento da Marca Shimadzu, Modelo XRD-6000, operando com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,548$  Å), com tensão de 30 kV, e corrente de 20 mA, com ângulos 2 $\theta$  entre 5 e 80° (2.min<sup>-1</sup>). Todos os gráficos foram gerados utilizando o software Origin versão 6.0

## 3 Resultados e discussão

Foram preparadas misturas compósitas utilizando o PEAD reciclado e o PEAD virgem na extrusora dupla rosca, com resíduo de toner e negro de fumo como cargas, cujas composições estão descritas na Tabela 2.

**Tabela 1** - Geração de resíduo de toner da fábrica de Simões Filho-BA.

|                   | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Amostra 4 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| PEAD-V/<br>PEAD-R | 99%       | 85%       | 59%       | 45%       |
| Negro de Fumo     | 1%        | 15%       | 1%        | 15%       |
| Resíduo de Toner  | 0%        | 0%        | 40%       | 40%       |

Sendo PEAD-V e PEAD-R polietileno virgem e reciclado, respectivamente.

Fonte: Dados de pesquisa.

A Figura 1 mostra a fotografia dos corpos de prova injetados.

**Figura 1** - Fotografia dos corpos de prova do PEAD reciclado sem carga e do PEAD reciclado com carga.



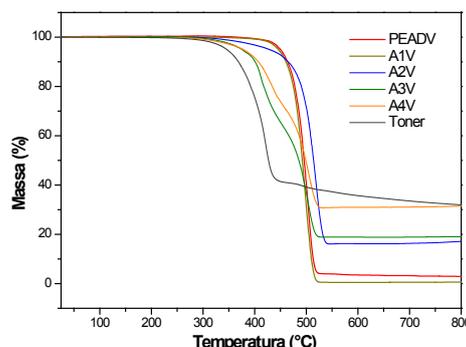
Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.1 Análises de TG/DTG

As curvas das análises termogravimétricas e suas derivadas das séries PEAD-V e PEAD-R são mostradas nas Figuras 2 e 3, respectivamente. Foi observado um aumento na temperatura de degradação com a adição de 15% de negro de fumo nas amostras A2V e A2R de 15° C e 12° C, respectivamente. O negro de fumo não sofre decomposição nessa faixa de temperatura, não sendo apresentado nas figuras.

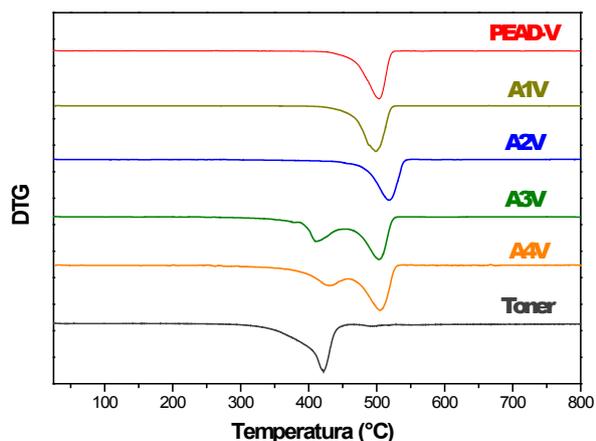
Com a adição de 40% de toner nas amostras A3V e A3R, aparece um segundo evento térmico, associado à degradação do toner em aproximadamente 411°C e 422°C. O mesmo evento pode ser visto nas amostras A4V e A4R. Para as duas séries, a temperatura de degradação do PEAD não sofre alteração significativa com a adição do toner. A porcentagem de resíduo à 800°C, para as duas séries, aumenta proporcionalmente ao teor de cargas adicionadas ao compósito.

**Figura 2 a** - Curvas TG com matriz polimérica de PEAD virgem.



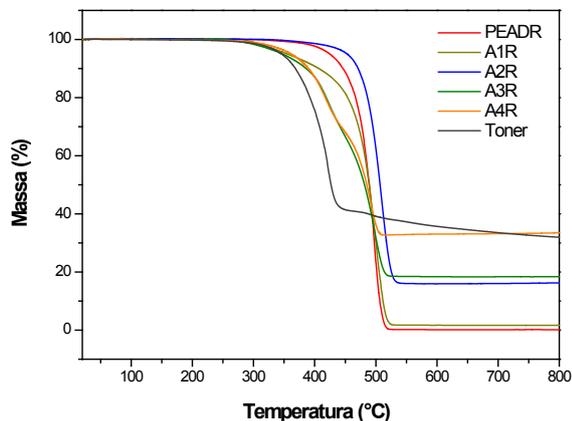
Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 2 b** - Curvas DTG com matriz polimérica de PEAD virgem.



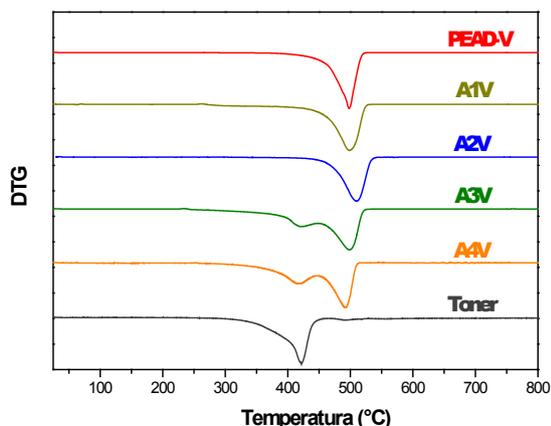
Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 3 a** - Curvas TG com matriz polimérica de PEAD virgem.



Fonte: Elaborada pelo autor.

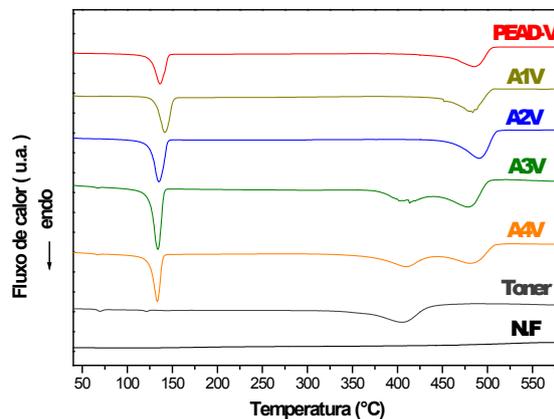
**Figura 3 b** - Curvas DTG com matriz polimérica de PEAD reciclado.



Fonte: Elaborada pelo autor.

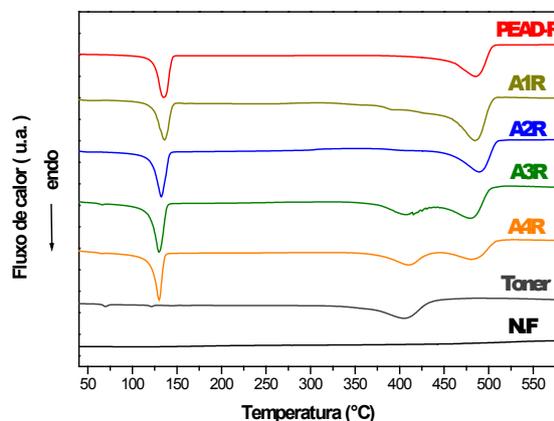
### 3.2 Resultados das análises de DSC

**Figura 4** - Curvas DSC com matriz polimérica de PEAD virgem.



Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 5** - Curvas DSC com matriz polimérica de PEAD reciclado.



Fonte: Elaborada pelo autor.

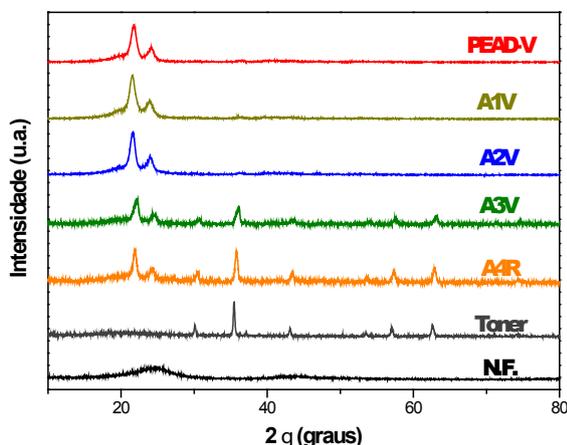
As curvas de DSC ilustradas nas Figuras 4 e 5, do primeiro aquecimento, mostram dois eventos endotérmicos evidentes, correspondentes à fusão e decomposição das cadeias de PEAD para a amostra A1 nas duas séries, sem variações significativas em relação ao PEAD puro. Com a adição de 15% de negro de fumo (amostras A2V e A2R) nas duas séries, foi observado um aumento de aproximadamente 5°C nas temperaturas de degradação. Com a adição de 40% de toner nas amostras A3V, A4V, A3R e A4R aparece um segundo evento térmico, associado à degradação do toner em aproximadamente 410°C. Nas duas

séries foi observada uma diminuição da temperatura de degradação com o aumento do teor de cargas.

### 3.3 Resultados das análises de DRX

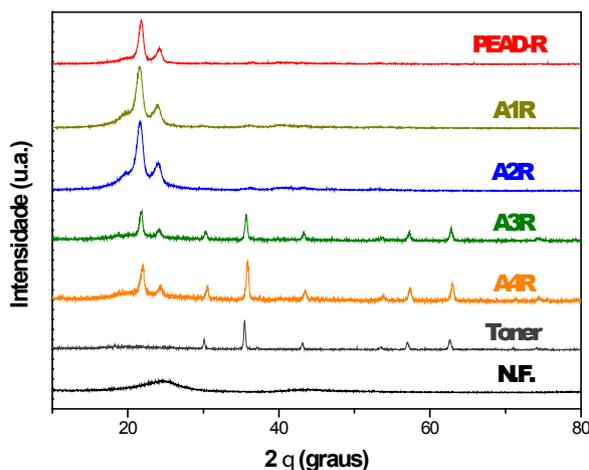
O PEAD é um polímero termoplástico de cadeias lineares com alto grau de cristalinidade, possuindo células unitárias ortorrômbicas. Observando-se os difratogramas do PEAD virgem e reciclado (Figuras 6 e 7), nota-se que possuem picos cristalinos em 22° e 24°. Nota-se também a presença de um pequeno halo amorfo~definidos em 2θ, sugerindo tratar-se de um polímero semi-cristalino. A análise revelou que o toner é um composto semi-cristalino com picos definidos de 2θ em: (30°, 35°, 43°, 54°, 57°) e possui um halo amorfo na região de 2θ= 21°. O negro de fumo DRX mostrou que se trata de um sólido amorfo com um halo em 2θ= 22°.

Figura 6 - Difratogramas com matriz polimérica de PEAD virgem.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 7 - Difratogramas com matriz polimérica de PEAD reciclado.



Fonte: Elaborada pelo autor.

## 4 Conclusões

O objetivo deste trabalho foi investigar uma nova técnica *eco-friendly* de reciclagem de resíduos de cartuchos de toner e de pó de toner, já que sua toxicidade apresenta uma ameaça para o ambiente se exclusivamente eliminados em aterros ou tratados por incineração. Através da extrusão e injeção de compósitos de resíduo de toner com PEAD e negro de fumo com PEAD, as amostras foram caracterizadas termicamente e concluiu-se que há benefícios do produto final a partir da adição de resíduos de toner, pois a depender da aplicação desse material, as duas cargas poderão conferir diferentes características: a adição de 15% de negro de fumo pode aumentar a estabilidade térmica, enquanto a adição do toner não afeta significativamente as propriedades do PEAD, podendo diminuir o custo final, uma vez que se trata de um resíduo sem destinação bem definida. Conseqüentemente, existe um benefício econômico e ecológico para a sociedade, o qual está em conformidade com a estratégia de gestão de resíduos no Brasil.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 13230**: Embalagens e acondicionamentos plásticos recicláveis – identificação e simbologia. Rio de Janeiro, 2008.

AHMADI, A. *et al.* Life-cycle inventory of toner produced for xerographic processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 11, n. 5, p. 573-582, 2003.

AYERS, M. E.; TRIPATHI, R. **Incorporation of Xerox waste toner material in asphalt cement and asphalt concrete**. Research report DHT-36. Texas: Texas Department of Transportation, 1994.

BOERY, M. N. O. *et al.* Utilização de técnicas de caracterização físico-química na identificação de fraudes. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 12., 2013, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: 1994.

CHAGAS JUNIOR, L. A. R. *et al.* Utilização de polietileno reciclado no desenvolvimento de compósitos poliméricos. ENCONTRO NORDESTE DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS, 2., 2014. **Anais...** 2014.

COLTRO, L.; DUARTE, L. C. Reciclagem de embalagens plásticas flexíveis: contribuição da identificação correta. **Polímeros**, São Carlos, v. 23, n. 1, p. 128-134, 2013.

DIAMOND, A. S. Toner on the turnpike. **R&R News Magazine**, 1996.

FERREIRA, R. F. D. **Gestão de Resíduos de Toners e Tinteiros**. Lisboa: 2008.

XEROX DO BRASIL. **Manual Interno**. Guia de arquivos privados da Unidade Industrial Nordeste da Xerox (XNOR). Simões Filho: 2012.