

CARACTERIZAÇÃO DOS SUBPRODUTOS DA RECICLAGEM DE RESINA POLIÉSTER COM FIBRA DE VIDRO

Willian Zam Vieira ¹; Guilherme Wolf Lebrão ²

¹ Aluno de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

² Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. *Materiais compósitos vem sendo cada vez mais usados nas indústrias, uma vez que são muito resistentes, tem um alto desempenho estrutural e são baratos para serem produzidos. Porém com o aumento da produção desses materiais o descarte em aterros sanitários também aumenta, uma vez que sua reciclagem é complexa. Com o intuito de encontrar uma rota para a reciclagem do compósito de resina poliéster reforçada com fibra de vidro, foi feito um estudo para determinar os subprodutos proveniente da degradação desse material, sendo um deles estireno. Também foi possível perceber por meio de análises térmicas que a resina poliéster após 425°C é totalmente degradada, sobrando apenas a fibra de vidro.*

Introdução

Compósitos como os polímeros reforçados com fibra de vidro (PRFV) tiveram sua produção aumentada a partir de meados de 1940, quando as indústrias automobilísticas, civil e aeronáutica começaram a crescer, exigindo materiais resistentes, com baixo custo, baixa densidade e alto desempenho estrutural. Em 2016 a produção mundial de compósito atingiu um faturamento de \$8 bilhões, e é esperado que em 2022 chegue em até \$10,8 bilhões.

Os compósitos que compõem veículos de grande porte, como ônibus e cabines de caminhões, integram cerca de 31% da produção desse material, sendo que sua composição é, em geral, uma matriz polimérica com reforço de fibra de vidro (PRFV). O polímero utilizado nesse caso é o poliéster ortoftálico com o reforço da fibra de vidro, chamados de CPOFV (compósito de poliéster ortoftálico com fibra de vidro).

No Brasil aproximadamente 10% da produção total dos materiais compósitos são perdidos na forma de resíduos, sendo que dependendo da complexidade da peça produzida pode chegar a até 30%. Esses resíduos são classificados como inertes – classe II-H (ABNT NBR 10.004/2004) e podem ser reciclados, porém como a reciclagem desses materiais é complexa; uma grande parte é enviada a aterros sanitários, contribuindo para o seu esgotamento.

Por conta desse problema foi criado em 2016 um termo de compromisso para estabelecer um sistema de logística reversa para os materiais compósitos utilizados, nomeado como programa Compolife (Gestão inteligente da destinação de resíduos pós-consumo). Os responsáveis pelo programa foram: a Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado do Paraná (SEMA-PR), o Instituto Ambiental do Paraná (IAP) e a Associação Latino-Americana de Materiais Compósitos (ALMACO). Com isso as empresas devem estabelecer alternativas de tratamento e disposição final dos resíduos, para assim atender o sistema de logística reversa. Tendências internacionais com base na Diretiva Europeia 2000/53/EC, que regulamenta a disposição de veículos no fim de sua vida útil, também dá suporte para a definição de novas rotas para a recuperação dos materiais.

As rotas mais difundidas de tratamento de resíduos de matrizes poliméricas envolvem termoplásticos, que podem ser fundidos e conformados em novos produtos. Porém a infusibilidade é um fator limitante no processo de reciclagem em materiais compósitos com

matrizes termorrígidas, que é o caso do CPOFV, onde ocorre a decomposição do material antes de sua fundição. Por conta disso os resíduos provenientes de compósitos com matrizes termorrígidas ainda são vistos como não reciclável. Além disso esse tipo de compósito são os mais encontrados no mercado, sendo que o mais comum utilizado para a matriz são as resinas poliéster, as resinas epóxi, as resinas fenólicas, as resinas poliimidas e bismaleimidas.

Para evitar o descarte desses resíduos provenientes de compósitos com matriz termorrígida em aterros uma alternativa tecnológica é a identificação de novas rotas de reciclagem, que pode ser a reciclagem mecânica, energética e química.

Material e Métodos

Com a ajuda do Larex (Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração) que faz parte do conjunto de engenharia química da escola politécnica da USP foi utilizado um equipamento para fazer análises térmicas (STA 449 F1 Jupiter - NETZSCH) e acoplado com ele um espectro de massa (QMS 403 D Aelos – NETZSCH). Esse equipamento consiste em, praticamente, uma haste, onde é colocado um cadinho de referência e um cadinho para a amostra, e o forno de aquecimento. As condições definidas para os ensaios foram:

- Temperatura inicial (30°C)
- Temperatura final (450°C)
- Taxa de aquecimento (3°C.min⁻¹)
- Atmosfera (nitrogênio)

Inicialmente foi necessário calibrar o STA para a taxa de aquecimento de 3°C.min⁻¹, utilizando nitrogênio como gás inerte, que foi estabelecido para que não houvesse oxidação. Essa calibração é feita a partir de elementos padrões já conhecidos, sendo necessário rodar um ensaio para cada um deles. Em cada um desses ensaios a temperatura inicial é de 30°C, que vai subindo a taxa especificada até 15°C a mais da temperatura de fusão do elemento e resfriada por 115°C, depois aquecida e resfriada nas mesmas condições mais duas vezes, para assim ter 3 picos para fazer a calibração. Os elementos utilizados foram:

- Índio (T_{fusão} = 156,6°C)
- Estanho (T_{fusão} = 231,9°C)
- Bismuto (T_{fusão} = 271,4°C)
- Zinco (T_{fusão} = 419,5°C)
- Alumínio (T_{fusão} = 660,3°C)
- Ouro (T_{fusão} = 1064°C)

O tempo de cada ensaio da calibração depende exclusivamente da taxa de 3°C.min⁻¹, que é fixa para todos os casos, e da temperatura de fusão do elemento base, assim o ensaio do índio foi o mais rápido e o do ouro o mais demorado. Com a calibração feita é possível rodar no equipamento diversos ensaios na condição realizada (taxa de 3°C.min⁻¹ e nitrogênio como a atmosfera).

Após feita a calibração foi necessário fazer uma correção até a temperatura final de 450°C para ajustar alguns erros, uma prova em branco. Essa correção foi feita exatamente nas mesmas condições em que o ensaio final foi realizado, porém o cadinho em que deve ser colocada a amostra fica vazio. Caso seja de interesse mudar a atmosfera ou a taxa de aquecimento deve realizar uma nova calibração, e caso o interesse seja mudar a temperatura final do ensaio é necessário realizar uma nova correção.

Após realizar todos esses passos os nossos ensaios foram realizados. Para programar o STA deve puxar os dados da correção que já foi feita, acrescentando apenas a amostra no cadinho e informando sua massa. Já o QMS foi programado para fazer uma varredura das moléculas de massa molar entre 1 e 160. Também poderia programar o equipamento para ler apenas algumas massas molares, mas para isso é preciso saber o os produtos da queima do material. A partir do trabalho de Laranja, 2017 utilizando o mesmo compósito, temos uma suspeita do que pode ser gerado após a degradação do poliéster, como: estireno, acetileno, glicol, trietilenoglicol, hidreto de arsênio, benzeno e tolueno.

Três amostras foram utilizadas nos ensaios, uma de resina pura, uma de resina reforçada com fibra de vidro, que foi preparada em laboratório, e um material comercial, onde tem mais substancias além do compósito.

Resultados e Discussão

Os resultados das análises térmicas feitos pelo STA foram as das figuras de 1 a 3:

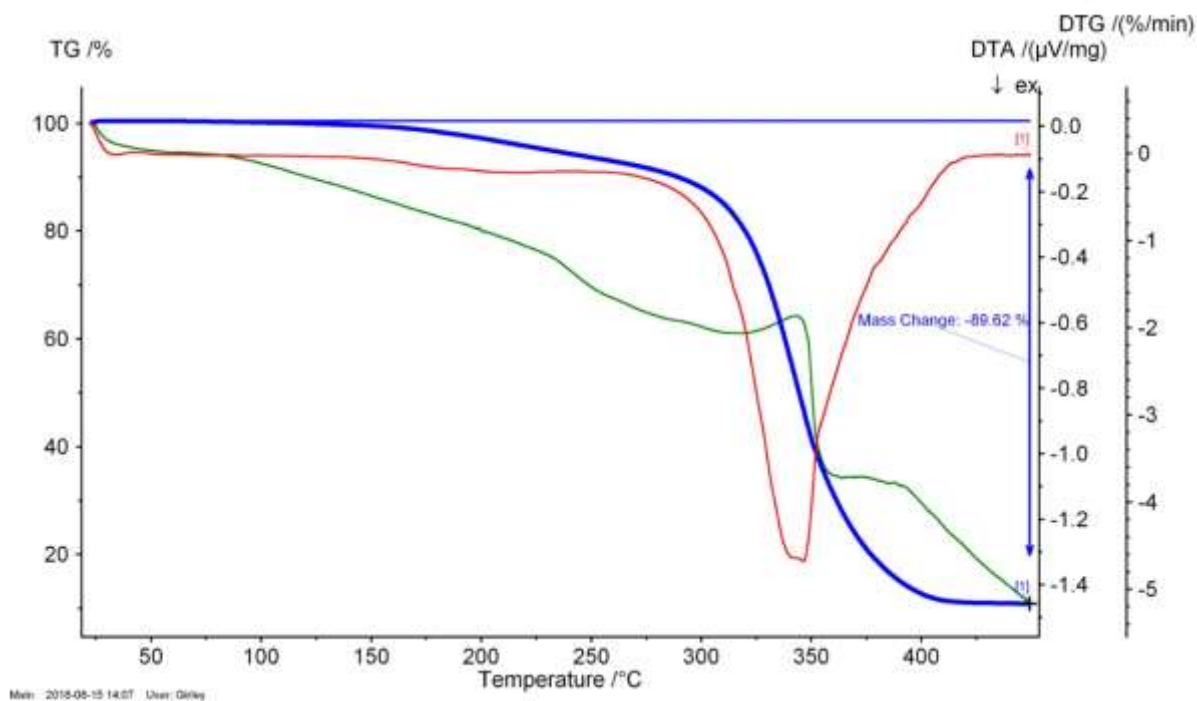


Figura 1 – Análise térmica utilizando resina poliéster pura a taxa de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

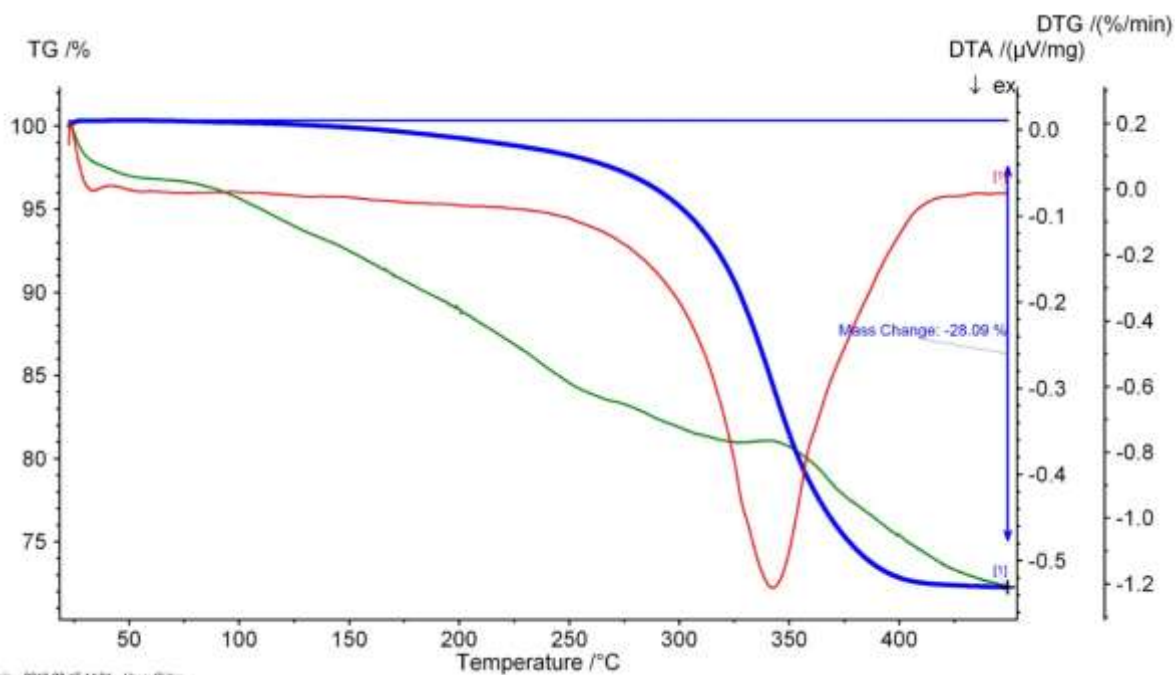


Figura 2 – Análise térmica utilizando resina poliéster reforçada com fibra de vidro a taxa de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

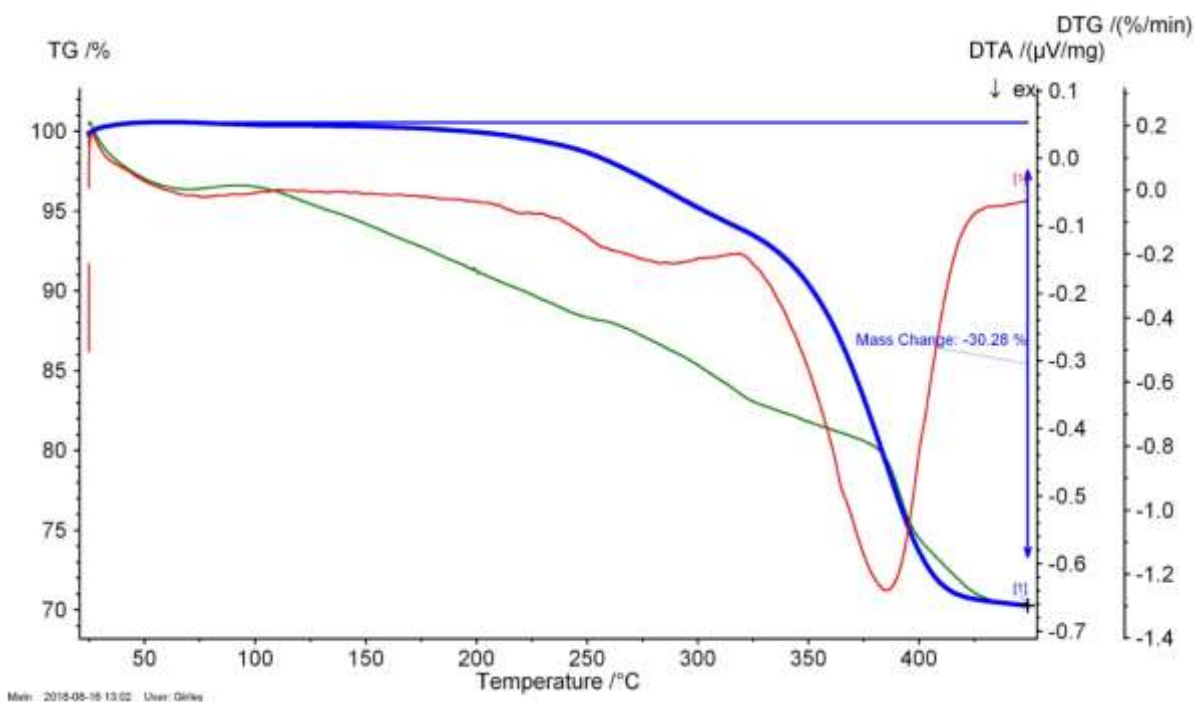


Figura 3 – Análise térmica utilizando material compósito comercial de resina poliéster reforçado com fibra de vidro a taxa de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

A partir dos picos das curvas de DTA (verde) e DTG (vermelho) é possível encontrar a temperatura onde a taxa da perda de massa é máxima. Nas figuras 1 e 2 essa taxa está a uma temperatura de aproximadamente 350°C , já na figura 3 aproximadamente 380°C . Essa pequena variação pode ser explicada devido ao fato de que o material comercial não é puro, para baratear a sua produção são adicionados outras substâncias como óxidos, causando essa pequena diferença, porém sempre segue o mesmo comportamento, uma vez que em todos os casos há degradação de resina. Quando a temperatura chega a aproximadamente 425°C toda a resina já é degradada em substâncias voláteis.

Nas curvas DTG é possível observar em quantas etapas ocorre a decomposição

térmica do material, que em todos os casos é de uma etapa, porém nessa mesma etapa mais de um composto é perdido.

A partir das curvas de TG (azul) é encontrado a porcentagem da perda de massa durante o ensaio, mostrado a seguir na tabela 1.

Tabela 1 – Perda de massa durante a queima até 450°C das amostras

Amostra	Perda de massa (%)
Resina poliéster pura	89,62
CPOFV	28,09
CPOFV comercial	30,28

A tabela 1 mostra que a perda de massa na decomposição da resina pura é muito maior que nos casos onde há fibra de vidro. Esse comportamento já era esperado, já que a temperatura de fusão da fibra de vidro é muito maior do que 450°C, temperatura máxima do ensaio. Isso mostra que está ocorrendo degradação do material, mas só da resina poliéster. Apenas com as análises térmicas não é possível caracterizar os subprodutos na queima do compósito, por isso o QMS foi utilizado.

Os ensaios em que as figuras de 1 a 3 foram obtidas ocorreu um problema com os resultados de massa. As curvas não se alteravam, o que mostrava que o equipamento não estava lendo as massas. Inicialmente não era possível saber o motivo disso, poderia ser a amostra, o equipamento ou as condições do ensaio. Foi descoberto depois que o problema era em uma das hastes do QMS que estava entupida, sendo assim as análises térmicas eram feitas normalmente, mas as do espectro de massas não eram obtidas.

Depois do equipamento já arrumado foi possível realizar apenas um novo ensaio, em que a amostra utilizada foi de resina poliéster pura, utilizando as mesmas condições.

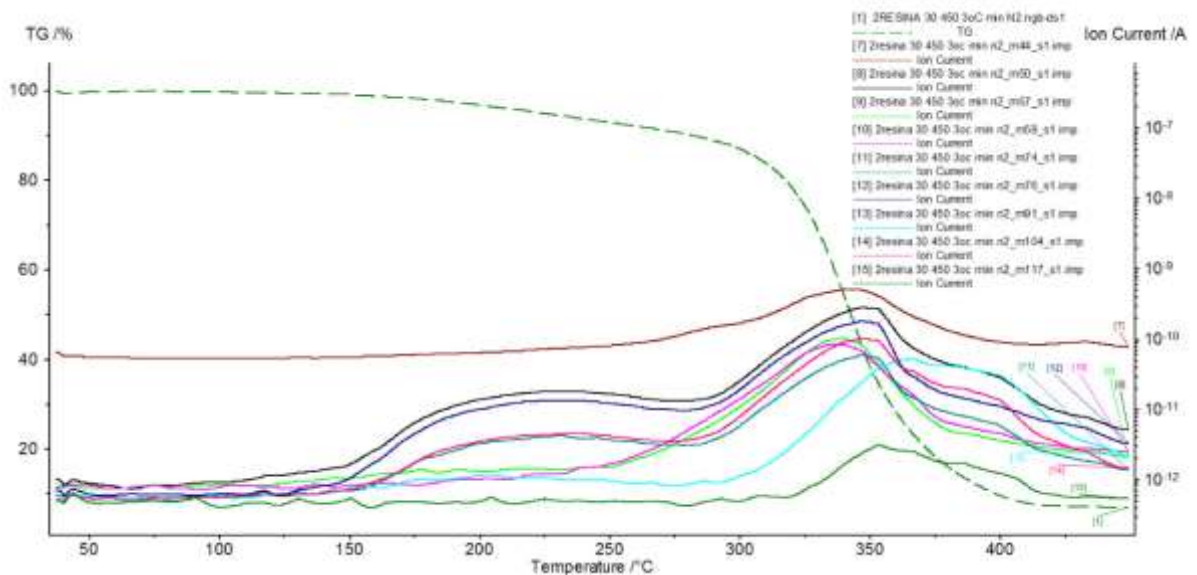


Figura 4 – Varredura da resina poliéster pura para uma massa molar entre 1 a 160

A figura 4 representa o resultado do QMS, onde cada massa é representada por uma linha. As massas lidas foram as de 44, 50, 57, 58, 74, 76, 91, 104 e 117. A tabela 2 representa os compostos esperados com a sua respectiva massa molar, para então poder comparar com o gráfico da figura 4.

Tabela 2 – Massa molar dos compostos esperados na queima do CPOFV

Composto	Massa molar (g.mol ⁻¹)
Estireno	104,15
Acetileno	26,04
Glicol	62,07
Trietilenoglicol	150,15
Hidreto de Arsênio	77,95
Benzeno	78,11
Tolueno	92,14

Comparando as massas molares desses compostos com a figura 4 podemos excluir a possibilidade de ter acetileno, uma vez que sua massa molar é menor do que as massas lidas no QMS. Existe a possibilidade de algum desses compostos se quebrar, por isso os outros casos são possíveis sair na queima do compósito, já que as massas molares são maiores do que as lidas. O estireno é o único caso em que podemos afirmar que está presente, já que sua massa molar bate perfeitamente com a massa lida. Para ter certeza de algum outro composto é preciso utilizar o QMS para ler apenas as massas deles e analisar os resultados.

Como a única variável alterada foi a velocidade de aquecimento, podemos conjecturar que em determinadas condições adequadas, poderíamos obter as substâncias originais utilizadas na preparação do poliéster, uma despolimerização.

Conclusões

A partir das análises térmicas dos procedimentos realizados pode-se concluir, que a resina é totalmente degradada quando chega-se a uma temperatura próxima de 425°C, sendo que a 350°C é quando ocorre a maior perda de massa. Portanto a maior liberação de subprodutos.

Na degradação do compósito o único subproduto confirmado foi o estireno. Isto levanta a hipótese da possibilidade de uma despolimerização, uma opção de reciclagem.

Neste experimento outras substâncias químicas apareceram, sendo que a única variável alterada foi a velocidade de aquecimento.

Referências Bibliográficas

ABMACO. 2008. *Compósitos 1 - Materiais, Processos, Aplicações, Desempenhos e Tendências*. 1. s.l. : ABMACO, 2008.

Da Silva, Elton Clementino, Velasco, de Paola Maria Valéria Robles e Matos, Jivaldo do Rosário. (2007). *Análise Térmica Aplicada à Cosmetologia*. 3, São Paulo : Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, 2007, Vol. 43.

Kitson, Fulton, Larsen, Barbara e Owen, McEwen. 1996. *Gas Chromatography and Mass Spectrometry*. s.l. : Academic Press, 1996.

Rossato, Fernanda Bordini.; Ivo, Vitor Souza. (2016) *Reciclagem química de polímeros reforçados com fibra de vidro (PRFV) por meio de pirólise assistida por micro-ondas*. Instituto Mauá de Tecnologia.

Laranja, Débora Henrique.; Montuori, Giovana Pierina.; Vedovello, Juliana Sonnini.; Ramos, Maria Gabriela Congento. (2017) *Reciclagem química de compósito poliéster ortoftálico com fibra de vidro por meio de pirólise assistida por micro-ondas*. Instituto Mauá de Tecnologia.