

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE RECICLAGEM TÉRMICA DE COMPÓSITOS DE RESINA POLIÉSTER E FIBRA DE VIDRO

Matheus Nava Biteli 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. *Amplamente empregados na indústria de bens duráveis, os compósitos de fibra de vidro (material de reforço) e resina poliéster (matriz) têm conquistado significativo espaço nos processos fabris devido ao seu fácil manuseio e baixo custo. Segundo a Associação Latino Americana de Materiais Compósitos (ALMACO), do volume de matérias-primas consumidas em 2016, 153 mil toneladas foram destinadas à fabricação de compósitos de resina poliéster – em cifras, R\$ 2,27 bilhões. No entanto, mais de 10% deste número é perdido na forma de resíduos durante processos industriais, resultando no descarte deste material inerte na natureza, acarretando em impactos ambientais e custos extras de produção associados ao seu transporte. Desta forma, o projeto teve como objetivo sintetizar uma alternativa térmica para a reciclagem dos compósitos descartados, obtendo fibra de vidro isenta de resina (ROSSATO, 2016) e subprodutos como gases combustíveis – analisados através de ensaios de cromatografia líquida e gasosa, bem como de termogravimetria – os quais podem ser reintroduzidos nos processos industriais, preservando o meio ambiente, bem como eliminando custos associados ao descarte dos resíduos e à produção de novas matrizes.*

Introdução

Desde o início da Revolução Industrial, a significativa expansão do setor fabril, em detrimento do enfraquecimento do sistema de manufaturas, sempre se mostrou aliada ao desenvolvimento científico e tecnológico. Desde então, a demanda por inovações que promoveriam redução de custos de produção e melhora no desempenho do produto final aumentou exponencialmente. No ramo de engenharia de materiais, novas matrizes foram desenvolvidas, como os Polímeros Reforçados com Fibra de Vidro (GFRP – Glass Fiber Reinforced Polimers) os quais apresentam alta resistência mecânica – chegando à 230MPa (CALLISTER, 2016), baixo custo de produção e alta durabilidade, devido a sua elevada resistência às intempéries. Desta forma, foi possível viabilizar a fabricação de peças grandes e complexas, mesmo aquelas com baixo volume de produção.

Contudo, o desenfreado desenvolvimento industrial tem refletido grande degradação na esfera ambiental. Ainda de acordo com a ALMACO, cerca de 10% do total dos materiais compósitos produzidos são perdidos na forma de resíduos, acarretando em danos ambientais e em custos extras no processo fabril, associados ao transporte destes resíduos a aterros sanitários, já que são denotados como classe IIB – classificados pela norma ABNT NBR 10.004 como inertes no meio. Nisto, torna-se imprescindível o estudo para a formulação de um processo de reciclagem dos GFRP's o qual colabore para uma solução ambientalmente e financeiramente viável ao descarte dos resíduos.

Por se tratarem de materiais termorrígidos, os GFRP's quando submetidos a temperaturas elevadas não apresentam transição para a fase vítrea, como ocorre com os termoplásticos. Em decorrência disto, os termorrígidos se decompõem ao invés de fundir, eliminando a alternativa financeiramente mais viável de reciclagem por refusão-processo pelo o qual se recicla garrafas PET (Politereftalato de Etileno) [figura 1]. Para tanto, por conta da maior complexidade estrutural química da matriz dos GFPR's,

sobretudo no modelo em estudo (resina poliéster ortoftálica insaturada [figura 2] a qual apresenta ligações cruzadas “cross-linking”) – outra metodologia teve de ser adotada.

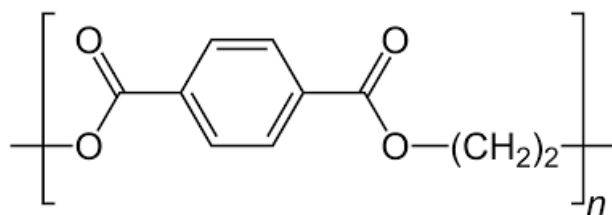


Figura 1 – Monômero de Politereftalato de Etileno (PET)

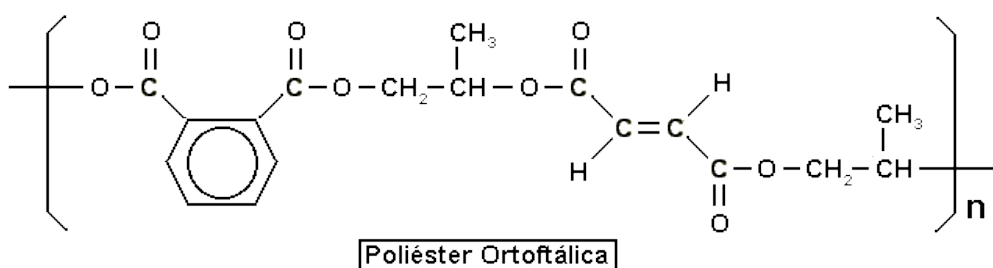


Figura 2 – Monômero de Poliéster Ortoftálico Insaturado, nota-se a presença da ligação cruzada (cross-link) que garante o caráter termofixo ao material.

Outra abordagem de reciclagem conhecida é através do ataque químico ao compósito. Contudo, tal metodologia envolve a presença de metais pesados para acelerar a despolimerização, como o Cromo (Cr), resultando em subprodutos tóxicos e nocivos à natureza.

Devido à termorrígidez, a solução encontrada para viabilizar o processo de reciclagem teve como fundamento a exploração de tal decomposição da resina matriz quando submetida a temperaturas próximas à de despolimerização (400°C no caso da resina poliéster ortoftálica), de forma a promover a sua separação do material de reforço - fibra de vidro. Contudo, análogo à fibra isenta de resina como produto principal, um gás é formado como subproduto da pirólise, o qual deve ser analisado a fim de evidenciar sua composição química, sabendo, desta forma, sua possível toxicidade e/ou potencial para reaproveitamento energético. Os ensaios escolhidos para análise foram a cromatografia líquida, cromatografia gasosa e termogravimetria, ambos acoplados a um espectrômetro de massas responsável por apresentar a identidade química do gás até então desconhecido (LC-MS, GC-MS e TGA-MS, respectivamente).

Materiais e métodos

Um teste exploratório de reciclagem foi feito com um equipamento de micro-ondas montado no Laboratório de Microondas do Instituto Mauá de Tecnologia. Esse sistema é constituído por uma fonte de alta tensão que alimenta o gerador de micro-ondas, conectado com um guia de onda e um acoplador direcional para medir a potência irradiada. Essa potência refletida é medida por outro acoplador direcional e absorvida pela água através da carga de dissipação e tem como função principal reduzir a potência efetiva enviada à cavidade cilíndrica que contém as amostras a serem aquecidas. As amostras de 2,0g foram colocadas em uma barca de cerâmica alumina, aquecidas rapidamente pela absorção das micro-ondas, com 170W de potencia por 11 minutos.

Neste estágio não houve como manter a atmosfera inerte e utilizou-se de um fluxo de ar comprimido de $1,28 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (ROSSATO, 2016)

Para observarmos os fumos determinou-se a seguinte rota de reciclagem que se inicia com o aquecimento de uma amostra comercial de fibra de vidro reforçada com resina poliéster insaturada ortoftálica num forno reator de resistência químico até a faixa de 350°C sob regime de aquecimento $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ partindo de 50°C inicial (uma vez que esta é a temperatura limite do equipamento). A atmosfera interna do reator foi preenchida com gás N_2 (inerte) com o intuito de evitar a formação de óxidos provenientes de reagentes externos ao processo de pirólise da matriz polimérica (ar atmosférico). O fluxo do gás foi ajustado para o máximo do reator ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Para fins de análise do gás, o subproduto do aquecimento do GFRP, foi feita uma pirólise controlada apenas do polímero matriz, seguindo a mesma configuração do primeiro ensaio. Inicialmente, uma amostra de 100g de resina poliéster ortoftálica, já curada - em estado sólido, desbastada em partículas menores [figura 3] com uma fresa de micro retífica, e posteriormente foram separadas de acordo com sua granulometria através de um agitador (utilizou-se grades de mesh 8, 9, 14, 20, 28, 40, 65 e 80). A fim de realizar a pirólise, a amostra escolhida foi de mesh 40 ($420\mu\text{m}$), medida embasada em literatura anterior (Fejfar et al. 2016) a qual recomenda grãos entre $355\mu\text{m}$ e $500\mu\text{m}$ para uma pirólise de bom rendimento mássico. Estando a resina com granulometria adequada, a pirólise foi realizada com o material previamente pesado e colocado dentro de um reator de metal [figura 4] em um forno de um cromatógrafo VARIAN 3800, respeitando a curva de aquecimento da Figura 5, em atmosfera de N_2 para evitar a formação de óxidos.



Figura 3 – Poliéster em grãos de $420\mu\text{m}$.



Figura 4 – Reator que permite fluxo de N₂, dentro do forno do cromatógrafo.

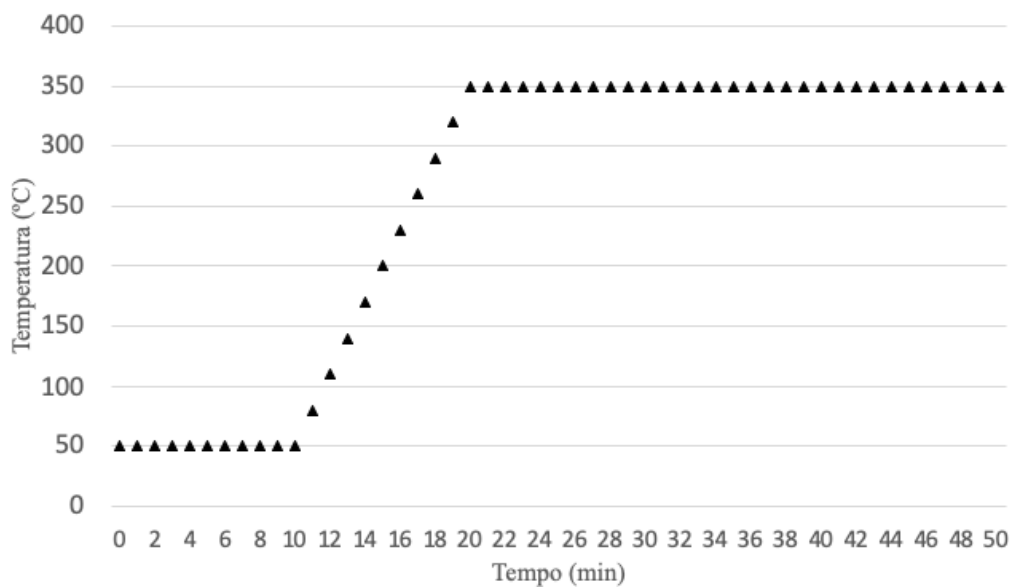


Figura 5 – Curva de aquecimento da pirólise da resina poliéster ortoftálica insaturada.

O fluxo de N₂ foi de 100 mL.min⁻¹ e todo o processo durou 50 minutos. O gás ao sair do reator foi conduzido a um Béquer emerso em uma mistura de gelo seco e acetona, a fim de coletar precipitados condensados, e o remanescente gasoso foi conduzido para balões de 1L, acoplados ao sistema 30 minutos após o início da pirólise [figura 6].



Figura 6 – Balão para coleta do gás e Béquer para coleta do precipitado acoplados à saída do reator, dentro do forno.

A massa final da amostra pirolisada foi pesada e a fase líquida condensada no Béquer foi diluída em 10mL de metanol e injetada no LC-MS, com os parâmetros programados descritos na Figura 7. Os gases, por sua vez já homogeneizados nos balões, foram coletados através de uma seringa para gás de 5mL e injetados manualmente no GC-MS (AGILENT 5975C), seguindo os parâmetros presentes na Figura 8. Ambas metodologias foram espelhadas no estudo realizado por Hiltz (2015).

```

=====
CTCPAL METHOD
=====
====
Injection Volume: 1.00 ul
Syringe Size: 10ul
Cycle File: A-GC-Inj R1

CYCLE DETAILS
-----
Air Volume (ul): 0
Pre Clean with Solvent 1 (): 0
Pre Clean with Solvent 2 (): 0
Pre Clean with Sample (): 3
Filling Speed (ul/s): 0.5
Filling Strokes (): 3
Inject to: GC Inj1
Injection Speed (ul/s): 50
Pre Inject Delay (ms): 500
Post Inject Delay (ms): 500
Post Clean with Solvent 1 (): 6
Post Clean with Solvent 2 (): 0

No Sample Prep method has been assigned to this method.

Oven
Equilibration Time 1 min
Max Temperature 325 degrees C
Slow Fan Disabled
Oven Program On
40 °C for 4 min
then 5 °C/min to 240 °C for 2 min
then 10 °C/min to 280 °C for 10 min
Run Time 60 min
1 min (Post Run) 280 °C

```

Figura 7 – Parâmetros do LC, introduzidos diretamente no software controlador do AGILENT 5975C.

```
Control Information
-----

Sample Inlet      : GC
Injection Source  : Manual
Mass Spectrometer : Enabled

No Sample Prep method has been assigned to this method.

Oven
Equilibration Time      1 min
Max Temperature         325 degrees C
Slow Fan                Disabled
Oven Program            On
  40 °C for 4 min
  then 5 °C/min to 240 °C for 2 min
  then 10 °C/min to 280 °C for 1 min
Run Time                51 min
1 min (Post Run)       280 °C
```

Figura 8 – Parâmetros do GC, introduzidos diretamente no mesmo software controlador do LC.

Quanto ao ensaio de Termogravimetria acoplado à espectrometria de massas (TGA-MS), uma placa do GFRP estudado [figura 9] foi desbastada com o auxílio de uma micro retífica novamente em grãos de mesh 40 (420 μ m). Então, uma amostra de 42,9 mg foi separada e inserida no TGA-MS NETZCHE Jupiter STA-449 F1 [figura 10]. As partículas foram aquecidas até 450°C à taxa de 3°C.min⁻¹, partindo de 30°C inicial. O gás de arraste usado foi novamente N₂, à taxa de 50mL.min⁻¹. O ensaio levou aproximadamente 2,5h.



Figura 9 – Placas do material compósito em estudo.



Figura 10 – TGA-MS usado na análise, presente no LAREX, Universidade de São Paulo.

Resultado e Discussão

Ao submeter a amostra de poliéster comercial reforçado com fibra de vidro em temperaturas superiores à 450°C em forno micro-ondas, pôde-se notar a total separação da resina e da fibra. A figura 11 mostra a degradação da matriz a medida que o conjunto aquece.

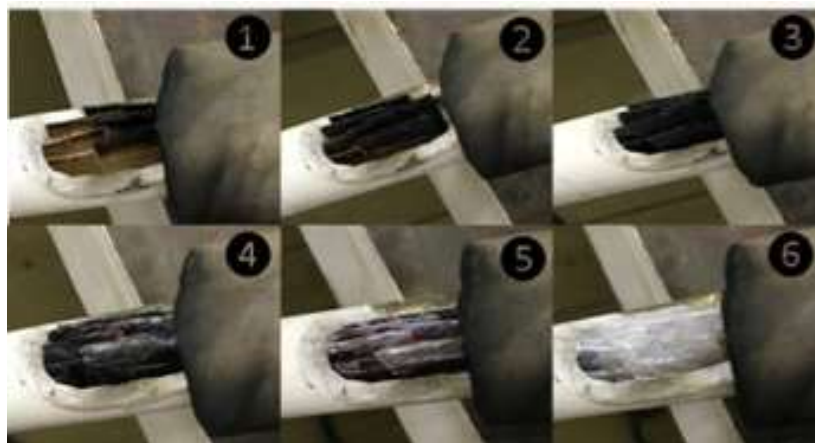


Figura 11 – Separação da fibra de vidro da resina à medida que a matriz esquenta e se decompõe. Teste exploratório (ROSSATO, 2016)

A pirólise resultou em um valor de 45,5% de rendimento mássico, valor observado e julgado como suficiente para a análise cromatográfica. Ao fim do ensaio, foi observada carbonização parcial da amostra inicial, através da coloração mais escura das partículas pirolisadas [figura 12].



Figura 12 – Amostra de resina poliéster ortoftálica insaturada após pirólise.

Através da análise cromatográfica gasosa combinada com a espectrometria de massas, foram elencados os compostos mais abundantes no gás produto da pirólise [figura 13]. Foram identificadas suas respectivas fórmulas químicas e massas molares.

Composto	Massa molar (g.mol ⁻¹)
Estireno (C ₈ H ₈)	104
Benzeno (C ₆ H ₆)	78
Tolueno (C ₇ H ₈)	92
Fenol (C ₆ H ₅ OH)	94
Ácido acético (CH ₃ COOH)	60

Tabela 13 – Principais compostos presentes na fase gasosa resultado da pirólise da resina poliéster ortoftálica insaturada.

Para além disso, os resultados evidenciados pelo processo de pirólise e análise cromatográfica-massas, presentes na figura 13, foram validados pelo ensaio de termogravimetria acoplado à um espectrômetro de massas, o qual identificou a presença destes compostos [figura 14].

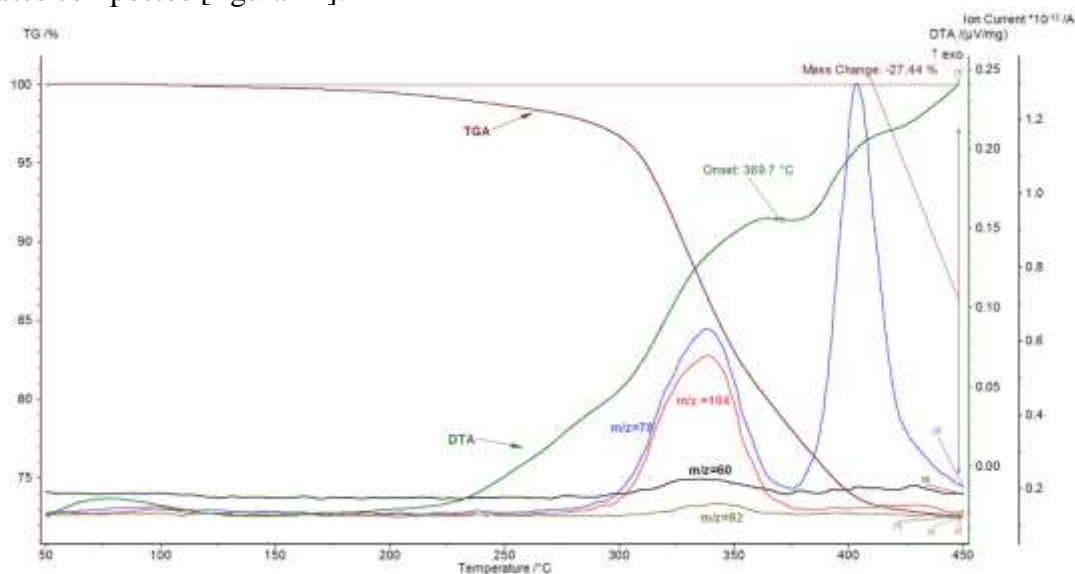


Figura 14 – Análise TGA-MS de amostra de GFRP comercial.

Pela cromatografia também é possível afirmar que a maior parcela dos compostos pirolisados se concentra na fase gasosa, visto que há maior números de picos encontrados pela biblioteca do cromatógrafo na corrida da fase gasosa [figura 15] do que em comparação com a corrida da fase líquida condensada [figura 16].

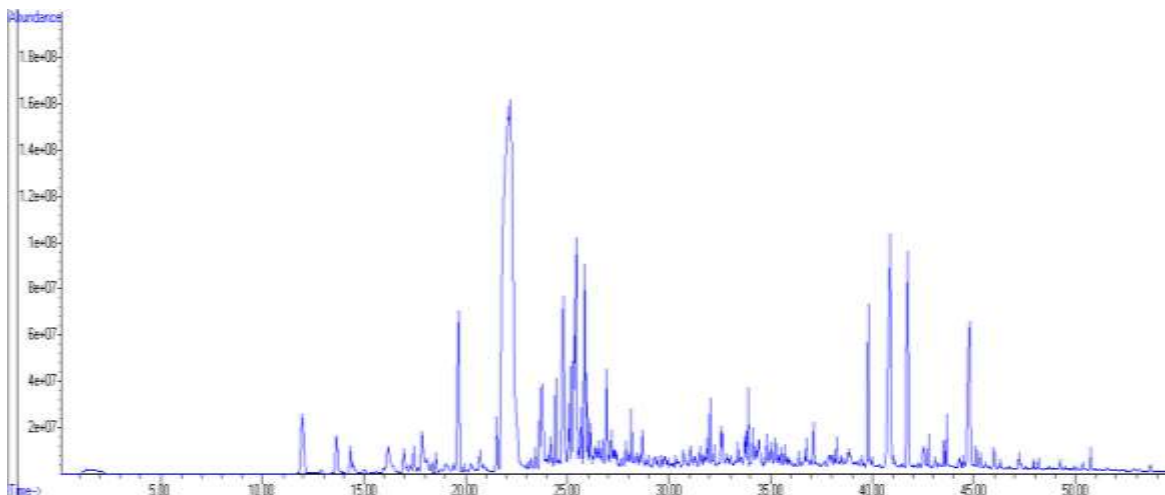


Figura 15 – Gráfico resultado do GC-MS.

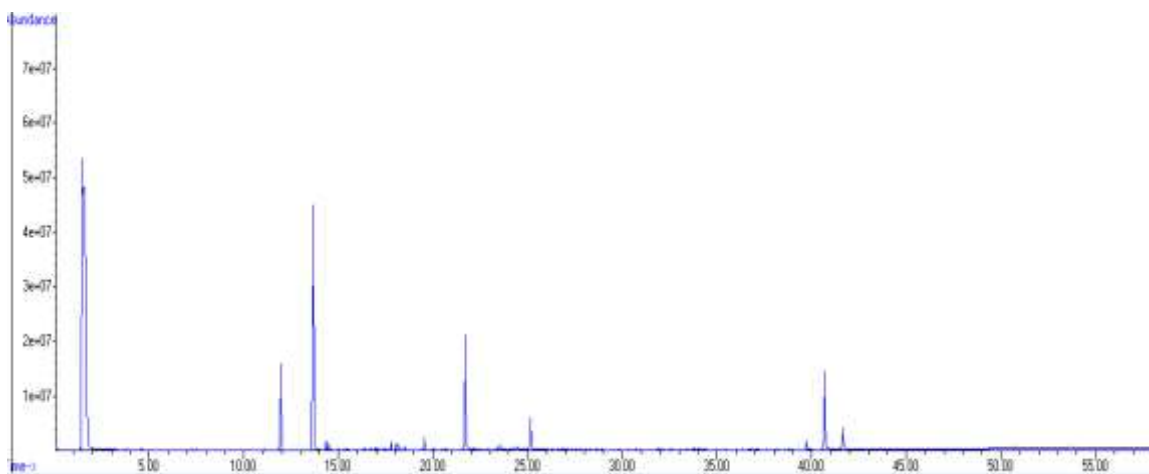


Figura 16 – Gráfico resultado do LC-MS.

Os picos ilustrados pelas figuras 15 e 16 indicam a presença de compostos químicos. Quanto maior o pico, mais compostos presentes, os quais são identificados posteriormente pela biblioteca do espectrômetro de massas (MS).

Através da congruência entre ambos ensaios, pode-se afirmar que o aquecimento da resina poliéster ortoftálica em atmosfera de N_2 corrobora com a liberação de compostos nocivos à natureza e de alto valor comercial agregado, como o Estireno (C_8H_8) e Benzeno (C_6H_6). A presença de óxidos, como o Fenol (C_6H_5OH) e o Ácido Acético (CH_3COOH) no primeiro ensaio revelam possível falha no meio inerte do reator de pirólise, visto que não se observa a presença abundante de compostos com oxigênio na termogravimetria (feito em equipamento vedado e devidamente inerte em N_2).

Pela curva termogravimétrica, observou-se também que a liberação dos principais compostos elencados na Tabela 13 ocorreu no intervalo de temperaturas entre 300 à 400°C, correspondendo, desta forma, à aproximadamente 27% da massa total amostral.

Conclusões

Em suma, os resultados obtidos demonstram a viabilidade do processo para a reciclagem dos compósitos feitos a partir de fibra de vidro e resina poliéster o qual seja financeiramente e ambientalmente exequível. Já se obteve o produto principal - fibra isenta de matriz - e os subprodutos demonstram grande potencial para reaproveitamento energético ou industrial, visto que compostos como Estireno (C₈H₈) e Benzeno (C₆H₆) possuem alto valor comercial e grande potencial combustível.

O primeiro pode ser usado para a fabricação de plásticos, polímeros e até cosméticos. Já o Benzeno também apresenta vasta gama de aplicação, como no processo de refinamento de combustíveis e óleos lubrificantes, bem como na fabricação de plásticos e polímeros. Portanto, ambos elementos resultantes podem ser reintroduzidos nos processos de fabricação de novos compósitos, de forma a reduzir custos de produção e poupar danos ambientais.

Referências Bibliográficas

Fejfar, J. L.; Moraes, K. W.; Barros, V. A. A.; Carpinitti, F. T.; Trellese, A. G. (2016) Obtenção de Bio-Óleo por Pirólise da Microalga *Desmodesmus Sp* Utilizada na Degradação Do Bisfenol-A.

Hilts, J. A. (2015) Analytical pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry (py-GC/MS) of poly(ether urethane)s, poly(ether urea)s and poly(ether urethane-urea)s.

Onwudili, A. J.; Miskolczi, N.; Nagy, T; Lipo G. (2015) Recovery of glass fibre and carbon fibres from reinforced thermosets by batch pyrolysis and investigation of fibre re-using as reinforcement in LDPE matrix.

Risson, Patrícia; Carvalho, G. A.; Vieira, S. L.; Zeni, Maria; Zattera, Ademir (1998) Reaproveitamento de Resíduos Laminados de Fibra de Vidro na Confecção de Placas Reforçadas de Resina Poliéster, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, páginas 89 a 92.

Rossato, F.; B.,Ivo, V.,S. (2016) Reciclagem química de polímeros reforçados com fibra de vidro (PRFV) por meio de pirólise assistida por micro-ondas. Trabalho de Iniciação Científica – Instituto Mauá de Tecnologia.

Vieira, W. Z.; Lebrão, G. W. (2018) Caracterização Dos Subprodutos da Reciclagem de Resina Poliéster com Fibra de Vidro. Trabalho de Iniciação Científica – Instituto Mauá de Tecnologia.