

## CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS SUBPRODUTOS DA RECICLAGEM DE RESINA POLIÉSTER COM FIBRA DE VIDRO \*

Willian Zam Vieira <sup>1</sup>  
Fernanda Bordini Rossato <sup>1</sup>  
Vitor Souza Ivo <sup>1</sup>  
Débora Henrique Laranja <sup>1</sup>  
Giovanna Pierina Montuori <sup>1</sup>  
Juliana Sonnini Vedovello <sup>1</sup>  
Maria Gabriela Congento Ramos <sup>1</sup>  
Luís Alberto Jermolovicius <sup>2</sup>  
Guilherme Wolf Lebrão <sup>3</sup>

### Resumo

Materiais compósitos tem encontrado cada vez mais aplicações industriais, pela sua relação resistência/peso, seu alto desempenho estrutural e baixo custo 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. É fato conhecido que uma rota para a reciclagem do compósito de resina poliéster ortoftálico reforçada com fibra de vidro pode ser viabilizada por aquecimento em atmosfera inerte. Desta forma foi feito um estudo de Termogravimetria, Termogravimetria Derivada, Análise Térmica Diferencial e Espectro de Massa para determinar os subprodutos proveniente da degradação desse material. O equipamento foi usado para aquecer o material até 450°C sob uma atmosfera de nitrogênio. A resina poliéster após 425°C é totalmente degradada, restando apenas a fibra de vidro que pode ser reaproveitada. Obteve-se entre outras substâncias majoritariamente o estireno, substância com grande valor como material reciclado.

**Palavras-chave:** Reciclagem, Compósitos, Fibra de vidro, poliéster.

### THERMAL CHARACTERIZATION OF POLYESTER RECYCLING BY-PRODUCTS RESIN WITH FIBER GLASS

#### Abstract

Composite materials have increasingly found industrial applications because of their strength/weight ratio, their high structural performance and low cost to be produced. However, with the increase of the production of these materials the disposal in landfills also increases, since its recycling is complex. It is known that a route for the recycling of the glass fiber reinforced orthophthalic polyester resin composite can be made via heating in an inert atmosphere. Thermogravimetry, Derivative Thermogravimetry, Differential Thermal Analysis and Mass Spectrum was carried out to determine the by-products from the degradation of this material. The equipment was used to heat the material to 450 ° C under a nitrogen atmosphere. The polyester resin after 425 ° C is totally degraded, leaving only the glass fiber that can be reused. Among other substances, styrene, a great value component as a recycled material, was obtained.

**Keywords:** Recycling, Composites, Fiberglass, Polyester

<sup>1</sup> Engenharia Química, Iniciação Científica, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Doutor em Engenharia Química, Engenharia Química, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, Brasil.

<sup>3</sup> Doutor em Materiais, Professor, Engenharia Mecânica, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, Brasil

## 1 INTRODUÇÃO

Compósitos, como as resinas poliéster ou epoxi reforçadas com fibra de vidro, 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 (HOLLAWAY,1994). 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 (ALMACO, 2018).

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 termofixa com reforço de fibra de vidro. O polímero frequentemente mais 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) (ALMACO, 2018). Na verdade o que chama-se frequentemente de resina é um copolímero de estireno poliéster com ligações cruzadas gerada pela reação com um peróxido de metiletilcetona (ABMACO,2008). 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 (ABMACO, 2008).

Na verdade estes resíduos não são totalmente inertes, uma Diretriz Europeia 99/31/EC, já não permite mais descartes destes resíduos em aterros, em função da sua composição, (Pickering, 2006). Por conta desse problema foi criado em 2016, no Brasil, 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 Diretriz 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 (ALMACO, 2018).

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 por aquecimento e não sua fusão. Por conta disso os resíduos provenientes de compósitos com matrizes termorrígidas ainda são vistos como não reciclável. Apesar disso os compósitos de matrizes termorrígidas são dos mais encontrados no mercado, sendo as mais comuns as resinas de poliéster, epóxi, fenólicas, poliimidadas e bismaleimidadas (ABMACO, 2008).

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 ou química (ABMACO, 2008).

Segundo Shuaib(2016), os processos térmicos ou químicos possuem uma eficiência maior mas os processos mecânicos exigem menos investimentos e são mais facilmente implantados, apesar de gerarem um produto final de uso com baixo valor agregado. Reciclagem mecânica produz um material que pode ser usado como carga tanto em novos compósitos, em concreto, pisos industriais, blocos para construção civil, etc. Apesar do baixo valor agregado seu valor de mercado é melhor do que o custo de descartar o resíduo em aterros.

Já os processos térmicos com aquecimento por transferência de calor ou micro-ondas conseguem separar as fibras de forma eficiente, se for a baixa temperatura, entre 300 e 400 °C. Processos com maior temperatura, como reciclagem térmica, plasma ou arco voltaico acabam destruindo as fibras. Além da fibra alguns compostos orgânicos podem ser obtidos se o processo não for oxidativo, permitindo agregar maior valor aos subprodutos da reciclagem.

Nos Laboratórios de Microondas do Instituto Mauá de Tecnologia, em um reator com aquecimento por micro-ondas obteve-se a fibra reciclada sem resina conforme Rossato (2016), a resina porém foi queimada em um processo oxidativo e não foi aproveitada a resina.

## 2 DESENVOLVIMENTO: MATERIAIS 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 Universidade de São Paulo, foi realizado o ensaio de um equipamento (STA 449 F1 Jupiter - NETZSCH) para fazer análises térmicas de termogravimetria (TG) termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) e acoplado a ele um analisador de gases (QMS 403 D Aelos – NETZSCH).

Esse equipamento consiste em, basicamente em 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<sup>-1</sup>)
- Atmosfera (nitrogênio)

Inicialmente foi necessário calibrar o STA para a taxa de aquecimento de 3°C.min<sup>-1</sup>, utilizando nitrogênio como gás inerte, para não haver oxidação. Essa calibração é feita a partir de elementos padrões já conhecidos, sendo necessário rodar um teste para cada um deles. Em cada destas 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 para 115°C, depois aquecida e resfriada nas mesmas condições mais duas vezes, para obtenção de três medidas e realizar a calibração. Os elementos utilizados foram:

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

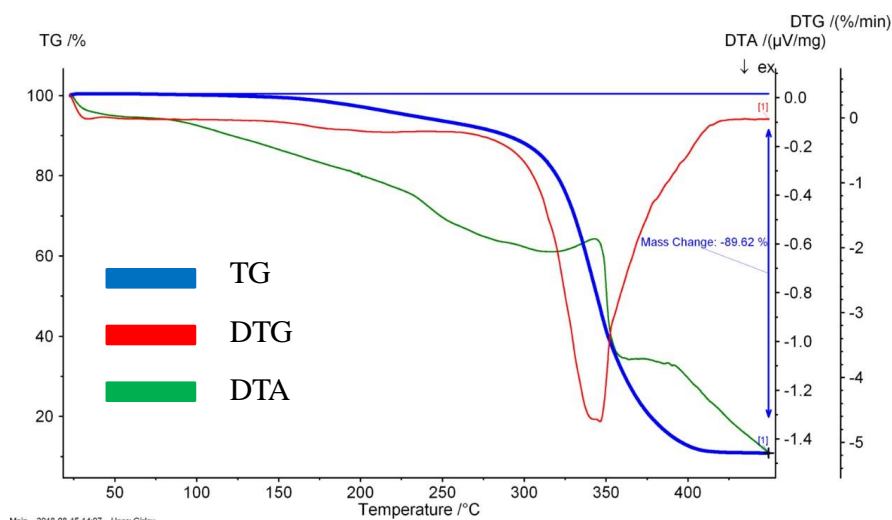
Após realizar as correções e calibrações os ensaios foram realizados.

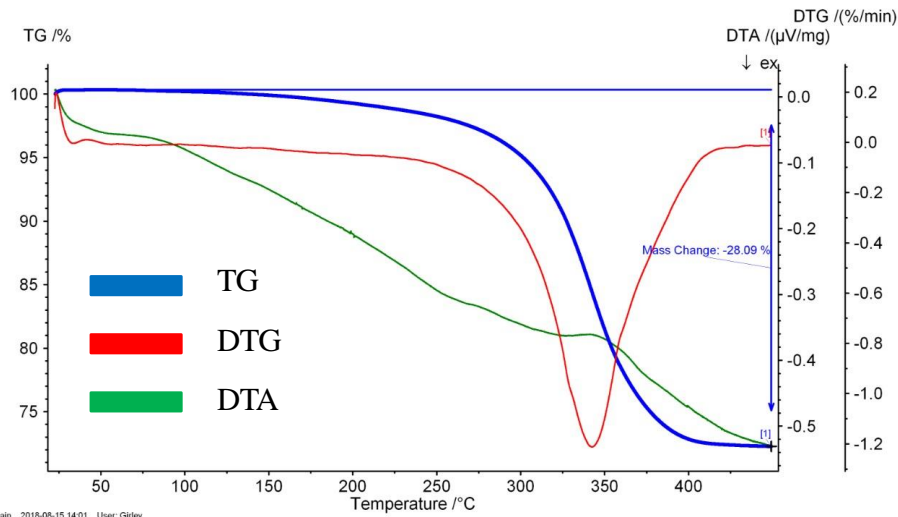
A partir do trabalho de Laranja, (2017) utilizando o mesmo compósito, tendo uma indicação do que pode ser gerado após a degradação do poliéster, como: estireno, acetileno, glicol, trietilenoglicol, hidreto de arsênio, benzeno e tolueno. O QMS foi programado para fazer uma varredura das moléculas de massa molar entre 1 e 160. Três amostras foram utilizadas nos ensaios: 1) Resina poliéster ortoftálica pura marca Resinfiber, catalisada com Metiletilcentona sem proteção UV ou aceleradores. 2) Compósito de resina poliéster ortoftálica marca Resinfiber, catalisada com Metiletilcentona, reforçada com fibra de vidro, tipo manta com gramatura 200g/m<sup>2</sup>, que foi preparada em laboratório, por laminação manual. 3) Material comercial (Telha da marca Fiberlit), que aparentemente contém mais substâncias além do compósito, como pigmentos e cargas.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

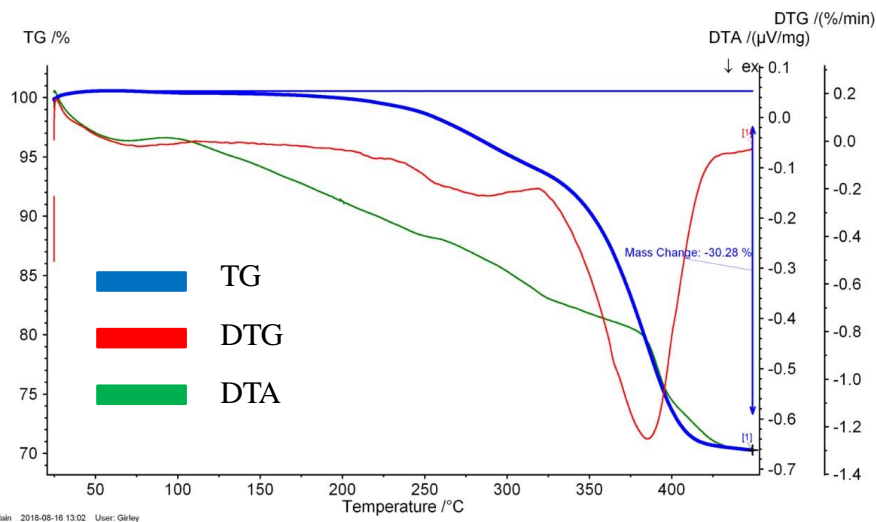
Os resultados das análises térmicas feitos pelo TGA encontram-se nas Fig. de 1 a 3. A partir das curvas de TG (Azul) e é possível encontrar a temperatura onde a taxa da perda de massa é máxima. Pode-se dizer da eficiência dos processos térmicos de reciclagem, de compósitos termofixos, pois toda massa orgânica é retirada, quase que simultaneamente só restando o resíduo inorgânico, com maior ponto de fusão. Do material que sai da amostra é possível separar em uma fase gasosa e uma líquida, por condensação.

Nas curvas de DTG (vermelho) é possível observar uma transição de segunda ordem à 250 °C atribuído a perda de água ou eventual evaporação de anidrido ftálico, mas o evento principal ocorre em torno 400 °C, um transição de primeira ordem relativo à degradação da resina poliéster e do estireno (Tibiletti,2012). Na resina pura esta temperatura é mais baixa Fig. 1, 350 °C, mas no produto comercial, onde há adição de outras substâncias além da resina e fibra, chega próximo aos 400 °C, Fig. 3. Essa pequena variação pode ser explicada pelo fato de que o material comercial é modificado, para baratear a sua produção são adicionados outros substâncias como óxidos, causando essa pequena diferença, porém sempre segue um comportamento, similar uma vez que em todos os casos há degradação de resina. Quando a temperatura chega a aproximadamente 425°C toda a resina é liberada da amostra em substâncias com ponto de degradação mais baixo, restando apenas os resíduos como sílicato, da fibra de vidro que se degrada à 800 °C.





**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 Fiberlit de resina poliéster reforçado com fibra de vidro a taxa de  $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

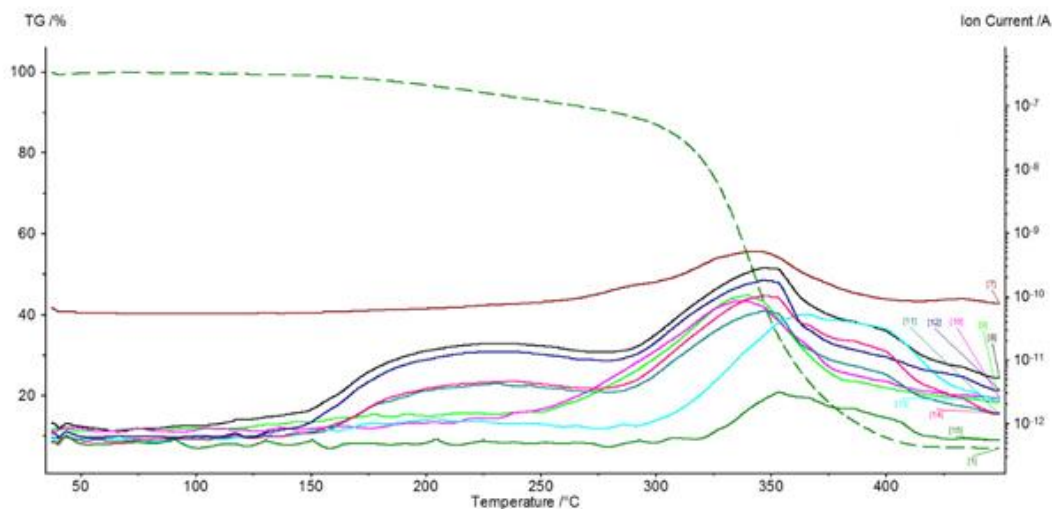
A partir das curvas de TG (azul) obteve-se a porcentagem da perda de massa durante o ensaio, mostrado a seguir na Tabela 1.

**Tabela 1** – Perda de massa durante a queima até  $450^{\circ}\text{C}$  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  $450^{\circ}\text{C}$ ,

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, apresentado na Figura 4.



**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 contínua, a linha tracejada representa a curva de termogravimetria. 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.

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

Comparando as massas molares desses compostos com a Figura 4 pode-se 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 se pode 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, pode-se conjecturar que em determinadas condições adequadas, se pode obter as substâncias originais utilizadas na preparação do poliéster, uma despolimerização.

#### 4. CONCLUSÃO

A partir das análises térmicas dos procedimentos realizados pode-se concluir, que a resina é totalmente degradada quando chega-se a uma temperatura entre 250 e 425°C, sendo que a 350°C é quando ocorre a maior perda de massa. Portanto a maior liberação de subprodutos, neste instante varias substancias orgânicas são obtidas.

Na degradação do compósito o subproduto que aparece com maior presensa é o estireno. Isto levanta a hipótese da possibilidade de uma despolimerização, uma vez que o estireno é usado na preparação da resina poliéster.

Neste experimento outras substancias químicas apareceram, abrindo a possibilidade de obtenção de outros subprodutos que justifiquem economicamente a reciclagem.

#### Agradecimentos

Instituto Mauá de Tecnologia

Larex - Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração USP

#### REFERÊNCIAS

1. ABMACO. 2008. Compósitos 1 - Materiais, Processos, Aplicações, Desempenhos e Tendências. 1. s.l. : ABMACO, 2008.
2. ALMACO. 2018. ALMACO. Associação Latino Americana de Materiais Compósitos. [Online] 2017. [Citado em: 25 de outubro de 2018.] <http://almaco.org.br/programa-almaco-de-logistica-reversa/>.
3. 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.
4. Kitson, Fulton, Larsen, Barbara e Owen, McEwen. 1996. Gas Chromatography and Mass Spectrometry. s.l. : Academic Press, 1996.
5. 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.
6. 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.
7. Pickering, Stephen J.; 2006, Recycling technologies for thermoset composite material – current status. Composites: Part A 37 (2006) 1206 – 1215.
8. Shuaib, Norshah Aizat; Mativenga, Paul Tarisai; 2016, Effect of process parameters on mechanical recycling of glass fiber thermoset composites. 23rd CIRP Conference of Life Cycle Engineering, Procedia CIRP 48 (2016) 134-139.

9. Tibiletti, Lucie; Ferry, Laurent; Longuet, Claire; Mas, André; Robin, Jean-Jacques; Lopez-Cuesta, José-Marie. (2012) Thermal degradation and fire behavior of thermoset resins modified with phosphorus containing styrene. *Polymer Degradation and Stability* 97 (2012) 2602-2610.