



AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DO POLIÉSTER ORTOFTÁLICO VISANDO A RECICLAGEM

**Julia G. Veronese¹, Ana C. Ferreira², Susana M. G. Lebrão³, Viviane T. de Moraes^{3*} e
Guilherme W. Lebrão³**

1 – Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia.

2- General Motors

3 - Departamento de Engenharia Mecânica, Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia.

São Caetano do Sul, SP, Praça Mauá, 1, CEP 09580-900

Autor viviane.moraes@maua.br

RESUMO

A resina poliéster ortoftálico é geralmente usada na fabricação de compósitos a base de fibra de vidro em aplicações diversas no campo da engenharia, como por exemplo nas carrocerias de caminhões e automóveis e nas pás de turbina eólica. As rebarbas destas aplicações resultam em resíduos, pois a resina poliéster ortoftálica é um termofixo, que em geral não é reciclável pelos processos físicos de separação de materiais e reprocessamento térmico, como ocorre com os termoplásticos. Além disso a resina se encontra impregnada de fibra de vidro, o que dificulta ainda mais os processos de reciclagem. Para viabilizar tecnicamente os processos de reciclagem foi necessário estudar o comportamento térmico da resina através de análise de DSC (calorimetria exploratória diferencial) e TGA (termogravimetria) das amostras de: resina poliéster; resina poliéster com fibra produzida em laboratório; resina com fibra oriunda de processos de pultrusão de fabricação industrial. Os resultados obtidos mostraram variação na perda de massa, no desempenho térmico e a presença de estabilizantes influenciam nos processos de despolimerização, processo este indicado para a reciclagem química da resina poliéster. Os resultados obtidos após a análise TGA demonstram que a maior perda de massa dos materiais testados ocorreu na mesma faixa de temperatura, entre 200-650°C, sendo que a temperatura de degradação para poliéster puro, poliéster com fibra produzida em laboratório, poliéster com fibra oriunda de processos de pultrusão de fabricação industrial, são respectivamente 362; 350 e 348°C. A análise de DSC demonstrou que todas as amostras apresentaram transição vítrea similares.

Palavras-chave: poliéster, reciclagem, propriedades térmicas.

INTRODUÇÃO

Materiais compósitos, principalmente aqueles que são reforçados com fibras, passaram a ter muitas aplicações na engenharia por terem alta durabilidade, resistência mecânica e menor peso, sendo largamente utilizados nas indústrias automobilística (30%), aeroespacial (20%) e outras indústrias de bens duráveis^(1,2). Dentre eles, destacam-se os polímeros reforçados com fibra de vidro (GFRP – Glass Fiber Reinforced Polimers). A Alemanha é o país que mais utiliza esses materiais, seguido da Itália e da França. Os três países representam mais de 60% do total de uso pois as principais indústrias automobilísticas e aeroespacial se encontram nesses países⁽¹⁾.

Com a ampla utilização dos materiais reforçados com fibras, os materiais compósitos são perdidos na forma de resíduos terminando em aterros sanitários⁽³⁾, por serem classificados como classe II B –pela norma ABNT NBR 10.004. Sendo assim torna-se indispensável o estudo para a reciclagem dos GFRP's.

Nesse sentido, polímeros termofixos como o poliéster ortoftálico insaturado são materiais que, devido a presença de ligações cruzadas (“Cross-link”), não se amolecem quando aquecidos, eles se degradam termicamente, portanto não podem ser reciclados por rotas convencionais de reaquecimento ⁽⁴⁾ já que a energia de ligação cruzada está na mesma faixa de grandeza das energias das ligações intramoleculares. Nos termoplásticos como o Politereftalato de Etileno (PET), também um poliéster, possui ligações de forças fracas intermoleculares que são quebradas pelo aquecimento, por isso termoplásticos podem ser reciclados com aquecimento e consequente fusão.

Desta forma empregam-se diversas estratégias para reciclagem desse polímero termofixo, como reciclagem mecânica, química e térmica. A reciclagem mecânica consiste na moagem e extrusão do material com uso de máquinas, podendo o material reciclado ser utilizado para um novo propósito. O processo de reciclagem química envolve o ataque químico ao polímero com solvente ocorrendo a despolimerização, porém os produtos dessa reciclagem podem ser tóxicos para o meio ambiente. A reciclagem térmica é possível ser feita através da gaseificação, combustão ou pirólise do material, fazendo com que sejam despolimerizados, no entanto a qualidade da fibra pode diminuir por ser degradada ^(1,5).

Para a reciclagem térmica é necessário que ocorra a despolimerização, e diante disso é necessário ter conhecimento de algumas características do material como temperatura de degradação, a temperatura de transição vítrea e quantidade de energia gasta para mudança de estado. Diversas análises térmicas são usadas para avaliar estas propriedades, como feito por Luna et al. (2015) ⁽⁶⁾, a análise dinâmica mecânica (DMTA) que pode relacionar parâmetros moleculares e propriedades mecânicas dos polímeros, e ensaio de temperatura de deflexão térmica (HDT) que pode se determinar a temperatura máxima de trabalho para um dado polímero. Já, dos Santos et al. (2009) ⁽⁷⁾, utilizaram o ensaio de tempo de oxidação induzida (OIT) que se determina a estabilidade oxidativa de polímero. Além disso, a análise termogravimétrica (TGA) permite obter a temperatura de degradação de um polímero, a porcentagem de perda de massa e a porcentagem de carga inorgânica, já a com a análise térmica diferencial (DSC), obtém-se a temperatura de transição vítrea e quantidade de energia gasta para mudança de estado. Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo descobrir propriedades do material polimérico, poliéster ortoftálico, por análise de TGA e DSC, com diferentes composições a fim de comparar seus comportamentos e obter uma reciclagem eficiente deste material.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram resina de poliéster ortoftálico de baixa massa molar em solução de estireno, com adição peróxido metil etil cetona que é o iniciador da cura da resina, formando as ligações cruzadas. As amostras preparadas foram de resina de poliéster ortoftálico pura (RP), resina de poliéster ortoftálico com adição de 10 % em massa de fibra de vidro moída da Marca Fibertex, AR M-282/06mm (R+10FV) e refugo industrial obtido de material pultrudado, com resina poliéster preparada com cargas e fibra de vidro (RI+FV), sem origem definida.

O equipamento utilizado para investigação das transições térmicas de degradação dos materiais foi o TGA 4000 do fabricante Perkin Elmer. Sendo que o método utilizado foi o ASTM E1131-08 – Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. Sendo que o aquecimento foi realizado em duas faixas diferentes, de 30°C a 200°C; 200°C a 650°C e de 650°C a 900°C, com taxa de aquecimento de 20°C.min-1. A primeira faixa de temperatura foi

realizada com fluxo de gás inerte, nitrogênio, e o segundo ciclo de aquecimento com ar sintético. Para esta análise utilizou-se massa de cada tipo de amostra (RP; R+10FV e RI+FV) entre 15 mg e 18 mg de amostras.

Enquanto, que o DSC 8000 do fabricante Perkin Elmer foi utilizado para verificar a transição vítrea dos materiais. Sendo que o método utilizado foi ISO 11357-3 Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization e ISO 11357-2 Determination of glass transition temperature and glass transition step height.

Todas as amostras (RP; R+10FV e RI+FV) foram prensadas em cadinho de alumínio, com massa entre 6,6 mg a 8,6 mg.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do ensaio de TGA foi apresentado na Tabela 1 onde mostra a temperatura de degradação, porcentagem de perda de massa e de carga inorgânica das amostras de poliéster puro (RP), poliéster reforçado com fibra de vidro (R+10FV) e poliéster refugo (RI+FV).

Tabela 1. Temperatura de degradação, perda de massa e porcentagem de carga das amostras.

Amostra	T. de degradação (°C)	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)	Carga (%)
		30 – 200°C	200 – 650°C	650 – 900°C	
RP	362	7,9	89,0	3,7	0,0
R+10FV	350	7,1	77,2	5,4	10,3
RI+FV	348	1,5	31	8,7	58,8

A perda de massa corresponde da faixa de temperatura até 200°C representa a massa dos compostos voláteis, já a variação de temperatura até 650°C faz referencia a degradação térmica da resina poliéster, na próxima variação de temperatura, até 900°C foi adicionado ar sintético para promover a calcinação e não a pirólise do residual de material orgânico. Assim o resíduo não calcinado após 900°C representa a massa de fibra de vidro das amostras avaliadas.

Na amostra preparada de resina pura não foi adicionada fibra de vidro e, portanto, a massa residual foi igual a zero, já a preparação em laboratório da resina com 10% de fibra moída teve resultado de % de carga equivalente. Assim pode-se concluir que a amostra com resíduo indústria (RI+FV) possui cerca de 60% de cargas, que podem ser fibra de vidro, carbonato e talco.

Os resultados da análise de TGA referente a degradação térmica foi realizado o DSC a fim de identificar a entalpia e a temperatura de transição vítrea das amostras.

O resultado da análise de DSC foi apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Determinação da temperatura de transição vítrea e da entalpia das amostras, realizadas por DSC.

Amostra	T _g (°C)	Entalpia (J/g)
RP	73,94 +/- 2,53	2,64 +/- 0,57
R+10FV	70,07 +/- 2,44	2,19 +/- 0,63
RI+FV	73,61 +/- 2,02	0,25 +/- 0,07

As amostras RP e R+10FV foram preparadas com a mesma resina poliéster de cadeia cruzada e, portanto, apresentam a mesma faixa de entalpia, assim como a temperatura de transição vítrea. Contudo na amostra de resíduo industrial (RI+FV) observa-se a mesma faixa de

temperatura de transição vítrea que a apresentada na resina de cadeia cruzada, amorfa e termofixo, porém a entalpia reduzida para a amostra RI+FV com relação as demais amostras apontam para um polímero linear, termoplástico ^(8, 9 e 10).

Após a avaliação do comportamento térmico sobre a degradação da resina poliéster pode avaliar a possibilidade de reaproveitamento das fibras, num processo preliminar de reciclagem de compósitos. Já a resina poliéster poderá ser reciclada por processos químicos ou energéticos.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, é possível concluir com o teste térmico TGA que as temperaturas de degradação de todas as amostras estão entre 300 e 400°C.

As amostras de poliéster com fibra (R+10FV) e poliéster puro (RP) apresentam perfis de degradação similares.

O poliéster refugo (RI) apresentou em temperaturas mais baixas uma perda de massa menor.

Ademais, para o teste térmico de DSC, pode-se observar que as amostras apresentaram transição vítrea similares, mas diferem na quantidade de energia para mudança de estado.

A presença de diferentes cargas no poliéster sendo elas inertes conclui-se que a presença destas não interfere na degradação.

REFERÊNCIAS

1. Yang, Y ; BOOM, R, IRION, B, HEERDEN, DJ, KUIPER, P, WIT, H. Recycling of composite materials. Chemical Engineering and Processing : Process intensification., v.51, p. 53-68, 2012.
2. SHAUIB, N.A , MATIVENGA, P.T. Energy demand in mechanical recycling of glass fibre reinforced thermoset plastic composites. Journal of Cleaner Production. V. 120, P. 198-206, 2016.
3. SOKOLI, H. ; SIMONSEN, M. E. ; NIELSEN, R.P. ; ARTURI, K.R., SOGAARD, E.G.. Conversion of the matrix in glass fiber reinforced composites into a high heating value oil and other valuable feedstocks. Fuel Processing Technology. V. 149, P. 29-39, 2016.
4. SENOPHIYAH, M. J.; LOGANATH, R.; SHAMEER, P.M.. Deterioration of cross linked polymers of thermoset plastics of e-waste as a side part of bioleaching process. Engineering. V. 6, P. 3185-3191, 2018.
5. LACERDA, L.M.; NUNES, A.O.; PAIVA, J. M.F.; MORIS, V.A.S.. Avaliação dos impactos ambientais de um processo industrial utilizando como matéria prima policarbonatos virgem e reciclado. Eng Sanit Ambient. V. 24, P. 1103-1113, 2019.
6. LUNA, C.B.B.; SILVA, D.F., ARAÚJO, E.M., MELO, T.J.A.; OLIVEIRA, A.D.. Estudo do comportamento mecânico, termomecânico e morfológico de misturas de poliestireno/composto de borracha reciclada (SBR). Revista Matéria. V. 20, P. 322-334, 2015.
7. SANTOS, R.E., NASCENTE, P.A.P.. Utilização do ensaio de oot como alternativa ao oit para compostos com baixa estabilidade termo-oxidativa. In: 10o CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Fox do Iguaçu, PR, 2009. Anais. Paraná, 2009, p. 13-17.
8. THÜRMER, M.B.; POLETTO, P., MARCOLIN, P.; FERREIRA, D.G.; ZENI, M. Preparação e caracterização de membranas assimétricas de poli (fluoreto de vinilodeno) suportadas em poliéster - I: efeito do tratamento térmico nas propriedades das membranas. Polímeros. V. 20, P. 170-174, 2010.
9. SOARES, R.R.; VIEIRA, C.A.B.; FREIRE, E.; AMICO, S.C.; ZATTERA, A.J. Influência do tipo de fibra nas propriedades de compósitos processados por moldagem por transferência de resina. Polímeros. In: 9º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Capina Grande, PB, 2007. Anais. Paraíba, 2007, p. 1-10.
10. SOARES, B. G.; MIGUEZ, E.; GARCIA, F. G.. Caracterização do sistema éter diglicidílico do bisfeno A/Poliaminas alifáticas. Polímeros: Ciência e Tecnologia. V. 15, p. 261-267, 2005.

THERMAL PROPERTIES ASSESSMENT OF ORTHOPHTHAL POLYESTER AIMING FOR RECYCLING

ABSTRACT

Orthophthalic polyester resin is generally used in the manufacture of fiberglass-based composites in diverse applications in the field of engineering, such as in truck and automobile bodies and in wind turbine blades. The burrs from these applications result in waste, as the orthophthalic polyester resin is a thermoset, which is generally not recyclable by the physical processes of material separation and thermal reprocessing, as occurs with thermoplastics. In addition, the resin is impregnated with fiberglass, which makes recycling processes even more difficult. To make the recycling processes technically viable, it was necessary to study the thermal behavior of the resin through DSC (differential scanning calorimetry) and TGA (thermogravimetry) analysis of samples of: polyester resin; polyester resin with fiber produced in the laboratory; resin with fiber from industrial manufacturing pultrusion processes. The results obtained showed variation in mass loss, in thermal performance and the presence of stabilizers influence the depolymerization processes, a process indicated for the chemical recycling of polyester resin. The results obtained after the TGA analysis demonstrate that the greatest mass loss of the materials tested occurred in the same temperature range, between 200-650°C, and the degradation temperature for pure polyester, polyester with fiber produced in the laboratory, polyester with fiber from industrial manufacturing pultrusion processes, are respectively 362; 350 and 348°C. DSC analysis showed that all samples showed similar glass transition.

Keywords: *polyester, recycling, thermal properties.*