

**CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE PERFIS DE POLÍMEROS REFORÇADO  
COM FIBRA DE VIDRO PULTRUDADOS ORIUNDOS DAS PRÁTICAS DE  
MANUTENÇÃO INDUSTRIAL COM OBJETIVO DE REAPROVEITAMENTO PARA  
OBTENÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICOS PERTENCENTE AO SISTEMA  
SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO**

H. D. Júnior<sup>1\*</sup>; C. T. Kniess<sup>2</sup>; V. P. Della<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>PROPEMM – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Instituto Federal de Ciência, Educação e Tecnologia do Esp. Santo -IFES

<sup>2</sup>Universidade Nove de Julho - UNINOVE

\* Rua: Agenor Amaro dos Santos, nº 271 Ap. 401 Ed. Praia de Meaipe, Bairro: Jardim Camburi, Vitória-ES , CEP: 29090-010 (honoriodelatorre@hotmail.com)

## RESUMO

*Considerando que o desenvolvimento tecnológico provoca agressões ao meio ambiente através do descarte de resíduos, buscou-se, neste estudo, investigar a possibilidade de reaproveitamento do resíduo de compósito polimérico reforçado com fibra de vidro, descartado do setor industrial, como matéria-prima alternativa na obtenção de materiais vitrocerâmicos. Para tanto foi efetuada a caracterização do resíduo através de análises de fluorescência de raios X, difração de raios X, análise térmica diferencial e termogravimétrica e percentual de resina e filamento. A fluorescência de raios X revelou que o resíduo é composto por SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO nas proporções de 51,52%, 19,69% e 20,42%, respectivamente, e que se encontram no estado amorfo como mostrou a difração de raios X. Pode-se com este estudo concluir que o resíduo em questão apresenta características propícias para a utilização na obtenção de materiais vitrocerâmicos do sistema SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO.*

*Palavras chave: Vitrocerâmico, Polímero Reforçado com Fibra de Vidro, Reaproveitamento.*

## INTRODUÇÃO

Hoje em dia as indústrias não conseguem sobreviver sem um manejo adequado dos resíduos industriais, o que levou a este quadro foram a grande geração de resíduos industriais, o esgotamento das reservas naturais e a criação das leis ambientais.

Existe uma diferença conceitual entre Reutilizar, Reciclar e Reaproveitar. A reutilização esta relacionada com a utilização do resíduo mais de uma vez, independentemente do produto ser utilizado novamente na mesma função ou não. Reciclar significa voltar ao ciclo produtivo, e reaproveitar significa utilizar o material como fonte de matéria prima para produção de outro produto totalmente diferente daquele que o originou. Desta forma estamos agregando valor a materiais que seriam descartados, ou seja, materiais que não teriam valor nenhum e que com a prática do reaproveitamento ressurgem para serem utilizados em outra forma.

Uma questão importante refere-se à complexidade da reciclagem do resíduo de PRFV, outra esta relacionada com a infusibilidade da resina utilizada como matriz, ou seja, o PRFV não pode ser derretido novamente como a maioria dos plásticos. O PRFV suporta alta temperatura, porém sofre carbonização, sem entrar em fusão, quando aquecidos exageradamente <sup>(1)</sup>.

A indústria de compósitos no Brasil gera cerca de 13 mil toneladas de resíduos por ano, onde a maioria desses resíduos tem como destino os aterros industriais <sup>(2)</sup>.

Em nossa região a geração de resíduo de Polímero Reforçado com Fibra de Vidro é muito grande, podemos dar como exemplo os relatórios anuais fornecidos pela empresa Vale do Rio Doce que mostram uma totalização de 62.210 kg de resíduos gerados. Em função dos números apresentados, este material (Resíduo de Fibra de Vidro) merece receber uma atenção especial com relação à sua destinação, para isso devemos desenvolver pesquisas para que os resíduos gerados deste sejam reaproveitados a nosso favor. Vários estudos estão sendo feitos para reciclagem, reuso e reaproveitamento dos resíduos de materiais compósitos, podemos dar como exemplo a inserção deste, na forma de pó, no processo de fabricação de telhas, lajotas e blocos de concreto.

A indústria vidreira faz um esforço grande para conhecer quais as condições mais favoráveis para a estabilidade dos vidros com respeito à sua cristalização, os conhecimentos adquiridos neste processo foram utilizados na cristalização controlada

dos materiais vítreos, surgindo assim uma nova gama de materiais denominados vitrocerâmicos <sup>(3)</sup>. O presente trabalho tem como intuito fazer o reaproveitamento do resíduo de PRFV oriundos das práticas de manutenção dos perfis fabricados pelo processo de pultrusão na produção de materiais vitrocerâmicos.

Existem vários sistemas vitrocerâmicos, cada um com suas respectivas características e propriedades, neste trabalho buscamos produzir um material vitrocerâmico baseado no sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  (SAC) tendo em vista que as fases derivadas do sistema SAC, em geral, apresentam como propriedades uma boa resistência mecânica, resistência ao ataque químico e uma excelente resistência à abrasão <sup>(4)</sup>.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O resíduo estudado é oriundo dos descartes dos processos de manutenção das usinas da Companhia Vale do Rio Doce-Vitoria/ES. O mesmo fez parte de estruturas pré - moldadas para fabricação de para-corpos, pisos e andaimes.

A determinação da relação entre a quantidade de resina e filamento de fibra de vidro foi realizada utilizando a metodologia descrita pela norma ASTM D 3171 de 2009. A temperatura utilizada foi a máxima estipulada pela norma que é de  $565 \pm 30^\circ \text{C}$  e o tempo foi de 4 horas tendo em vista que a norma prevê um tempo máximo de 6 horas.

Para determinar a percentagem de fibra foram feitos quatro ensaios segundo a norma ASTM D3171 de 2009, visando a eliminação total da resina e outros elementos que não a fibra de vidro, as amostras consistiam de pedaços do PRFV, totalizando uma massa de aproximadamente 18g em cada ensaio.

Os filamentos de vidro utilizados como reforços são na maioria do tipo “E”, os quais apresentam como composição química básica  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  com percentuais entre 52 a 56%, 12 a 16% e 15 a 25%, respectivamente <sup>(5)</sup>.

Com intuito de descobrir qual o tipo de resina utilizada no resíduo foi necessário a realização do teste por chama. O teste de chama baseia-se no fato de que quando fornecemos energia a um material (estaremos fornecendo calor), elétrons da última camada absorvem esta energia mudando o seu estado energético e assim passando para um nível de energia mais elevado. Com o retorno desses elétrons para suas camadas fundamentais os mesmos liberam a energia absorvida no aquecimento em forma de radiação. A liberação de radiação está dentro de um

comprimento de onda característico de cada elemento químico e este comprimento pode ser captado pelo olho humano e é identificado na forma de cores.

No experimento colocamos uma amostra de resina poliéster padrão em uma colher que foi aquecida até chegar ao ponto de combustão e neste ponto foi observado a cor, formato e odor característico. Posteriormente realizamos o mesmo procedimento com o resíduo.

Para determinarmos a composição química do filamento a amostra foi submetida a uma análise de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX).

A técnica de difração de raios-X (DRX) foi realizada somente no filamento tendo como objetivo a determinação da composição mineralógica do mesmo. Para tanto utilizou-se um difratômetro Bruker, modelo D2 Phaser, com radiação cobre  $K\alpha$ , potência de 300 W e corrente de 10mA. As análises foram realizadas em amostras na forma de pó no intervalo de medida em  $2\theta$  entre 10 e 100°.

Para determinação das temperaturas de transição vítreas, e fusão do resíduo, utilizou-se a técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV) em um aparelho da marca NETZSCH STA modelo 449F3.

A morfologia do resíduo “in natura” bem como do Filamento foi analisada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para tanto utilizou-se um microscópio JEOL, modelo JSM 6610 LV.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os valores dos teores de fibra/resina obtidos das amostras de resíduo oriundo de estruturas fabricadas em Polímero Reforçado com Fibra de Vidro (PRFV).

Tabela 1- Percentuais em massa de resina e filamento nos resíduos de PRFV na Amostra

<b>Ensaio</b>	<b>Amostra (g)</b>	<b>Filamento (g)</b>	<b>Resina (g)</b>	<b>Filamento (% em massa)</b>	<b>Resina (% em massa)</b>
1	18.07	11.10	6,97	61.43	38,57
2	18.16	11.24	6,92	61.89	38,11
3	18.01	11.03	6,98	61.24	38,76
4	18.09	11.12	6,97	61.47	38,53

A Figura 1 mostra o resultado do ensaio por chama. Nela podemos verificar que as chamas da queima do resíduo possuem a mesma coloração, formato, e odor

característico da resina poliéster, sendo assim, podemos concluir que estamos trabalhando com a resina poliéster.

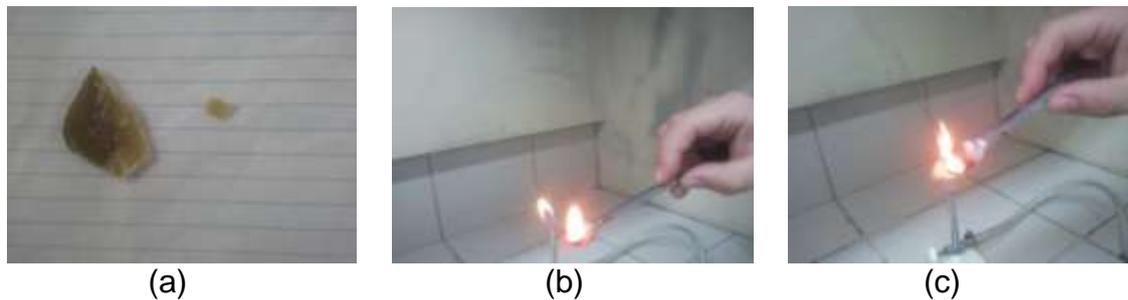


Figura 1 – Ensaio por chama: (a) resina poliéster Padrão (a); (b) chama produzida da resina poliéster padrão; (c) chama produzida do resíduo.

A Tabela 2 apresenta o resultado obtido por FRX para o filamento do compósito. Esta análise foi realizada somente no filamento, pois a resina se comportava como contaminante mascarando o resultado.

Tabela 2 - Composição química, por FRX do filamento contido no resíduo.

ÓXIDOS	% EM MASSA	ÓXIDOS	% EM MASSA
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,69	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-----
CaO	20,42	Li <sub>2</sub> O	-----
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,43	BaO	0,22
K <sub>2</sub> O	0,31	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08
MgO	0,36	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,1
MnO	<0,05	PbO	<0,1
Na <sub>2</sub> O	0,53	SrO	0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13	ZnO	<0,1
SiO <sub>2</sub>	51,52	ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	<0,1
TiO <sub>2</sub>	0,44	Perda Fogo	0,57

Analisando os resultados fornecidos pela tabela 2 conclui-se que o filamento em questão pertence à categoria “E”. A importância deste resultado está basicamente na determinação dos teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO e SiO<sub>2</sub> que somados apresentam 91,63% da massa total do resíduo.

De acordo com a literatura o sistema SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - X são os mais indicados para formulação de vitrocerâmicos. Para definirmos o sistema vitrocerâmico utilizaremos os elementos majoritário encontrados na análise química, que em nosso caso são, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO (SAC). Fica definido assim que o sistema vitrocerâmico será o SAC, com isto e com auxílio do diagrama ternário do sistema SAC, concluímos que a fase cristalina que irá se formar será a Anortita (CaO . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 2SiO<sub>2</sub>).

o sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  (SAC) é o mais utilizado como base para obtenção de vitrocerâmicos <sup>(6)</sup>.

Tabela 3 - Exemplos de materiais vitrocerâmicos baseados no sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ , adaptado <sup>(7)</sup>.

Composição (%em massa)	1	2	3	4
$\text{SiO}_2$	27,56	46,85	54,3	71,1
$\text{Al}_2\text{O}_3$	35,1	13,27	17,7	12,5
CaO	19,28	21,85	17,8	5,3
$\text{TiO}_2$	18,0	18,0	11,1	11,1
TT, °C(h)	750(5h),950(1)	750(5h),950(1)	1200 (1)	1600(16)
Fases Cristalinas	Anortita, Sfeno, Wolastonita	Anortita, Sfeno	Anortita, sfeno, cristobalita	Anortita, Rutilo, Cristobalita
TT = Temperatura de tratamento térmico				

A figura 2 é um DRX do filamento com objetivo de identificar as fases cristalinas. Observa-se que o difratograma é formado por linhas sem picos que possam ser associados à alguma fase cristalina, sendo assim o resíduo tem caráter amorfo.

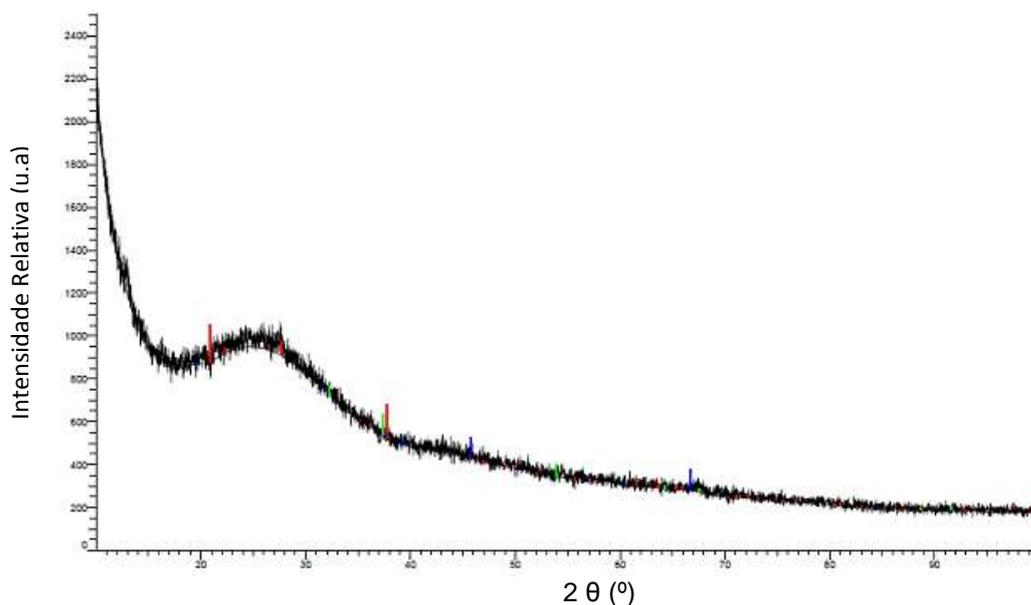


Figura 2 - Difratograma de raios X do filamento de fibra de vidro

As Figuras 3(a) e 3(b), obtidas por MEV, mostram morfologicamente a disposição dos filamentos no interior do resíduo de PRFV, respectivamente.

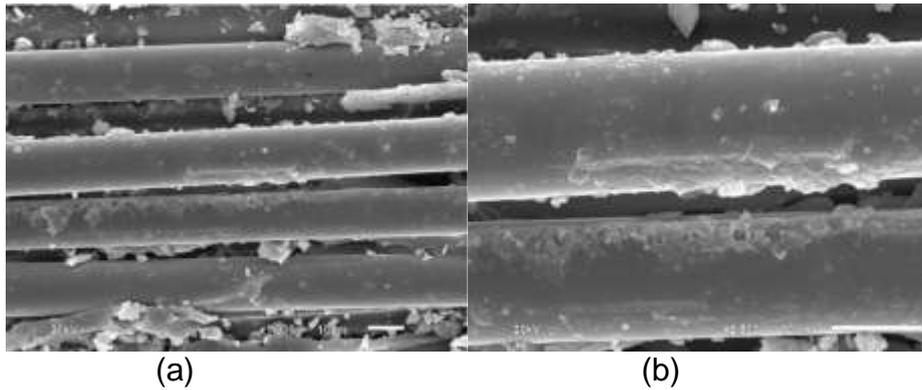


Figura 3 – Microscopia eletrônica de Varredura do Resíduo de PRFV: (a) aumento de 1000X e (b) aumento de 2500X.

Com esta análise podemos verificar o alto percentual de filamentos no compósito confirmando assim o valor encontrado no cálculo da relação entre Fibra/resina. Conseguimos também determinar, com boa exatidão, lançando mão da escala existente na imagem, que o diâmetro do filamento é de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$ .

As Figuras 4(a) e 4(b) mostram os filamentos obtidos após o processo de calcinação do resíduo a 565°C durante 4 horas no forno mufla utilizando toda a metodologia da norma ASTM D 3171- 2009.

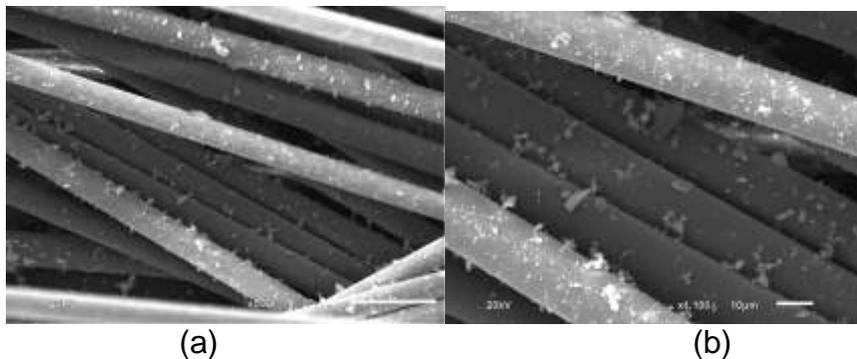


Figura 4 – Microscopia eletrônica de varredura do Filamento: (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1100X.

As microscopias referentes às Figuras 4(a) e 4(b) mostram nitidamente que ainda existem fragmentos de material orgânico, ou seja o procedimento adotado para remoção da resina não é 100% apropriado sendo necessário trabalharmos na temperatura um pouca acima do recomendado pela norma ou mantermos o resíduo em um tempo mais prolongado no interior do forno.

Através dos gráficos de TG e de DSC apresentados nas imagens das figuras 5 e 6, pode-se conhecer o comportamento térmico do resíduo de PRFV com ou sem resina, identificando as temperaturas  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_f$ .

Visualizamos, através da curva termogravimétrica, Figura 5 (a) que inicialmente o material teve um ganho de massa de aproximadamente 2%. A impulsão de ar sobre o cadinho e seu suporte provoca aparentemente um aumento crescente do peso do cadinho à medida que a temperatura aumenta, este aumento pode ser determinado observando-se a curva termogravimétrica do cadinho vazio. Este aumento aparente de peso depende, também, do material com o qual o cadinho foi construído<sup>(8)</sup>. A quantidade de massa residual se apresenta elevada, aproximadamente 65%, confirmando o elevado percentual de filamento encontrado nos cálculos de proporção entre Fibra/resina.

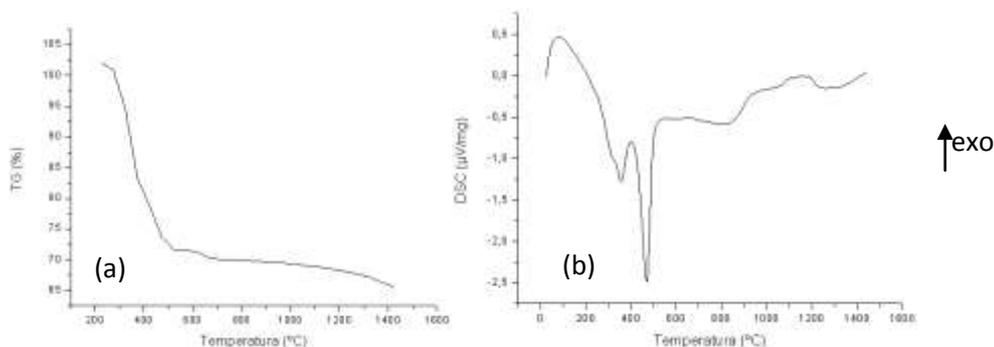


Figura 5 – Curva TG do Compósito moído (a); Curva CDV do Compósito moído (b).

No gráfico da Figura 5(b) podemos visualizar dois picos endotérmicos, um iniciando em torno de 350°C e finalizando em 400°C e outro iniciando em torno de 400°C e finalizando em aproximadamente 550°C. A razão disto é que durante o processo de cura da resina poliéster há o surgimento de água molecular, e este primeiro pico é devido a desidratação do resíduo. O segundo pico corresponde à degradação da resina poliéster. Sendo assim podemos concluir que para retirarmos todo o material orgânico teremos que aquecer o resíduo até uma temperatura em torno de 600°C. A curva a partir desta temperatura corresponde somente ao filamento e através desta podemos verificar que em torno de 650°C ocorre a temperatura de transição vítrea.

A Figura 6(a) confirma o que foi visualizado na Microscopia Eletrônica de Varredura, ou seja, analisando a curva da TG verificamos que ocorre perda de massa muito acentuada no filamento indicando que ainda existia material orgânico após a calcinação do resíduo de PRFV. No gráfico da Figura 6(b) visualizamos um pico em torno de 650°C que é correspondente com a temperatura da Tg do gráfico da Figura 5(b), podemos visualizar um pico exotérmico em torno de 1200°C

correspondente à temperatura de cristalização e um pico endotérmico que corresponde com a temperatura de fusão a uma temperatura de 1300°C.

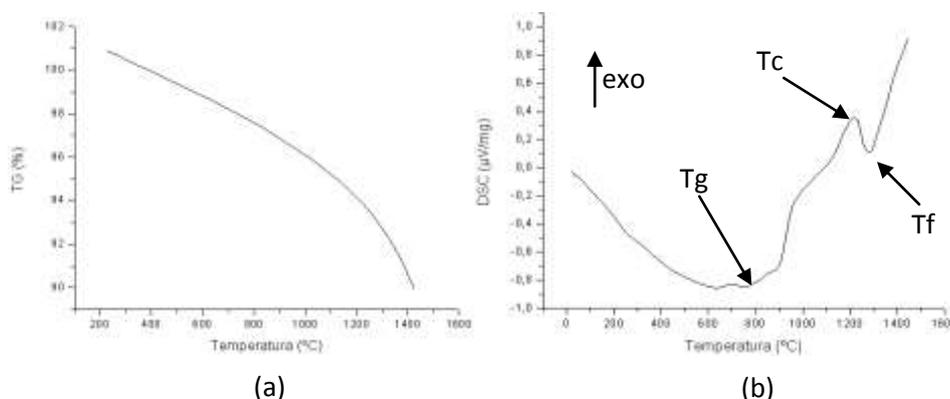


Figura 6 – Filamento do resíduo de PRFV: (a) curva de análise termogravimétrica; (b) curva CDV do filamento moído.

## CONCLUSÃO

Tomando como base os resultados obtidos, conclui-se que o reaproveitamento dos resíduos de polímeros reforçados com fibra de vidro como matéria prima no processo de obtenção de materiais vitrocerâmicos é extremamente promissor, uma vez que temos uma estrutura amorfa do filamento, comprovada através da análise de DRX, e um material com composição química adequada para a formulação e obtenção deste tipo de material.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRAFIA

1. CANTO, E. L. do. Plástico: bem supérfluo ou mal necessário. 4. ed. São Paulo: Moderna, 1997, Apud Orth C. M.; Baldin N.; Zanotelli C. T..Implicações do processo de fabricação do compósito plástico reforçado com fibra de vidro sobre o meio ambiente e a saúde do trabalhador: O caso da Industria Automobilística. Revista Produção Online, Florianópolis, SC, v.12, n. 2, p. 537-556, abr./jun. 2012. 539
2. Orth C. M.; Baldin N.; Zanotelli C. T..Implicações do processo de fabricação do compósito plástico reforçado com fibra de vidro sobre o meio ambiente e a saúde do trabalhador: O caso da Industria Automobilística.: Revista Produção Online, Florianópolis, SC, v.12, n. 2, p. 537-556, abr./jun. 2012. 539
3. NEVES, E. Obtenção de materiais vitrocerâmicos a partir de cinzas volantes de carvão mineral, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - Brasil, 1997.

4. NEVES, E. Obtenção de materiais vitrocerâmicos a partir de cinza pesada de carvão mineral. Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de doutor em ciência e engenharia de materiais, Florianópolis - Brasil, 2002.
5. STARR, Trevor F. Glass-fiber directory and databook. London; New York: Chapman & Hall, 2 ed. 1997.
6. FERREIRA, MATHEUS CHIANCA. Obtenção de Fritas Vitrocerâmicas a partir de Resíduos Sólidos Industriais. Dissertação apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais. IPEN – São Paulo – 2006.
7. STRNAD, Zdenk. Glass-Ceramic Materials: Liquid phase separation, nucleation and crystallization. Czechoslovakia, Ed. Elsevier, 1986.
8. GIOLITO, M. Lonashiro. Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial / Calorimetria Exploratória Diferencial. Ed. GIZ, 2004

CHARACTERIZATION WASTE OF PROFILES OF POLYMER REINFORCED  
FIBERGLASS PULTRUDED ARISING OUT OF INDUSTRIAL MAINTENANCE  
PRACTICES WITH THE AIM TO OBTAIN RECLAIMING GLASSES AND  
BELONGING TO THE SYSTEM GLASS-CERAMIC  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $CaO$

ABSTRACT

Considering that technological development causes damage to the environment through waste disposal, we sought in this study to investigate the feasibility of reusing waste polymeric composite reinforced with fiberglass, discarded industrial sector, as an alternative raw material in obtaining glass-ceramic materials. For this was done to characterize the residue through analysis of X-ray fluorescence, x-ray diffraction, differential thermal analysis and thermogravimetric and percentages of resin and filament. A fluorescence X-ray revealed that the residue consists of  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  and  $CaO$  in proportions of 51.52%, 19.69% and 20.42%, respectively, and which are in the amorphous state as shown by X-ray diffraction. One can conclude from this study that the residue in question has characteristics favorable for use in obtaining glass-ceramic materials of the system  $SiO_2$ - $CaO$ - $Al_2O_3$

Keywords: Glass ceramics, Polymer Fiber Reinforced Glass, Reuse.