



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA

CAMPUS I

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

RENATA BARBOSA GUIMARÃES

**ESTUDO DA SOLUBILIDADE DE INCRUSTAÇÕES FORMADAS POR GEL COAT NO
PROCESSO DE PRODUÇÃO DO MÁRMORE SINTÉTICO**

CAMPINA GRANDE

2021

RENATA BARBOSA GUIMARÃES

**ESTUDO DA SOLUBILIDADE DE INCRUSTAÇÕES FORMADAS POR GEL COAT NO
PROCESSO DE PRODUÇÃO DO MÁRMORE SINTÉTICO**

Trabalho de Conclusão de Curso em Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Área de concentração: Química dos Polímeros.

Orientador: Prof. Dr. José Arimateia Nóbrega.

CAMPINA GRANDE

2021

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

G963e Guimarães, Renata Barbosa.
Estudo da solubilidade de incrustações formadas por gel coat no processo de produção do mármore sintético [manuscrito] / Renata Barbosa Guimaraes. - 2021.
31 p. : il. colorido.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

"Orientação : Prof. Dr. José Arimateia Nóbrega, Departamento de Química - CCT."

1. Mármore sintético. 2. Gel coat. 3. Resina poliéster. 4. Solvente. I. Título

21. ed. CDD 660

RENATA BARBOSA GUIMARÃES

ESTUDO DA SOLUBILIDADE DE INCRUSTAÇÕES FORMADAS POR GEL COAT NO
PROCESSO DE PRODUÇÃO DO MÁRMORE SINTÉTICO.

Trabalho de Conclusão de Curso em Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Área de concentração: Química dos Polímeros.

Aprovada em: 10/06/2021.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Arimateia Nóbrega (Orientador)

Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof^a. Dr^a. Soraya Alves de Moraes

Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof^a. Dr^a. Vera Lúcia Meira de Moraes Silva

Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

*À Deus, por ser base, direção e conforto em toda a
minha trajetória, DEDICO.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente e sobretudo a Deus que sempre foi meu amparo, meu sustento, e meu guia, por ter trabalhado em minha vida segundo a vontade dele.

Sou grata a toda a minha família por sempre me apoiar, principalmente a estudar e batalhar por algo melhor, me oferecendo proteção e suporte, fazendo com que a minha dedicação fosse totalmente voltada aos estudos.

Agradeço a todos os meus amigos pelo companheirismo e pela força, em especial as minhas queridas amigas Isabele, Iasmyn e Ester que dividiram comigo toda a caminhada do curso, tornaram o fardo mais leve e acrescentaram tanto, cada um com seu jeitinho, em minha vida.

Agradeço ao meu noivo pelo apoio, pela compreensão e por sempre me incentivar a me esforçar e ir atrás dos meus sonhos.

Agradeço ao meu professor e orientador Dr. José Arimateia que me orienta desde o início da graduação, no meu primeiro Pibic e está ao meu lado até hoje, me ajudando tanto neste trabalho, sou grata pela paciência, pela dedicação e pelo aprendizado.

À banca examinadora, Prof^a. Dr^a. Soraya Alves de Moraes e Prof^a. Dr^a. Vera Lúcia Meira, pela disponibilidade e por aceitarem contribuir de forma significativa para a melhoria deste trabalho.

Agradeço a UEPB e por cada pessoa, colega, professor, funcionário, que conheci e passou pela minha vida durante esse tempo de graduação, por terem compartilhado comigo seus conhecimentos e sua vivência. Gratidão a todos!

RESUMO

O uso de pedras naturais em projetos arquitetônicos é muito tradicional em todo o mundo. Uma importante evolução na área do mármore foi o surgimento do mármore sintético, o qual é produzido através da aglomeração de um elevado teor de agregados naturais com o auxílio de uma certa porcentagem de material polimérico. O objetivo desse trabalho é descrever e revisar os aspectos químicos do processamento para a obtenção do mármore sintético e também realizar ensaios para propor um procedimento efetivo para a limpeza das tubulações e outros recipientes contendo resíduos poliméricos do processo de produção. A metodologia empregada envolveu o uso de alguns ensaios sobre a possibilidade do uso de sistemas de solventes selecionados como agentes de auxílio na limpeza das superfícies impregnadas por esses resíduos. Os solventes selecionados foram acetona, etanol e água. Esses solventes puros ou na forma de misturas foram postos em contato com as incrustações poliméricas e observada a sua capacidade de desagregação e remoção desses resíduos. Os resultados obtidos mostram que a acetona e a mistura acetona/etanol (1:1) foram os sistemas mais eficientes para fins de remoção dos resíduos. É possível concluir que esses insumos podem representar uma alternativa para esses procedimentos, uma vez que os métodos mais comuns envolvem o uso de mistura contendo hidrocarbonetos aromáticos, que pelo volume utilizado, representam um custo significativo como o risco em potencial para os trabalhadores diretamente envolvidos nessas atividades.

Palavras-Chave: Mármore Sintético. Gel Coat. Incrustação. Solvente.

ABSTRACT

The use of natural stones in architectural projects is very traditional around the world. An important evolution in the area of marble was the emergence of synthetic marble, which is produced through the agglomeration of a high content of natural aggregates with the aid of a certain percentage of polymeric material. The objective of this work is to describe and review the chemical aspects of processing to obtain synthetic marble and also propose to carry out tests to propose an effective procedure for cleaning pipes and other containers containing polymeric residues from the production process. The methodology used involved the use of some tests on the possibility of using selected solvent systems as aids in cleaning surfaces impregnated by these residues. The selected solvents were acetone, ethanol and water. These pure solvents or in the form of mixtures were put in contact with the polymeric incrustations and their ability to disaggregate and remove these residues was observed. The results obtained show that acetone and the acetone/ethanol mixture (1:1) were the most efficient systems for waste removal purposes. It is possible to conclude that these inputs can represent an alternative to these procedures, since the most common methods involve the use of a mixture containing aromatic hydrocarbons, which, due to the volume used, represent a significant cost as the potential risk for workers directly involved in these activities.

Keywords: Synthetic marble. Gel Coat. Inlay. Solvent.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma de uma fábrica de mármore sintético	12
Figura 2 - Reações envolvidas na síntese da resina poliéster.	13
Figura 3 - Estrutura molecular do anidrido ftálico (a) e do ácido isoftálico (b).....	14
Figura 4 - Estruturas moleculares de anidridos utilizados na síntese de resina poliéster	14
Figura 5 - Representação molecular de glicóis mais utilizados na síntese de resinas poliéster	15
Figura 6 - Esterificação direta do ácido tereftálico purificado (PTA) com etileno glicol (EG).....	15
Figura 7 - Reação da resina insaturada com o monômero de estiro sobre a presença de um catalisador.....	16
Figura 8 - Estrutura química da resina poliéster ortoftálica.....	16
Figura 9 - Estrutura química da resina poliéster tereftálica.....	17
Figura 10 - Estrutura química da resina poliéster isoftálica.....	17
Figura 11 - Estrutura química da resina poliéster bisfenólica.....	18
Figura 12 - Estruturas moleculares de peróxidos presentes no iniciador de metil etil cetona (P-Mek ou Butanox – M50).....	19
Figura 13 – Incrustações presentes nas painelas de pistolagem do gel coat.....	20
Figura 14 – Incrustações presentes nas painelas de pistolagem do gel coat.....	21
Figura 15 – Forma das incrustações: a) Incrustação recente; b) Incrustação antiga.	24
Figura 16 – Registros do teste de solubilidade com acetona pura (Incrustação recente).	25
Figura 17 - Registros do teste de solubilidade com acetona/água (1:1) (Incrustação recente)	26
Figura 18 - Registros do teste de solubilidade com acetona/etanol (1:1) (Incrustação recente)	26
Figura 19 - Registros do teste de solubilidade com etanol (1:1) (Incrustação recente).....	27
Figura 20 - Registros do teste de solubilidade com acetona (Incrustação antiga).....	28
Figura 21 - Registros do teste de solubilidade com acetona/água (1:1) (Incrustação antiga)	28
Figura 22 - Registros dos testes de solubilidade: a) Acetona – Incrustação recente; b) Acetona/ Etanol – Incrustação recente; c) Acetona/Água – Incrustação recente; d) Acetona – Incrustação antiga; e) Etanol - Incrustação recente	28

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Objetivos	11
<i>1.1.1 Objetivo geral</i>	11
<i>1.1.2 Objetivo específico</i>	11
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1 Matéria prima do mármore sintético	13
<i>2.1.1 Resina poliéster</i>	13
<i>2.1.1.1 Poliésteres saturados</i>	15
<i>2.1.1.2 Poliésteres insaturados</i>	15
<i>2.1.1.3 Resina Poliéster Ortoftálica</i>	16
<i>2.1.1.4 Resina Poliéster Tereftálica</i>	17
<i>2.1.1.5 Resina Poliéster Isoftálica</i>	17
<i>2.1.1.6 Resina Poliéster Isoftálica com Neo Pentil Glicol (NPG)</i>	18
<i>2.1.1.7 Resina Poliéster Bisfenólica</i>	18
2.2 Cargas	18
2.3 Catalisador	19
2.4 Gel coat	20
2.5 Incrustações	20
2.6 Limpeza de tanques industriais	21
2.7 Tipos de diluentes utilizados nas resinas	22
3 METODOLOGIA	23
3.1 Materiais	23
3.2 Métodos	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1 Testes de solubilidade da incrustação do gel coat	24
<i>4.1.1 Testes de solubilidade com Incrustações recentes</i>	25
<i>4.1.1.1 Teste de solubilidade com acetona pura</i>	25
<i>4.1.1.2 Teste de solubilidade com a mistura acetona/água (1:1)</i>	25
<i>4.1.1.3 Teste de solubilidade com a mistura acetona/etanol (1: 1)</i>	26
<i>4.1.1.4 Teste de solubilidade com o etanol puro</i>	27

4.1.2 Testes de solubilidade com Incrustações mais antigas	27
4.1.2.1 <i>Teste de solubilidade com acetona pura</i>	27
4.1.2.2 <i>Teste de solubilidade com a mistura acetona/água (1:1)</i>	28
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	29
REFERÊNCIAS	30

1 INTRODUÇÃO

O uso de pedras naturais em projetos arquitetônicos ocorre a milhares de anos (mais de 4000 anos), quando civilizações antigas, como os sumérios e os egípcios, faziam uso de rochas calcárias para a construção de pirâmides e monumentos.

Mesmo após tanto tempo, as pedras naturais ainda continuam como uma forte tendência no setor de construção civil e decoração de interiores. Com o desenvolvimento da indústria, essas pedras passaram a ser melhor exploradas e são vastamente utilizadas em bancadas de cozinha, cubas de banheiro, pisos e revestimentos em geral.

O Brasil é o quarto maior produtor mundial de rochas ornamentais com uma produção total em 2016 de 9,3 milhões de toneladas (ABIROCHAS, 2016). Por ser um grande produtor mundial de rochas ornamentais, o Brasil é, também, um grande gerador de resíduos, vários com potencial poluidor, provenientes dos processos produtivos próprios desta atividade. Uma alternativa para a reciclagem dos resíduos provenientes do desdobramento de rochas ornamentais é a sua aglutinação a partir da resina epóxi, desenvolvendo-se rochas artificiais. As rochas artificiais são produzidas por aglomeração de um elevado teor de agregados naturais com o auxílio de uma certa porcentagem de material polimérico. Mármore, granito, cristais de vidro e areia quartzítica são exemplos de materiais que quando particulados são considerados agregados naturais. Tais rochas possuem melhores propriedades mecânicas, devido às menores taxas de absorção de água e porosidade quando comparadas às rochas naturais, consideradas opções mais adequadas quando aplicadas em condições de uso mais exigentes, como em pisos e paredes (LEE et al., 2008). O mármore artificial é bem aceito pelo mercado consumidor, sendo várias as vantagens citadas pelas empresas que o produzem e comercializam. A principal delas é a impermeabilidade, impedindo a ocorrência de manchamento, atribuída à aplicação de resina em sua constituição, que une as partículas de rocha e preenche a porosidade típica de rochas naturais. Assim, não há penetração e percolação de líquidos em seu interior. No Brasil e no mundo, ao longo dos últimos anos, a demanda é crescente por rochas artificiais (CAMPOS; CASTRO, 2009). Apesar do Brasil ser um dos maiores produtores e detentores de reservas de rochas ornamentais, que representam uma grande fonte de riquezas ao país, ainda são poucas as medidas adotadas para diminuir as perdas de materiais rochosos. A incorporação dos resíduos na produção de rochas artificiais é de grande valia para esta redução, entretanto, as tecnologias para isso ainda são inferiores e escassas quando comparadas as de outros países (MACHADO et al., 2002). Diante deste contexto, fica evidente que a reciclagem de resíduos na produção de rochas ornamentais é uma alternativa viável tanto do ponto de vista técnico quanto ecológico, além de agregar valor a algo que, com menor ou maior

grau de adequação as leis ambientais, seria descartado no meio ambiente. Essa iniciativa ainda pode contribuir para o desenvolvimento das atuais tecnologias de produção de rochas artificiais e aumento dos postos de trabalho no setor.

Mais um fator que diferencia as pedras industrializadas das naturais é a questão da sustentabilidade. No primeiro caso, por não haver necessidade de extração das rochas do solo, há uma maior preservação do meio ambiente, o que faz com que a produção de pedras industrializadas contribua para a sustentabilidade ambiental.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Descrever e revisar os aspectos químicos do processamento para a obtenção do mármore sintético.

1.1.2 Objetivos específicos

- Abordar sobre os componentes mais comuns utilizados na obtenção do mármore sintético;
- Apresentar os processos básicos de obtenção do mármore em escala industrial;
- Realizar ensaios para propor um procedimento efetivo para a limpeza das tubulações e outros recipientes contendo resíduos poliméricos do processo de produção.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Há aproximadamente duas décadas, surgia no mercado as primeiras pias de cozinha, constituídas por um material conhecido como “mármore sintético”, com propriedades superiores ao do mármore natural. É produzido a partir de resinas de poliésteres insaturadas, misturada com enchimentos minerais, estes muitas vezes o próprio mármore moído (FIBER CENTER, 2019).

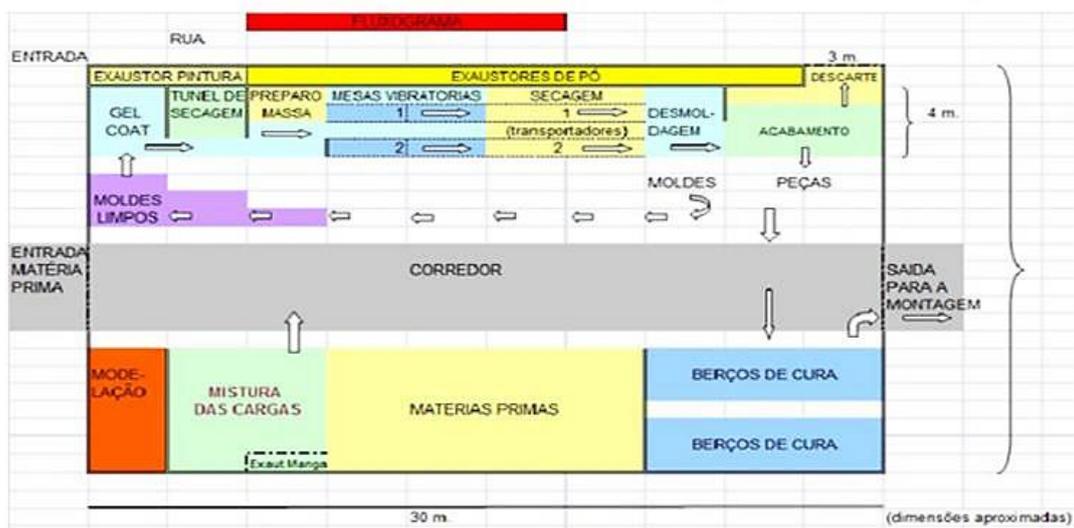
Ele pode ser fabricado em qualquer formato, dimensão, tonalidade ou desenho. Possui baixo custo relativo, boa resistência ao impacto e abrasão, insensibilidade a manchas e é menos agressivo ao meio ambiente por não ser extraído da natureza (POLIRESINAS, 2011).

Segundo Fiber Center (2019), em relação à resistência às intempéries externas causadas ao mármore sintético o mesmo apresenta grandes vantagens em relação ao mármore natural:

O mármore sintético possui custo mais baixo, permitindo ainda a obtenção de uma gama enorme de cores padrões, como também de formas e tamanhos. Quanto à suscetibilidade a manchas, o mármore sintético é superior ao mármore natural. Comparando-se a resistência mecânica do mármore sintético com o mármore natural, verifica-se, que o mármore sintético possui também resistência ao impacto e à abrasão superiores ao mármore natural (FIBER CENTER, 2019).

Uma fábrica que tenha na linha de produção o mármore sintético, geralmente também trabalha com outros materiais compósitos, tais como a fibra de vidro. Segue abaixo o layout desse tipo de indústria que é feito em decorrência das etapas em que os procedimentos vão se sucedendo (Figura 1).

Figura 1 - Fluxograma de uma fábrica de mármore sintético.



Fonte: Fiber center (2019).

2.1 Matérias-primas do mármore sintético

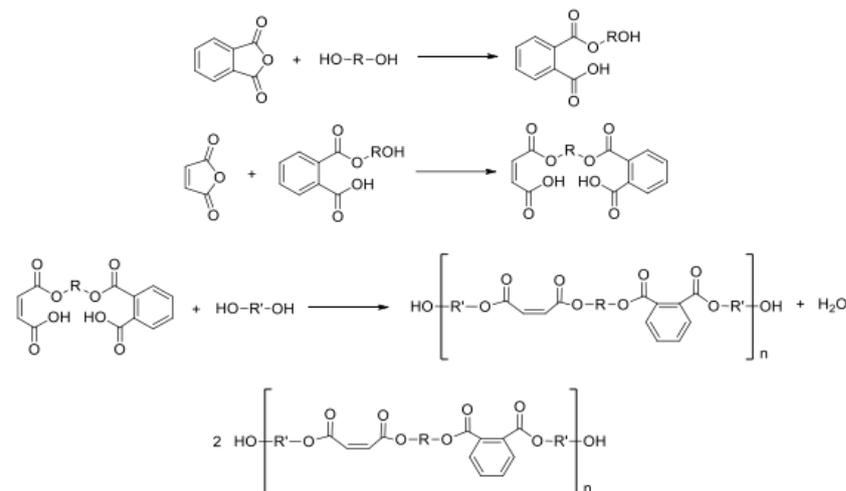
Algumas das matérias-primas mais importantes na produção do mármore sintético são descritas a seguir:

2.1.1 Resina poliéster

As resinas constituem uma família de polímeros de alto peso molecular, resultantes da condensação de ácidos carboxílicos com glicóis, classificando-se como resinas saturadas ou insaturadas, dependendo especificamente dos tipos de ácidos utilizados, que pode ou não apresentar insaturações entre os átomos de carbono da cadeia molecular e que estão diretamente relacionados com a propriedade final do produto.

A reação de síntese da resina poliéster é uma reação de polimerização por condensação em etapas, ou seja, a reação de um álcool (base orgânica) com um ácido, resultando em uma reação de esterificação, formando um éster e água (NETO; PARDINI, 2006).

Figura 2 - Reações envolvidas na síntese da resina poliéster.

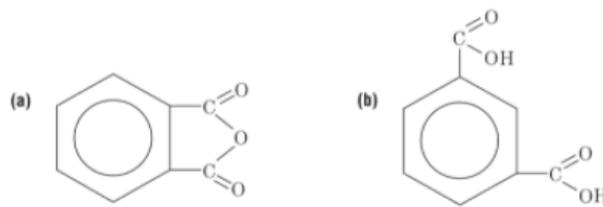


Fonte: Silva, J. P. S. F. (2008)

Como há um grande número de ácidos e glicóis disponíveis, há possibilidade de obter um grande número de variações de resinas. Entretanto, fatores como custo de matéria prima e facilidade de processamento, reduzem esse número. Por outro lado, se fossem empregados apenas diácidos insaturados na fabricação de resinas poliéster, o espaçamento entre as duplas ligações seria curto, resultando em um material frágil e quebradiço. Sendo assim, é necessário que a formulação básica do poliéster tenha, em sua composição, diácidos saturados que atuam como

extensores de cadeia. Quanto maior a quantidade e quanto maior a proporção do ácido saturado, mais tenaz será a resina de poliéster após polimerizada, e menor encolhimento na cura será observado. Os ácidos saturados mais utilizados na síntese de resinas de poliéster são o ácido ortoftálico (na forma de anidrido) e seu isômero, ácido isoftálico, cuja representação é mostrada na figura 3 (NETO; PARDINI, 2006).

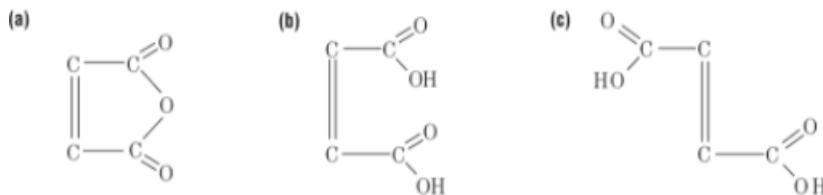
Figura 3 - Estrutura molecular do anidrido ftálico (a) e do ácido isoftálico (b).



Fonte: Neto; Pardini (2006).

Os ácidos insaturados mais utilizados na síntese de resinas de poliéster são o ácido maléico e seu isômero, ácido fumárico (Figura 4). O ácido maléico é utilizado na forma anidra (anidrido maléico). A poliesterificação em presença de propileno glicol faz com que o anidrido maléico se transforme no ácido fumárico.

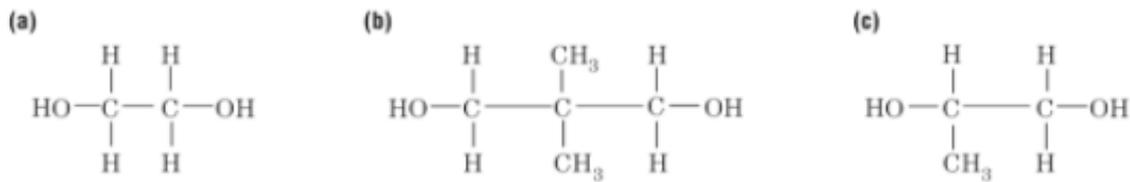
Figura 4 - Estruturas moleculares de anidridos utilizados na síntese de resina poliéster, (a) anidrido maléico, (b) ácido maléico, (c) ácido fumárico.



Fonte: Neto; Pardini (2006).

A escolha de um glicol adequado para a síntese das resinas de poliésteres afeta a tenacidade e as propriedades físico-químicas do polímero curado. Os glicóis de maior comprimento de cadeia molecular podem dar origem a poliésteres com maior tenacidade. Entre os glicóis, o etileno glicol e o propileno glicol são os mais utilizados, embora o etileno glicol apresente a tendência à cristalização por ser uma molécula simétrica, como mostra a figura 5. O propileno glicol, por sua vez, possui a cadeia mais ramificada, favorecendo a obtenção de resinas de poliéster com maior resistência ao impacto. O n-pentil glicol dá origem a resinas de poliéster com boa resistência a intempéries (NETO; PARDINI, 2006).

Figura 5 - Representação molecular de glicóis mais utilizados na síntese de resinas poliéster: (a) etileno glicol, (b) neo-pentil glicol, (c) propileno glicol.

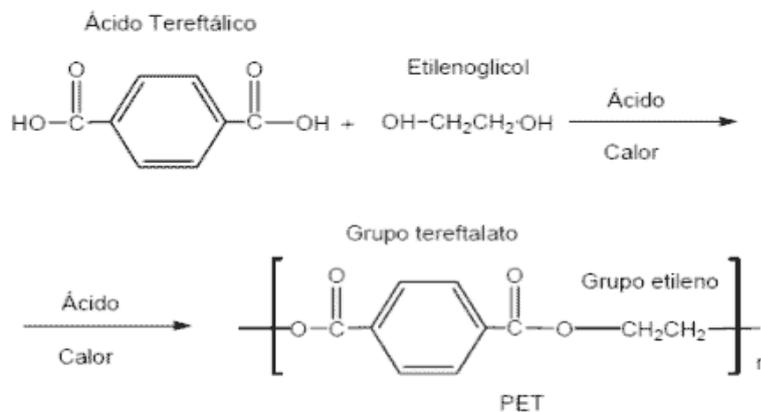


Fonte: Neto; Pardini (2006).

2.1.1.1 Poliésteres saturados

São obtidas pela reação entre um álcool e um ácido saturado, resultando num produto termoplástico, cuja cadeia molecular é composta apenas por ligações simples entre os átomos de carbono, o que caracteriza a flexibilidade dos produtos obtidos com o poliéster saturado. Pode ser utilizado com ou sem reforço, e seu emprego é bem diverso: filmes, fibras sintéticas, plastificantes (poliméricos) e até produtos de engenharia como tampa de tanque de combustível etc. (EMBRAPOL, 2017). Um exemplo é o etileno glicol tereftalato, que é obtido pela reação do etileno glicol com o ácido tereftálico, que é amplamente utilizado na fabricação de embalagens como garrafas para envase de líquidos diversos (NORD WEST, 2018)

Figura 6 - Esterificação direta o ácido tereftálico purificado (PTA) com etileno glicol (EG).



Fonte: Tudo sobre plásticos (2015).

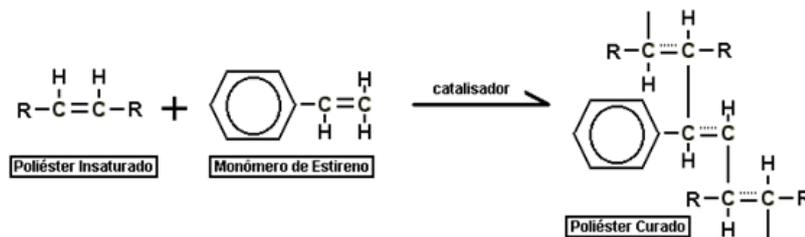
2.1.1.2 Poliésteres insaturados

São resinas que possuem insaturações vinílicas dissolvidas normalmente em monômeros de estireno, formando sua cadeia polimérica. Trata-se de um polímero obtido pela reação química

entre ácidos insaturados e saturados e dióis, formando um polímero termofixo ou termorrígido, que possui simples e duplas ligações ao longo de sua cadeia.

Esta resina é comercializada no estado líquido, e para que ocorra sua cura (formação das reticulações), adiciona-se à resina agentes iniciadores (normalmente o Octanoato de Cobalto) que iniciam o processo de cura e catalisadores como o MEK (metil-etil-cetona) que aceleram a reação. É possível adicionar fibras e cargas à resina, melhorando suas propriedades (QUEVEDO, 2018). As duplas ligações serão quebradas pela ação de um catalisador (peróxido orgânico, calor ou radiação), para reagirem novamente entre si, dando origem a um polímero tridimensional de característica termoestável (SILAEX QUÍMICA, 2000).

Figura 7 - Reação da resina insaturada com o monômero de estireno sobre a presença de um catalisador.



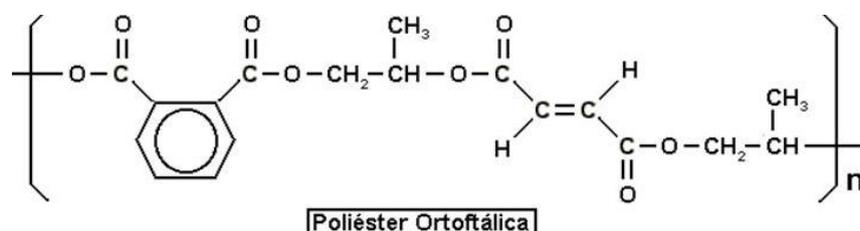
Fonte: Silaex Química (2000).

Existem várias resinas de poliésteres insaturados disponíveis no mercado, tais como:

2.1.1.3 Resina Poliéster Ortoftálica

São aquelas que na sua composição, são utilizadas como ácidos modificadores, o ftálico ou seu anidrido. Suas propriedades mecânicas e químicas são inferiores às demais, devido à dificuldade de se obter polímeros de alto peso molecular. O anidrido ftálico tem forte tendência de se regenerar a partir dos meios ésteres do ácido ftálico (reação reversível), fato que incrementa a presença de espécies de baixo peso molecular, altamente sensíveis ao ataque químico (SILAEX QUÍMICA, 2000). É utilizada na fabricação de bijuterias, itens para artesanato, laminação de reforço em fibras, telhas, entre outros (QUEVEDO, 2018).

Figura 8 - Estrutura química da resina poliéster ortoftálica.

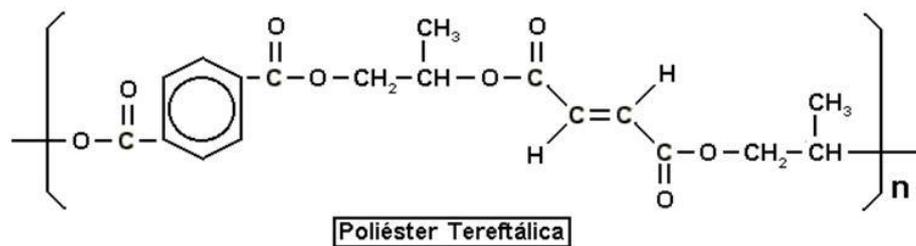


Fonte: Silaex Química (2000).

2.1.1.4 Resina Poliéster Tereftálica

São resinas onde parte dos ácidos são substituídos por ácido tereftálico, apresentando desempenho similar às resinas isoftálicas, quanto à resistência química, hidrólise e térmica, porém possuem baixa resistência à UV, amarelando com facilidade (SILAEX QUÍMICA, 2000). São utilizadas para embutimento eletrônico, itens para artesanato, laminação de reforço em fibras, piscinas e banheiras, carrocerias de veículos, massa plástica, entre outros (QUEVEDO, 2018).

Figura 9 - Estrutura química da resina poliéster tereftálica.

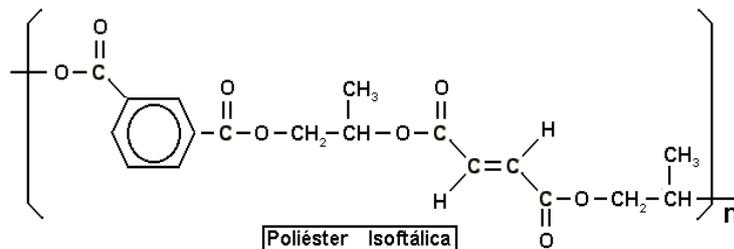


Fonte: Silaex Química (2000).

2.1.1.5 Resina Poliéster Isoftálica

O ácido isoftálico não forma anidrido cíclico, não sofre desvantagem de regeneração, como no caso das ortoftálicas, e conseqüentemente, podem ser obtidos poliésteres de alto peso molecular, ou seja, com cadeias mais longas. Tais cadeias conferem ao produto final maior resistência mecânica pois absorvem melhor os impactos. Conseqüentemente, tornam-se polímeros de maior resistência química e térmica (SILAEX QUÍMICA, 2000). É utilizada para produção de Gel Coat para exteriores, laminados resistentes a intempéries, entre outros (QUEVEDO, 2018).

Figura 10 - Estrutura química da resina poliéster isoftálica.



Fonte: Silaex Química (2000).

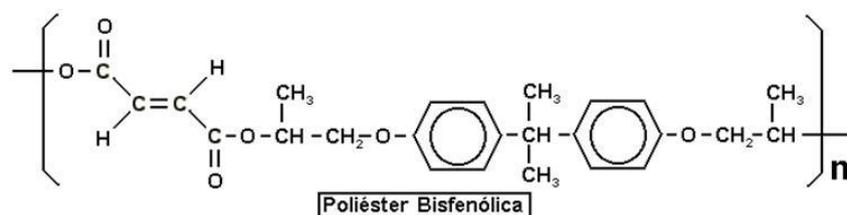
2.1.1.5 Resina Poliéster Isoftálica com Neo Pentil Glicol (NPG)

Para melhorar a resistência a hidrólise do poliéster substituiu-se o glicol por neopentil glicol pois em toda a fabricação de resina sempre sobra glicóis residuais. No caso do NPG, ele possui baixo teor de hidroxilas livres que favorecem a hidrólise do poliéster e sua degradação e "solubilização". Sendo assim ele é mais indicado em situações onde o polímero vai estar continuamente exposto a umidade (SILAEX QUÍMICA, 2000). É utilizada em peças e laminados expostos à reagentes químicos, peças que possuem contato direto com água (uso náutico), entre outros (QUEVEDO, 2018).

2.1.1.6 Resina Poliéster Bisfenólica

São produtos da reação simplificada do óxido de propileno e o bisfenol A, resultando no bisfenol A propoxilado que depois reagirá com o ácido insaturado. Por isso este tipo de resina possui poucos pontos sujeitos a hidrólise. Sua estrutura com anéis aromáticos deixa o polímero com uma estrutura mais fechada, tornando-a mais resistente térmica e quimicamente com uma alta dureza. Recomendada principalmente para peças que vão sofrer ataques químicos (SILAEX QUÍMICA, 2000). É utilizada em peças e laminados que ficam expostos a altas temperaturas de uso contínuo e ambientes agressivos (QUEVEDO, 2018).

Figura 11 - Estrutura química da resina poliéster bisfenólica.



Fonte: Silaex Química (2000).

2.2 Cargas

Os principais aditivos para os polímeros são: fibras de reforços ou reforços fibrosos, cargas minerais, plastificantes, lubrificantes, pigmentos, corantes, antioxidantes, antiozonantes, absorvedores de raios ultravioletas, retardantes de chamas, estabilizantes térmicos, agentes de expansão, agentes antiestáticos, agentes aromatizantes, antifúngicos e modificadores de impacto (HIDROPLAS, 1994).

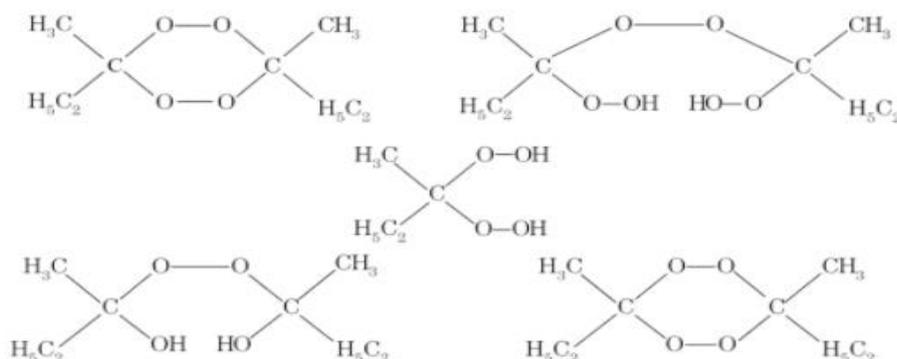
A carga mineral utilizada, na realidade é uma mistura de cargas minerais de granulometrias diferentes, desde uma carga mineral mais fina até uma carga mais grossa, que tem como finalidade dar um melhor empacotamento entre as cargas minerais, aumentando a resistência mecânica e reduzindo a contração e empenamento da peça. Outra finalidade, é a redução de custo, pois as cargas minerais com granulometrias maiores absorvem menos resina que as cargas mais finas (FIBER CENTER, 2019).

A quantidade específica de carga varia, pois, cada fabricante de mármore sintético tem a sua própria formulação que é adequada para sua aplicação. Existem vários tipos de cargas minerais, porém as mais empregadas são a calcita, dolomita e o calcário, estas por sua vez são as mais utilizadas por não apresentarem mudança significativa de cor quando misturadas com a resina poliéster, também por proporcionar maior similaridade ao mármore natural. (FIBER CENTER, 2019).

2.3 Catalisador

Com o objetivo de acelerar a reação de reticulação utiliza-se hidroperóxidos orgânicos juntamente com aceleradores apropriados. Hidroperóxidos orgânicos quando acompanhados de calor ou aceleradores irão decompor-se em radicais livres. Hidroperóxidos que se decompõem em temperaturas entre 50 e 150°C fornecem uma combinação de estabilidade térmica e rápida evolução de radicais para a cura de poliésteres. Um dos hidroperóxidos mais comuns quando se trata de resinas poliésteres insaturados é o hidroperóxido de metiletilcetona (P-MEK). Os níveis de P-MEK são geralmente mantidos entre 1-3%, uma vez que valores menores que estes resultarão em sub-cura, e valores superiores, em um pequeno aumento da velocidade de cura (SCHRANK et al., 2005).

Figura 12 - Estruturas moleculares de peróxidos presentes no iniciador de metil etil cetona (P-Mek ou Butanox – M50)



Fonte: Neto; Pardini (2006).

2.4 Gel coat

O gel coat é uma camada fina que protege e dá brilho à superfície do mármore sintético. Sua aplicação pode ser feita a pincel ou a pistola. O gel coat é formulado a partir de uma resina poliéster insaturada ortoftálica e de cor clara. Na sua formulação empregam-se as cargas minerais e o agente tixotrópico, que serve para impedir o escoamento da resina quando aplicado à superfície vertical. Um agente tixotrópico bastante comum é um tipo de sílica, conhecida comercialmente como aerosil (FIBER CENTER, 2019).

2.5 Incrustações

As resinas quando aditivadas, seja na produção de tintas, mármore sintéticos no geral, deixam incrustações nos tanques de armazenamento, nas tubulações e válvulas. Incrustações são acúmulos de compostos indesejáveis nas paredes das tubulações ou de equipamentos, podendo acontecer devido a variações termodinâmicas durante o processo.

Em consequência disso podem surgir grandes problemas, como o entupimento da tubulação, paradas no processo, corrosão e danificações de equipamentos. Por isso, é importante que a indústria acompanhe a linha de processo e estude as propriedades dos componentes nas condições empregadas, para quando necessário realizar a limpeza de tanques e tubulações, a fim de manter/restaurar o escoamento original do fluido no encanamento (GASTMANS et al., 2004).

Figura 13 – Incrustações presentes nas panelas de pistolagem do gel coat.



Fonte: Própria/ Foto autorizada.

Figura 14 – Incrustações presentes nas painelas de pistolagem do gel coat.



Fonte: Própria/ Foto autorizada.

2.6 Limpeza de tanques industriais

A manutenção dos tanques precisa ser preventiva e programada, pois a higienização deles interfere diretamente na conservação e excelência dos processos que o envolvem. Isso porque, como já mencionamos, ao remover os sedimentos acumulados, a empresa ganha em capacidade volumétrica de armazenamento e em manutenção da qualidade substancial.

O processo de limpeza de tanques industriais pode ser manual ou mecanizado. É mais comum que a limpeza seja feita manualmente (por profissionais experientes), porém, tudo vai depender da situação da empresa e de quanto há disponível no caixa para o orçamento. Para assegurar a saúde e segurança do trabalhador, é essencial iniciar a limpeza de tanques industriais com o máximo de cuidado. Para evitar que haja intoxicação ou que os equipamentos de armazenamento explodam durante a limpeza, os profissionais devem medir a concentração de gases e a troca de ar (C TANK, 2019).

Por se tratar de atividade em espaço confinado, é necessário seguir a norma regulamentadora NR 33 da portaria 32-14 de 8 de junho de 1978 - “Segurança e saúde nos trabalhos em espaços confinados”, que estabelece os requisitos mínimos para identificação de espaços confinados, bem como reconhecimento, avaliação, monitoramento e controle dos riscos existentes, visando garantir permanentemente a segurança e saúde dos trabalhadores que interagem direta ou indiretamente nestes espaços. Tendo em vista que a limpeza dos tanques é um procedimento necessário, mas que demanda tempo e traz riscos ao processo produtivo, as usinas vêm buscando alternativas para redução de riscos e aumento da produtividade. (Portaria Nº 3.214, 1978).

Existe, além da limpeza mecânica, a possibilidade de utilização de agentes químicos para a remoção das incrustações. A limpeza química, mais custosa, é utilizada como alternativa quando os sistemas mecânicos não promovem a remoção satisfatória das sujidades. Estudos recentes com soluções químicas e seus sistemas de aplicação se mostram satisfatórios nos resultados de eficácia, tanto de remoção das incrustações quanto nas baixas taxas de corrosão do sistema (TROCADORES DE CALOR, 2014).

A fim de que seja realizada a limpeza química, deve-se primeiramente identificar o tipo e a composição das incrustações formadas nas paredes dos tanques evaporadores. Para isso, amostras são retiradas em cada etapa do processo e em seguida são analisadas. Com base na caracterização dos elementos que compõem a incrustação é elaborado o plano de limpeza personalizado e específico para cada equipamento, levando em conta o tipo de agente químico e sua concentração na solução (TROCADORES DE CALOR, 2014).

2.7 Tipos de diluentes utilizados nas resinas

Os diluentes são utilizados nas resinas de modo a facilitar o manuseio e reduzir a viscosidade. Estes podem ser o monômero de estireno, a acetona e o álcool etílico absoluto (99,5%), estes dois últimos podem ser uma alternativa para as soluções impregnadoras, pois resultam numa minimização dos riscos da toxicidade humana e ambiental, bem como os custos (MURPHY, 1986). A adição de solventes, como acetona, auxilia na redução da viscosidade da resina, distribuindo melhor as cargas e, conseqüentemente, melhorando o processo de impregnação (LOOS, 2008).

Cada resina apresenta uma especificidade em relação aos diluentes. As resinas poliéster são solúveis em acetona e estireno, mas apresentam desvantagem, pois podem ter de 35-50% de volume de monômero de estireno na sua diluição (MURPHY, 1986; POILLUCCI; HANSEN, 2013). As resinas poliéster são capazes de se diluir ilimitadamente em acetona e estireno (MURPHY, 1986). As resinas epóxi podem ou não se misturar com acetona e têm de ser aquecidas a temperaturas acima de 70°C para redução da viscosidade (LOOS, 2008; MURPHY, 1986; FITZPATRICK, 1984). As resinas monoméricas são compostas de metacrilato de metil e estireno e as ceras de carbono são solúveis em uma ampla gama de solventes como álcoois, cetonas, éteres glicóis, ésteres e hidrocarbonetos aromáticos (MURPHY, 1986).

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

As amostras das incrustações foram coletadas das painéis de pistolação do gel coat localizadas em uma fábrica de painéis de mármore sintético, no município de Esperança (PB). Foram utilizados dois tipos de incrustação: uma mais recente, retirada da parte mais superficial da painela e uma incrustação antiga, retirada do fundo da painela.

Os solventes utilizados, acetona e etanol, tinham grau de pureza PA e foram utilizados da forma como obtidos comercialmente.

Para o desenvolvimento dos experimentos, foram utilizados agitadores magnéticos, bastões magnéticos para agitação revestidos de teflon e vidraria do tipo béquer.

3.2 Métodos

Os testes de solubilidade das amostras das incrustações foram realizados utilizando os seguintes sistemas de solventes: acetona, acetona/água (1:1), etanol e etanol/acetona (1:1). As amostras foram misturadas separadamente, com cada um dos solventes, na proporção de 0,2 g de amostra para 1 ml de solvente.

As misturas foram efetuadas em béqueres e postas em agitação fazendo o uso de agitadores magnéticos. Após 10 minutos de agitação a mistura era avaliada para se verificar a ocorrência de solubilização. Caso houvesse necessidade, o material era submetido à aquecimento e a solubilização era novamente alvo de avaliação.

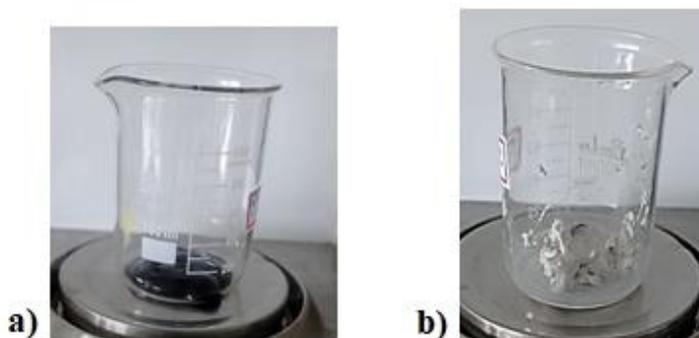
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As incrustações ou depósitos de material resinoso representam um problema importante no processo de produção do mármore sintético. A sua ocorrência, em quantidade significativa, gera perdas de eficiência no processo e pode afetar as características e qualidade dos produtos finais. Neste capítulo, abordaremos o estudo de alguns ensaios sobre a possibilidade do uso de sistemas de solventes selecionados como agentes de auxílio na limpeza das superfícies impregnadas por esses resíduos.

4.1 Testes de solubilidade da incrustação do gel coat

Os testes de solubilidade foram realizados com dois tipos de incrustação: uma mais recente, retirada da parte superior da panela de pistolagem do gel, e uma antiga retirada da parte inferior da panela (Figura 13). É importante proceder dessa forma, pois é muito comum as incrustações formarem depósitos, que a longo prazo, podem sofrer alterações estruturais devido a fatores como o tempo, luz e calor.

Figura 15 – Forma das incrustações: a) Incrustação recente; b) Incrustação antiga



Fonte: Própria

Os solventes utilizados foram: acetona pura, etanol puro e as misturas de acetona/água 1:1, acetona/etanol 1:1. A mistura de etanol/água (1:1) não foi avaliada, devido ao uso isolado desses solventes não sugerir interação significativa com o gel coat incrustado. Os testes foram realizados como descrito na seção 3 (Metodologia) e os registrados observados dos procedimentos são comentados a seguir:

4.1.1 Testes de solubilidade com Incrustações recentes

Essas incrustações tem essa denominação por terem sido retiradas amostras com aspecto pastoso maleável e depositadas próximo das bordas no recipiente de fabricação.

4.1.1.1 Teste de solubilidade com acetona pura

A acetona pura interagiu de forma efetiva com a incrustação. Em alguns minutos e sem necessidade de aquecimento, a amostra dissolveu-se totalmente em meio ao solvente. Pelo princípio do “semelhante dissolve semelhante”, temos que a característica comum entre a acetona e a resina (a qual compõe em 80% o gel coat incrustado), é que são apolares, o que explica essa interação atrelada a solubilidade. A figura 16 registra a solubilização em diferentes estágios.

Figura 16 – Registros do teste de solubilidade com acetona pura (Incrustação recente)



Fonte: Própria

4.1.1.2 Teste de solubilidade com a mistura acetona/água (1:1)

A mistura de acetona com água (1:1) não foi tão efetiva, apresentando uma dissolução incompleta e com a formação de um sedimentado significativo no fundo do recipiente (Figura 30). Isso mostra que na proporção utilizada, o teor de água presente inibe a afinidade do sistema solvente com o resíduo da resina, o qual tem característica majoritariamente orgânica, o que difere da característica essencialmente polar da água.

Figura 17 - Registros do teste de solubilidade com acetona/água (1:1) (Incrustação recente)



Fonte: Própria

4.1.1.3 Teste de solubilidade com a mistura acetona/etanol (1: 1)

A mistura de acetona com etanol (1:1) promoveu uma desagregação importante do resíduo, porém de forma menos extensa que no caso da acetona pura e superior a mistura acetona/água (Figura 17). Observou-se também, a presença de um material precipitado insolúvel, que deve representar a carga de aditivos inorgânicos, que são necessariamente agregados na formulação do material resinoso.

Figura 18 - Registros do teste de solubilidade com acetona/etanol (1:1) (Incrustação recente)



Fonte: Própria

4.1.1.4 Teste de solubilidade com o etanol puro

A solubilidade em etanol não se apresentou significativa (Figura 19). O resíduo resinoso foi desagregado parcialmente e após um tempo de contato com o solvente bem superior ao observado, por exemplo, nas misturas envolvendo acetona. Esse resultado é uma indicação que o tipo de interação intermolecular predominante nas resinas de poliéster não tem como princípio ligações de hidrogênio, uma vez que se observa resultados pouco expressivos em solventes como a água e o etanol, onde são fundamentais as atrações polares dos grupos OH. A interação atrativa predominante nestas resinas deve ser atrações tipo dipolo-dipolo, que caracteriza bem moléculas de solventes como a acetona.

Figura 19 - Registros do teste de solubilidade com etanol (1:1) (Incrustação recente)



Fonte: Própria

4.1.2 Testes de solubilidade com Incrustações mais antigas

Essas incrustações tem essa denominação por terem sido retiradas amostras com aspecto sólido, resultado da acumulação de resíduos no recipiente de fabricação em um intervalo de tempo muito prolongado.

4.1.2.1 Teste de solubilidade com acetona pura

A acetona pura ao ser misturada com a incrustação antiga do gel apresentou dificuldades em desagregar o material, como mostra a figura 20. Essa incrustação apresentava-se bastante endurecida, resultado de meses de falta de limpeza nas panelas. Foi necessário um tempo de contato bem mais prolongado para a acetona mostrar efetividade e solubilizar o gel incrustado, porém deixando uma quantidade significativa de um material em suspensão.

Figura 20 - Registros do teste de solubilidade com acetona (Incrustação antiga)



Fonte: Própria

4.1.2.2 Teste de solubilidade com a mistura acetona/água (1:1)

Nessa mistura aconteceu o que já esperávamos devido o experimento anterior com a incrustação recente e mais maleável. A mistura acetona/água não obteve êxito ao solubilizar a incrustação antiga do gel, apenas houve um amolecimento e um pequeno desprendimento de uma parte endurecida da incrustação (Figura 21).

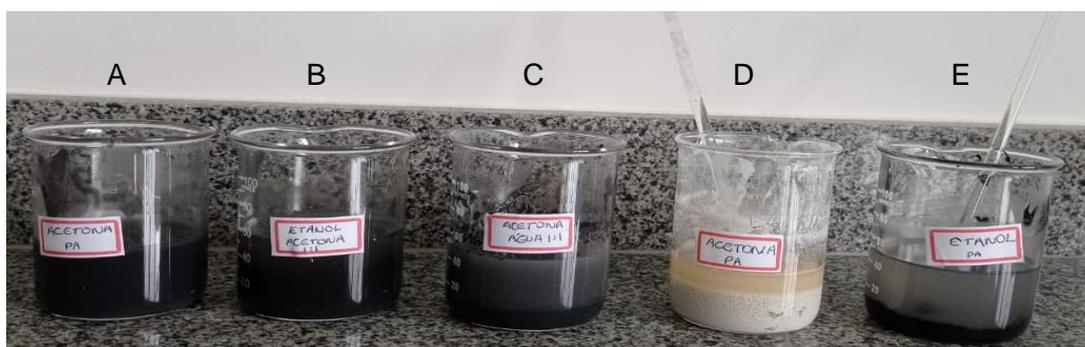
Figura 21 - Registros do teste de solubilidade com acetona/água (1:1) (Incrustação antiga)



Fonte: Própria

Na figura 22 tem-se um registro unificado dos testes de solubilidade realizados em uma sequência decrescente de efetividade.

Figura 22 - Registros dos testes de solubilidade: a) Acetona–Incrustação recente; b) Acetona/Etanol–Incrustação recente; c) Acetona/Água–Incrustação recente; d) Acetona–Incrustação antiga; e) Etanol-Incrustação recente.



Fonte: Própria

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em alinhamento com os objetivos definidos para o presente trabalho apresentam-se as conclusões e sugestões pertinentes, derivadas da análise dos resultados dos diferentes ensaios realizados:

1. O sistema solvente envolvendo a acetona pura mostrou-se mais efetivo para a desagregação e consequente remoção dos resíduos resinosos que caracterizam o processamento industrial do mármore sintético. O tempo efetivo de contato para se observar a dissolução não foi muito prolongado e não houve a necessidade de pré-aquecimento do solvente;
2. O sistema solvente combinado de acetona/etanol (1:1) mostrou capacidade de dissolução do resíduo inferior ao observado com acetona pura, porém, superior ao outro sistema explorado, acetona/água (1:1);
3. O etanol não mostrou potencial como agente removedor da resina depositada nas painéis;
4. Quanto recente o material resinoso depositado nos recipientes, mais eficiente se mostrou o processo de dissolução e, conseqüentemente, a limpeza e remoção desses resíduos. Depósitos mais antigos sofrem um processo de ressecamento e endurecimento que dificulta significativamente o tratamento desses materiais com os diferentes sistemas de solventes estudados.

Com base nessas observações, é possível sugerir que a acetona ou mesmo a mistura acetona/etanol (1:1) demonstram grande potencial de serem explorados como alternativa real aos agentes químicos de limpeza e remoção de resíduos atualmente empregados. A maior parte desses agentes químicos são ricos em derivados do petróleo e representam um risco significativo a saúde dos trabalhadores envolvidos nesses procedimentos.

REFERÊNCIAS

- ABIROCHAS. Balanço das exportações e importações brasileiras de rochas ornamentais em 2016. Disponível em: http://www.ivolution.com.br/mais/fotos/6/17/4062/Informe_01_2017.pdf. Acesso em: 05 mai. 2021;
- CAMPOS, A.R., CASTRO, N.F., 2009. Tratamento e aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais e de revestimento, visando mitigação de impacto ambiental. Anais do 23º Simpósio de Geologia do Nordeste. Fortaleza: CETEM – MCT, p. 10-18;
- C TANK. Como fazer: limpeza de tanques industriais para produtos químicos, 2019. Disponível em: <https://c-tank.com.br/como-fazer-limpeza-de-tanques-industriais-para-produtos-quimicos/>. Acesso em: 05 jan. 2021;
- EMBRAPOL. Resina Poliéster, 2017. Disponível em: <http://www.embrapol.com.br/resina.htm>. Acesso em: 03 fev. 2021;
- FIBER CENTER. Mármore sintético composites. Suzano, 2019. Disponível em: Acesso em: 22 jan. 2021;
- FITZPATRICK, E.A. Micromorphology of Soils. Chapman and Hall. London and New York, p. 15, 1984;
- NETO, F. L.; PARDINI, L. C. Compósitos Estruturais - Ciência e Tecnologia. 1. ed. São Paulo, 2006;
- GASTMANS, D; STRADIOTO, M; PEDE, M; KIANG, C. Caracterização de incrustações em equipamentos de bombeamento e tubulações instalados em poços tubulares profundos – estudo de caso. XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2004. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/download/23387/15477>. Acesso em: 10 jan. 2021;
- HIDROPLAS. Metta: programa de qualidade hidropilas. Botucatu, SP: Gráfica São João, 1994, 305p.
- LEE, M.Y., KO, C.H., CHANG, F.C., LO, S.L., LIN, J.D., SHAN, M.Y., LEE J.C., 2008. Artificial stone slab production using waste glass, stone fragments and vacuum vibratory compaction. Cement & Concrete Composites. 30(7):583-587;
- LOOS. The effect of acetone addition on the properties of epoxy. Polímeros, São Carlos, v. 18, n. 1, p. 76-80, Mar. 2008. DOI: 10.1590/S0104 14282008000100015;
- MACHADO, R.A.F., KNIES, C.T., LOPES, C.N., CHECCHINATTO, F., GUARIDO, C.E., MILANEZ, K.W., KUHNEN, N.C., RIELLA, H.G., 2002. Reaproveitamento de resíduos industriais. Acta Ambiental Catarinense. 1(1):29-41;
- MURPHY, C.P. Thin section preparation of soils and sediments. AB Academic Publishers. Berkhamsted, Herts, U.K, p. 149, 1986;
- NORD WEST. Termoplásticos, PET e o Polipropileno, 2018. Disponível em: <https://www.nordwest.ind.br/blog/termoplasticos-pet-e-o-polipropileno/>. Acesso em: 03 fev. 2021;

POILLUCCI, R. A.; HANSEN, C. J. Reducing use of styrene monomer in unsaturated polyester resins. The Toxics Use Reduction Institute. University of Massachusetts Lowell. Jun, 2013;

POLIRESINAS. Mármore sintético. São Paulo, 2011. Disponível em: <https://www.poliresinas.com.br/>. Acesso em: 20 jan. 2021;

PORTARIA N° 3.214, DE 08 DE JUNHO DE 1978. Disponível em: <http://www.ctpconsultoria.com.br/pdf/Portaria-3214-de-08-06-1978.pdf>. Acesso em: 28 jan. 2021;

QUEVEDO, R.T. Poliésteres saturados e insaturados, 2018. Disponível em: <https://www.infoescola.com/quimica/poliesteres-saturados-e-insaturados/>. Acesso em: 03 fev. 2021;

SCHRANK, C; SCHWARZ, B; EISEMINGER-SITTNER, C; MAYERHOFER, K; NEUBAUER, E. Influence of thermal treatment on the adhesion of copper coatings on carbon substrates. Vacuum. 2005; 80(1-3):122-7;

SILAEX QUÍMICA. Resina Poliéster Insaturado. Disponível em: <https://silaex.ind.br/resina-poliester>. Acesso em: 10 fev. 2021;

SILVA, J P S F. Optimização das Condições de Produção de Resinas de Poliéster Insaturado: Caracterização da Situação Actual Optimização à Escala Industrial das Condições Existentes. 2008. 97 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Técnica de Lisboa. 2008. Dissertação (Doutorado em Engenharia mecânica) - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. 2008;

TROCADORES DE CALOR. Nichos de mercado e integração energética mantêm demanda ativa. São Paulo: Qd Ltda., ago. 2014;

TUDO SOBRE PLÁSTICOS. Esterificação direta o ácido tereftálico purificado (PTA) com etileno glicol (EG), 2015. Disponível em: <https://www.tudosobreplasticos.com/materiais/pet.asp>. Acesso em: 14 jan. 2021.