

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

RECICLAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRA DE CARBONO PRESENTE EM
COMPÓSITO DE RESINA EPÓXI

Gleice Guevara Matielli Rodrigues

Sorocaba-SP

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**RECICLAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRA DE CARBONO PRESENTE EM
COMPÓSITO DE RESINA EPÓXI**

Gleice Guevara Matielli Rodrigues

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência dos Materiais como
requisito parcial à obtenção do título de MESTRE
EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS.

Orientador: Dr. Vagner Roberto Botaro

Co-orientador: Dr.^a Jane Maria Faulstich de Paiva

Sorocaba-SP

2013

R696r Rodrigues, Gleice Guevara Matielli
Reciclagem e caracterização de fibra de carbono presente em
compósito de resina epóxi / Gleice Guevara Matielli Rodrigues. --
Sorocaba, 2013.
77 f. : il. (color.) ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São Carlos,
Campus Sorocaba, 2013

Orientador: Vagner Roberto Botaro

Banca examinadora: Jane Maria Faulstich de Paiva, Nelson
Marques da Silva
Bibliografia

1. Fibras de carbono. 2. Materiais compósitos. 3. Resinas epóxi. I.
Título. II. Sorocaba - Universidade Federal de São Carlos.

CDD 620.1

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do *Campus* de Sorocaba.

“A persistência é o menor caminho do êxito”

(Charles Chaplin)

“Aos meus avós: Ilza da Costa Guevara e Luiz Guevara (*in memoriam*)”

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
GLEICE GUEVARA MATIELLI RODRIGUES

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS,
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 18 DE ABRIL DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:

VAGNER ROBERTO BOTARO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS/CAMPUS SOROCABA

JANE MARIA FAULSTICH DE PAIVA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS/CAMPUS SOROCABA

NELSON MARQUES DA SILVA
CENTRO TECNOLÓGICO DA MARINHA EM SÃO PAULO

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, nosso criador, pelo dom da vida.

Ao Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro, orientador, por seu incentivo e pelos ensinamentos.

À Prof.^a Dr.^a Jane Maria Faulstich de Paiva, co-orientadora, pelos ensinamentos e pelo apoio técnico.

Dedico também aos Profs. Dr. Fábio Yamaji e Dr. Antônio Riul pela colaboração técnica e ensinamentos fundamentais à realização deste trabalho.

Ao Sr. Eduardo do Centro Tecnológico da Marinha pelo apoio.

Aos colegas do Laboratório de Materiais do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo pelas análises realizadas e por colaborarem nas discussões dos resultados obtidos.

Ao laboratório químico do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo por disponibilizar os equipamentos.

Ao amigo e mestrando Robson Morijo de Oliveira por fornecer a poliuretana utilizada neste trabalho e por todo apoio

Ao Prof. Dr. Nilson Cruz por disponibilizar o Laboratório de Plasmas Tecnológico da UNESP do Campus Sorocaba para ensaios de FTIR.

À técnica Mônica do Laboratório de Materiais da UFSCar por todo apoio.

À secretária de pós-graduação Dóris por auxiliar nas questões burocráticas.

RESUMO

Os compósitos de polímeros termorrígidos reforçados com fibra de carbono apresentam um crescente uso em diversas aplicações na indústria automotiva, aeronáutica e materiais esportivos devido às importantes propriedades desses polímeros como baixa densidade, resistência à corrosão e custo reduzido. Dessa forma, é possível encontrar na literatura diversos estudos de recuperação da fibra de carbono a partir de compósitos de resina epóxi. Nesse trabalho, estudou-se a reciclagem de fibra de carbono de base de poliacrilonitrila a partir de compósito de resina epóxi diglicidil éter do bisfenol A. Dessa forma, a primeira parte do estudo teve como objetivo encontrar a melhor condição para remover a matriz polimérica e com isso recuperar a fibra de carbono através de tratamento térmico em mufla. Realizou-se o tratamento térmico do compósito em várias temperaturas, e a condição ideal foi obtida a 450°C por 2 horas, uma vez que toda resina foi removida sem degradar a fibra. A eliminação dos principais voláteis durante o tratamento térmico foi acompanhada com o uso de cromatografia gasosa. A segunda etapa do trabalho consistiu em utilizar a fibra de carbono recuperada como material de reforço de poliuretana. A fibra de carbono foi incorporada aleatoriamente na matriz polimérica sem tratamento químico. A confirmação da remoção da resina da fibra de carbono foi obtida através dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Realizou-se a caracterização da poliuretana reforçada com fibra de carbono através da Termogravimetria (TG), da Análise Dinâmica Mecânica (DMA ou DMTA) e FTIR. Com isso, observou-se que as amostras de poliuretana reforçadas com fibra de carbono a 2% e a 3% em massa apresentaram um módulo de armazenamento três e quatro vezes maiores do que o da matriz pura, respectivamente. Além disso, observou-se que a transição vítrea (T_g) do compósito de PU e fibra de carbono foi maior que 140°C enquanto que a PU sem fibras apresentou T_g de aproximadamente 110°C.

RECYCLING OF FIBER CARBON FROM EPOXY RESIN AND FIBER CARBON COMPOSITES

ABSTRACT

Carbon fiber reinforced epoxy composites are engineering materials whose are used in a wide range of applications in industries such as automotive, aerospace and sporting goods due to the properties of these composites as strength, durability, low weight and low cost.

There are in the literature studies of various methods of recycling carbon fiber at the end of life from parts made with this material. This work reports a study of the polyacrylonitrile carbon fiber reinforced polymer recycling from diglicicil epoxy ether of bisphenol A composite. Initial studies were aimed at finding the best condition to remove the polymer matrix and thereby recover the carbon fiber by heat treatment in a muffle furnace. The matrix was removed at 450°C without degradation of the carbon fiber at 2 hours. The removal of the meanly volatile substances was verified with the Gas Chromatography analysis. The carbon fiber was incorporated randomly in the polyurethane matrix without chemical pre-treatment. The confirmation of the removal of the resin carbon fiber was obtained through the Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The characterization of the carbon fiber reinforced polyurethane composite was performed using the techniques: Thermogravimetric Analysis (TGA), Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and FTIR. Thus, it was observed that the carbon fiber reinforced polyurethane at 2 % and 3% showed improvement in the mechanical properties since the storage modulus value was 3 and 4 times more than pure PU, respectively. Moreover, the glass transition temperature was more than 140°C for the composite polyurethane/carbon fiber and 110°C for the PU pure.

SUMÁRIO

<i>RESUMO</i>	<i>viii</i>
<hr/> <hr/>	
<i>ABSTRACT</i>	<i>ix</i>
<hr/> <hr/>	
<i>ÍNDICE DE TABELAS</i>	<i>xiv</i>
<hr/> <hr/>	
<i>ÍNDICE DE FIGURAS</i>	<i>xv</i>
<hr/> <hr/>	
<i>ABREVIATURAS E SIGLAS</i>	<i>xix</i>
<hr/> <hr/>	
<i>1 INTRODUÇÃO</i>	<i>1</i>
<hr/> <hr/>	
<i>2 OBJETIVOS</i>	<i>3</i>
<hr/> <hr/>	
<i>2.1 Objetivos Gerais</i>	<i>3</i>
<hr/> <hr/>	
<i>2.2 Objetivos específicos</i>	<i>4</i>
<hr/> <hr/>	
<i>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</i>	<i>4</i>
<hr/> <hr/>	
<i>3.1 Resina Epóxi</i>	<i>4</i>
<hr/> <hr/>	
3.1.1 Características.....	<i>4</i>
<hr/> <hr/>	
3.1.2 Estrutura da resina epóxi	<i>5</i>
<hr/> <hr/>	
3.1.3 Resina epóxi curada.....	<i>6</i>
<hr/> <hr/>	
<i>3.2 Fibra de Carbono</i>	<i>9</i>
<hr/> <hr/>	
3.2.1 Processo de produção da fibra de carbono de base de poliácrlonitrila	<i>11</i>
<hr/> <hr/>	
3.2.1.1 Estabilização ou oxidação.....	<i>12</i>
<hr/> <hr/>	
3.2.1.2 Carbonização	<i>13</i>
<hr/> <hr/>	
3.2.1.3 Grafitação	<i>14</i>

3.2.1.4 Tratamento Superficial da fibra de carbono.....	14
3.2.2 Classificação da fibra de carbono.....	15
3.3 Compósitos.....	17
3.4 Compósitos reforçados com fibra.....	17
3.4.1 Comprimento da fibra.....	18
3.4.2 Fibras alinhadas contínuas e descontínuas e descontínuas aleatória.....	20
3.5 Reciclagem e reutilização.....	21
3.6 Compósito de poliuretana e fibra de carbono.....	24
3.7 Estabilidade Térmica.....	26
3.8 Temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão.....	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1 Apresentação e preparação da matéria-prima.....	28
4.2 Classificação granulométrica do compósito de fibra de carbono fragmentado.....	30
4.3 Tratamento térmico da fibra de carbono.....	30
4.4 Tratamento térmico da Fibra de Carbono sem uso (Não Reciclada) - FCNR.....	31
4.5 Tratamento térmico do compósito.....	32
4.6 Análise dos gases liberados no tratamento térmico do compósito.....	33
4.7 Compósito de PU e fibra de carbono reciclada.....	34
4.8 Técnicas de caracterização.....	37
4.8.1 Microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	37

4.8.2 Análise termogravimétrica ou Termogravimetria (TG)	37
<hr/>	
4.8.3 Cromatografia gasosa	38
<hr/>	
4.8.4 Análise térmica dinâmico mecânica (DMA ou DMTA)	38
<hr/>	
4.8.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	39
<hr/>	
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
<hr/>	
5.1 Resultados da classificação granulométrica do compósito estudado.....	40
<hr/>	
5.2 Resultados de ensaios da Fibra de Carbono sem uso (Não Reciclada) - FCNR.....	41
<hr/>	
5.2.1 Resultados de MEV da FCNR que não foi submetida ao tratamento térmico	41
<hr/>	
5.2.2 Tratamento térmico da FCNR.....	42
<hr/>	
5.2.3 Resultados para FCNR F450-3.....	43
<hr/>	
5.2.4 Resultados para FCNR F500-3.....	43
<hr/>	
5.2.5 Resultados para FCNR F600-3.....	44
<hr/>	
5.3 Resultados para a resina epóxi.....	45
<hr/>	
5.4 Resultados dos ensaios do compósito sem tratamento térmico.....	46
<hr/>	
5.4.1 Resultados dos ensaios de MEV do compósito sem tratamento térmico.....	46
<hr/>	
5.4.2 Resultados das análises de TG do compósito sem tratamento térmico.....	47
<hr/>	
5.4.3 Resultados das análises de FTIR do compósito sem tratamento térmico	49
<hr/>	
5.5 Resultados dos ensaios de tratamento térmico do compósito	53
<hr/>	
5.5.1 Resultados para os compósitos C200-2, C300-2 e C400-2.....	53
<hr/>	
5.5.2 Resultados para a Fibra de Carbono Reciclada (FCR) a partir do compósito C450-2.....	54

5.5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito C450-2	54
<hr/>	
5.5.2.2 Análise Termogravimétrica (Termogravimetria) do compósito C450-2	54
<hr/>	
5.5.2.3 Análise de FTIR do compósito C450-2	55
<hr/>	
5.5.3 Resultados para a fibra reciclada (FCR) a partir do compósito C700-1	56
<hr/>	
5.5.3.1 Micrografia eletrônica de varredura do compósito C700-1	56
<hr/>	
5.5.3.2 Análise termogravimétrica do compósito C700-1	57
<hr/>	
5.6 Resultados dos ensaios de cromatografia gasosa	58
<hr/>	
5.7 Resultados para o compósito de PU - Fibra de carbono	60
<hr/>	
5.7.1 Análise de FTIR dos compósitos de PU e fibra de carbono.....	60
<hr/>	
5.7.2 Análise Termogravimétrica dos compósitos de PU e fibra de carbono.....	65
<hr/>	
5.7.3 Análise de DMA do compósito de PU e FC	68
<hr/>	
6 CONCLUSÕES	72
<hr/>	
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	72
<hr/>	
8 BIBLIOGRAFIA.....	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Alguns materiais precursores comercialmente importantes para produção de fibra de carbono	9
Tabela 2. Propriedades de fibras de carbono de base de poliacrilonitrila.....	16
Tabela 3. Propriedades da fibra de carbono estudada no presente trabalho	28
Tabela 4. Peneiras utilizadas para classificação granulométrica do compósito	30
Tabela 5. Condições de tratamento térmico da fibra de carbono sem uso.....	32
Tabela 6. Parâmetros experimentais do compósito de fibra de carbono e resina epóxi tratado termicamente	32
Tabela 7. Condições para obtenção do compósito PU e fibra de carbono.....	35
Tabela 8. Tratamento térmico da FCNR para verificar a estabilidade.....	43
Tabela 9. Propriedades térmicas do sistema de DGEBA/MeTHPA/dimetilbenzilamina	45
Tabela 10. Propriedades térmicas da resina epóxi pura e da resina epóxi com fibra de carbono..	49
Tabela 11 Propriedades térmicas do compósito de fibra de carbono e resina epóxi	49
Tabela 12. Deformações da resina DGEBA resultantes da análise de FTIR.....	52
Tabela 13. Deformações de Poliuretana reforçada com fibra de carbono	65
Tabela 14. Residual a 700°C da análise de TG de PU e PU com fibra	65
Tabela 15. Resultados obtidos nas análises de DMA.	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da resina epóxi.....	6
Figura 2. Mecanismo da síntese de resina epóxi a partir de bisfenol A e epicloridrina.	6
Figura 3. Estrutura do anidrido metil tetrahidroftálico (C ₉ H ₁₀ O ₃).	7
Figura 4. Reação de cura da resina epóxi com endurecedor anidrido ftálico e amina terciária como catalisador.	8
Figura 5. Estrutura da resina epóxi curada em que o “E” representa o restante da estrutura da resina epóxi.....	9
Figura 6. Representação tridimensional da estrutura da fibra de carbono.....	10
Figura 7. Fluxograma resumido do processo de fabricação da fibra de carbono.	12
Figura 8. Mudanças na estrutura da fibra de carbono de base PAN durante a etapa de estabilização do processo de manufatura.....	13
Figura 9. Mudanças estruturais da fibra de carbono base PAN durante a etapa de carbonização do processo de manufatura.	13
Figura 10. Reação de denitrogenação mostrando mudanças estruturais da fibra de carbono de base PAN durante a etapa de grafitização do processo de manufatura.....	14
Figura 11. Padrão de deformação na matriz que está envolvendo uma fibra submetida a uma carga de tração.	18
Figura 12. Perfis tensão-posição para um compósito reforçado com fibra submetido a uma tensão de tração igual ao limite de resistência à tração da fibra σ_f^* quando o comprimento da fibra l é (a) igual ao comprimento crítico l_c , (b) maior do que l_c e (c) menor do que l_c	20
Figura 13. Representação esquemática das orientações das fibras em compósitos. (a) Fibras alinhadas e contínuas, (b) fibras alinhadas e descontínuas e (c) fibras desordenadas e descontínuas.	21
Figura 14. Sistema utilizado para reciclagem de fibra de carbono.....	24
Figura 15. Reação de produção do pré-polímero.	25
Figura 16. Reação de síntese da poliuretana.....	26
Figura 17. Compósito de FC e resina epóxi após a descaracterização. A. Fragmentos reunidos. B. Foto em detalhe de alguns fragmentos.	29
Figura 18. Fluxograma do processo utilizado para reciclagem de fibra de carbono.	29

Figura 19. Mufla utilizada no tratamento térmico. Em destaque está a aparelhagem utilizada para a coleta dos gases gerados durante a queima do compósito.....	31
Figura 20. Estrutura do 4,4' difenilmetano diisocianato (MDI).....	35
Figura 21. Foto do molde utilizado para preparar as placas de PU e fibra de carbono.....	35
Figura 22. Imagens de fibra de carbono recuperada. A. ampliada 80 x. B. Ampliada 120x.....	36
Figura 23. Foto da primeira placa feita de PU e fibra de carbono reciclada (aproximadamente 5 % em massa de fibra de carbono).....	36
Figura 24. Foto das placas de PU e compósito de PU e FC: 1%, 2%, 3% em massa, e amostra preliminar de aproximadamente 3% da direita para a esquerda.....	37
Figura 25. Equipamento de DMA, modelo Q 800, TA Instruments (a). Corpo de prova de PU pura fora da garra (b). Corpo de prova de PU pura na garra para análise (c).....	39
Figura 26. Gráfico da classificação granulométrica do compósito de fibra de carbono e resina epóxi.....	41
Figura 27. Micrografias de superfície de MEV das fibras de carbono não recicladas sem tratamento térmico FTamb ampliada 1000x (a), 2000x (b), 3000x (c) e 4000x (d).....	42
Figura 28. Micrografias de superfície da fibra de carbono sem uso (não reciclada) F450-3 ampliada 3000 x (a) e ampliada 6000 x (b).....	43
Figura 29. Micrografias de superfície da fibra de carbono sem uso F500-3 2000x (a) e 6000x (b).	44
Figura 30. Micrografias de superfície das fibras de carbono sem uso F600-3 6000x (a) e 3000x (b).	44
Figura 31. A curva de cor preta se refere à Análise Termogravimétrica da resina epóxi em atmosfera de ar sintético. A curva vermelha é a derivada da TG.....	45
Figura 32. Micrografias de superfície de MEV do compósito fragmentado (a) ampliada 500x, (b) ampliada 1000x, (c) ampliada 2000x e (d) ampliada 4000x.....	46
Figura 33. A curva de cor preta se refere à Análise Termogravimétrica do compósito de fibra de carbono e resina epóxi. A curva vermelha é a derivada da TG.....	48
Figura 34. Curvas de TG da resina epóxi pura (preto) e resina modificada com fibra de carbono (vermelho).	48
Figura 35. Estrutura molecular da DGEBA.....	51
Figura 36. Comparativo entre espectros de absorção na região do infravermelho da resina epóxi	

DGEBA em azul e do compósito de fibra de carbono e resina epóxi DGEBA em vermelho.	51
Figura 37. Ampliação da região entre 1800 e 600 cm^{-1} . Comparativo entre espectros de absorção na região do infravermelho da resina epóxi DGEBA em azul e do compósito de fibra de carbono e resina epóxi DGEBA em vermelho.	52
Figura 38. Foto da fibra após tratamento térmico (a) C200-2, (b) C300-2 e (c) C400-2.	53
Figura 39. Micrografias de superfície de MEV para a amostra C450-2 ampliada 1000x (a) e C450-2 ampliada 4000x (b).	54
Figura 40. Curva referente à análise termogravimétrica da fibra de carbono reciclada a 450°C (na cor preta). A curva vermelha é a derivada da TG. Análise realizada em atmosfera de ar sintético.	55
Figura 41. Comparativo entre espectros de absorção na região do infravermelho da fibra de carbono reciclada, da resina epóxi e do compósito de fibra de carbono e resina epóxi.	56
Figura 42. Micrografias de superfície de MEV para o C700-1 ampliada 5017x (a) e (b), ampliada 1000x (c) e ampliada 10000x (d).	57
Figura 43. Curva da análise termogravimétrica da fibra de carbono recuperada a 700°C em atmosfera de argônio (na cor preta). A curva vermelha é a derivada da TG.	58
Figura 44. Variação da concentração de metano (ppm) em função do tempo (minutos) gerado no tratamento térmico do compósito a 450 °C.	59
Figura 45. Variação da concentração de CO ₂ (ppm) em função do tempo (minutos) gerado durante o tratamento térmico do compósito a 450 °C.	59
Figura 46. Variação da concentração de N ₂ O (ppb) em função do tempo (minutos) gerado durante o tratamento térmico do compósito a 450 °C.	60
Figura 47. Estrutura molecular da Poliuretana.	61
Figura 48. Comparativo entre espectros de absorção na região do infravermelho de poliuretana pura e da PU reforçada com fibra de carbono reciclada (1%).	62
Figura 49. Comparativo entre espectros de absorção na região do infravermelho de poliuretana pura e da PU reforçada com fibra de carbono reciclada (2%).	62
Figura 50. Comparativo entre espectros de absorção na região do infravermelho de poliuretana pura e da PU reforçada com fibra de carbono reciclada (3%).	63
Figura 51. Comparativo entre espectros de infravermelho. O espectro em azul é relativo à DGEBA, em vermelho é a PU pura e em preto é a PU reforçada com fibra de carbono reciclada	

(1%).	63
Figura 52. Espectros comparativos de PU pura com as amostras de PU reforçada com fibra de carbono reciclada (1,2 e 3%) entre 3600 e 2600 cm^{-1} .	64
Figura 53. Espectros comparativos de PU pura com as amostras de PU reforçada com fibra de carbono reciclada (1,2 e 3%) entre 2000 e 700 cm^{-1} .	64
Figura 54. Resultado da análise termogravimétrica do compósito de PU-FC 1%. A curva de cor preta é referente à TG do compósito de PU e fibra a 1%. A curva vermelha é a derivada da TG.	66
Figura 55. Resultado da análise termogravimétrica do compósito de PU-FC 2%. A curva de cor preta é referente à TG do compósito de PU e fibra a 2%. A curva vermelha é a derivada da TG.	66
Figura 56. Resultado da análise termogravimétrica do compósito de PU-FC 3%. A curva de cor preta é referente à TG do compósito de PU e fibra a 3%. A curva vermelha é a derivada da TG.	67
Figura 57. Resultado da análise termogravimétrica da matriz pura de PU. A curva de cor preta é referente à TG da PU pura. A curva vermelha é a derivada da TG.	67
Figura 58. Gráfico de DMA da poliuretana pura.	68
Figura 59. Resultado de DMA para a amostra de PU e FC a 2%.	69
Figura 60. Resultado de DMA para a amostra de PU e FC a 3%.	69
Figura 61. Gráfico de DMA da poliuretana reforçada com fibra de carbono.	70

ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AFRA - Aircraft Fleet Recycling Association

CG - Cromatografia Gasosa

CADRI - Certificado de Movimentação de Resíduos de Interesse Ambiental

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DGEBA -Éter Diglicidil do bisfenol A

DMA - Dynamic Mechanical Analysis

DMTA - Dynamic Mechanical Thermal Analysis

ECD - Electron Capture Detector

FC - Fibra de Carbono

FID - Flame Ionization Detector

FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy

HNO₃ - Ácido Nítrico

HM - High Modulus

HT - High Strength

IM - Intermediate Modulus

IUPAC-International Union of Pure and Applied Chemistry

LM - Low Modulus

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

SEM - Scanning Electron Microscopy

PAMELA-LIFE - Process for Advanced Management of End of Life Aircraft

PAN - Poliacrilonitrila

PU – Poliuretana

Tg - Transição vítrea

TGA- MS - Balança Termogravimétrica Acoplada ao Espectrômetro de Massa

TG ou TGA – Termogravimetria ou Análise Termogravimétrica

MeTHPA - Anidrido Metil Tetrahidroftálico

Tm - Temperatura de fusão

UFSCar - Universidade Federal de São Carlos

UHM - Ultra High Modulus

VOC - Compostos Orgânicos Voláteis

l - comprimento da fibra

l_c - comprimento crítico da fibra

T_c - Menor resistência ao cisalhamento da matriz ou da interface

σ - carga de tração

σ_f* - limite de resistência à tração

1 INTRODUÇÃO

Polímeros reforçados com fibra de carbono são materiais de engenharia de grande interesse comercial principalmente nos setores automotivo, aeroespacial e de produtos esportivos devido às propriedades que apresentam como durabilidade, baixa densidade e resistência à corrosão (Nahil e Williams, 2011).

O desenvolvimento da tecnologia de compósitos foi alavancado pela constante necessidade de redução de peso em aeronaves e estruturas espaciais (Silva e Rezende, 2003).

Observa-se que o aumento da aplicação de polímero termofixo reforçado com fibra de carbono na indústria está acarretando um crescimento elevado da quantidade de material de descarte, tanto o removido durante os processos de manufatura, assim como o componente que se encontra no final da vida útil (Jiang *et al*, 2009).

Sabe-se que de acordo com a Resolução CONAMA n° 358/2005, compete ao gerador o gerenciamento dos resíduos desde a origem até a disposição final. A Política Estadual de Resíduos Sólidos, lei estadual 12.300 de 16 de março de 2006 (regulamentada pelo decreto estadual n° 54.645 de 05 de agosto de 2009) também observa o princípio do poluidor-pagador, em que a gestão dos resíduos é de responsabilidade dos geradores.

A reciclagem de termorrígido é um problema devido ao fato que as matrizes poliméricas termofixas após o processo de cura formam ligações cruzadas que impedem que o polímero seja remoldado. Com isso, os procedimentos mais comuns de disposição final dos termofixos são: estocagem, co-processamento, incineração e aterro.

A estocagem é uma forma de disposição que pode ser limitada pelo espaço que o gerador tem para armazenagem do material. Esse procedimento é utilizado geralmente de forma provisória.

O co-processamento consiste no reaproveitamento de resíduos em fornos de produção de cimento, cuja atividade é licenciada pela Resolução CONAMA 264/1999. Nesse processo, o resíduo pode ser utilizado como matéria-prima desde que apresente composição similar à empregada na produção de cimento. Além disso, o resíduo também pode ser utilizado como substituto de combustível para fins de reaproveitamento de energia.

A desvantagem de utilizar esse processo como destino final do resíduo, é que o gerador não tem lucro algum no trâmite à medida que ele deve pagar pela retirada do material, pelo custo

do co-processamento e providenciar junto ao órgão ambiental do estado o documento de movimentação conhecido como CADRI (Certificado de Movimentação de Resíduos de Interesse Ambiental).

A incineração também é uma possível forma de destino final da fibra de carbono. Esse procedimento também demanda gastos como transporte, barricas de papelão que conterão o material a ser incinerado, custo da operação e o documento de movimentação (CADRI).

No Brasil é permitido descartar a fibra de carbono em aterros uma vez que segundo a ABNT NBR 10004:2004, esse material é classificado como resíduo classe II B, ou seja, não perigoso e inerte.

No entanto, quando se opta por um desses procedimentos para destinar a fibra de carbono, o gerador tem prejuízo duplicado à medida que se paga para descartar um material que possui um custo elevado.

A reciclagem é a forma de dispor resíduos que traz maiores benefícios ao meio ambiente uma vez que contribui para diminuir a poluição de solo, ar e água, prolonga a vida útil dos aterros sanitários, gera receita com a comercialização dos recicláveis e estimula a concorrência à medida que produtos reciclados são comercializados em paralelo aos gerados a partir de matéria-prima virgem.

Um dos objetivos da lei nacional número 12.305, de dois de agosto de 2010, referente à Política Nacional de Resíduos Sólidos é o incentivo à indústria da reciclagem, tendo em vista fomentar o uso de matérias primas e insumos de derivados de materiais reciclados e recicláveis. Além disso, essa lei tem como diretriz de gestão e gerenciamento aplicável aos resíduos sólidos a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos.

Observa-se também, que a reciclagem de compósitos termofixos é de interesse mundial. A legislação européia, por exemplo, pressiona para que se faça um controle rígido do descarte do material. A responsabilidade do destino final é de quem o gerou e a disposição em aterros está limitada àqueles já existentes, ou seja, não é permitido gerar novos aterros para descartar esse material (Pimenta e Pinho, 2011).

Observa-se que grande quantidade de resíduo de fibra de carbono é proveniente de aeronaves retiradas de circulação e destinadas para descarte. A Boeing, para tentar amenizar o problema ambiental, tornou-se integrante da AFRA (Aircraft Fleet Recycling Association) que é

uma associação não governamental sem fins lucrativos composta por companhias que possuem o mesmo interesse de dar um destino sustentável para as peças de aeronaves que estão fora de serviço (Yang *et al.*, 2012).

De acordo com Yang (2012), a fibra de carbono já é recuperada pela Boeing a partir do processo de pirólise. Esta fibra recuperada tem sido testada em componentes não estruturais de aviões (Carberry, 2008).

Outra empresa que também faz parte da AFRA é a Embraer que se uniu a associação em julho de 2011. Além da AFRA existe o projeto PAMELA-LIFE (Process for Advanced Management of End of Life Aircraft) criado pela Airbus em 2005 com o mesmo objetivo de dar um destino sustentável para os aviões em desuso. Da mesma forma que a Boeing, a Airbus utiliza o sistema de pirólise para extrair a fibra de carbono da matriz polimérica. Porém, o maior desafio atual é estabelecer um mercado para o material reciclado (Yang *et al.*, 2012).

Assim, a reciclagem de fibra de carbono de compósitos poliméricos é um tema bastante atual. Estudos relacionados ao tema podem ser encontrados na literatura técnica nacional e internacional, como por exemplo: caracterização de fibra de carbono reciclada a partir de n-propanol supercrítico (Jiang *et al.*, 2009), (Hyde *et al.*, 2006), reciclagem da fibra com água em condições supercríticas (Yuyan *et al.*, 2009), (Bai *et al.*, 2010), reciclagem com fluidos diversos sob condições supercrítica e subcrítica (Pinero *et al.*, 2008), (Motonobu, 2009), reciclagem de fibra de carbono através de pirólise (Nahil e Williams, 2011), (Cunliffe *et al.*, 2003), (Pickering, 2006), uso da técnica de análise termogravimétrica acoplada e espectrometria de massa (TG-MS) para investigar a decomposição oxidativa de compósito de fibra de carbono e resina epóxi (Jiang *et al.*, 2007) e reciclagem de fibra de carbono para aplicações estruturais (Pimenta e Pinho, 2011).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho tem por objetivo propor um processo para reciclar a fibra de carbono (FC) presente em compósito de resina epóxi. A fibra de carbono reciclada foi utilizada como material de reforço de poliuretana (PU).

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o compósito original de fibra de carbono e resina epóxi através das técnicas de Análise Termogravimétrica (TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).
- Estabelecer as melhores condições de temperatura e tempo para separar a fibra de carbono da resina com a menor alteração nas propriedades da fibra de carbono.
- Analisar os gases que são eliminados no processo de queima do compósito através de Cromatografia Gasosa (CG) e também por CG acoplado ao espectrômetro de massa (MS)
- Caracterizar a fibra reciclada e não reciclada através das técnicas de TG, MEV e FTIR.
- Utilizar a fibra de carbono reciclada como material de reforço de Poliuretana (PU).
- Caracterizar a PU pura e o compósito de PU / fibra de carbono reciclada através das técnicas de TG, DMA e FTIR.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Resina Epóxi

3.1.1 Características

Resinas epóxi são resinas termofixas ou termorrígidas de alto desempenho amplamente utilizadas comercialmente. Estas resinas são matérias-primas em vários setores industriais como a indústria eletroeletrônica, de embalagem, construção civil e transporte. As aplicações de maior volume incluem tintas, recobrimento de pisos, adesivos, equipamentos para indústria química, laminados elétricos e eletrônicos (Nasseh, 2007).

A resina epóxi apresenta durabilidade, grande adesão e compatibilidade com diversos materiais. Além disso, as matérias-primas utilizadas para a síntese da resina epóxi apresentam custo relativamente baixo. As resinas epóxi, geralmente, permitem fácil incorporação de aditivos

resultando em uma formulação que pode ser facilmente adaptada em vários processos de manufatura (Petrie, 2006).

3.1.2 Estrutura da resina epóxi

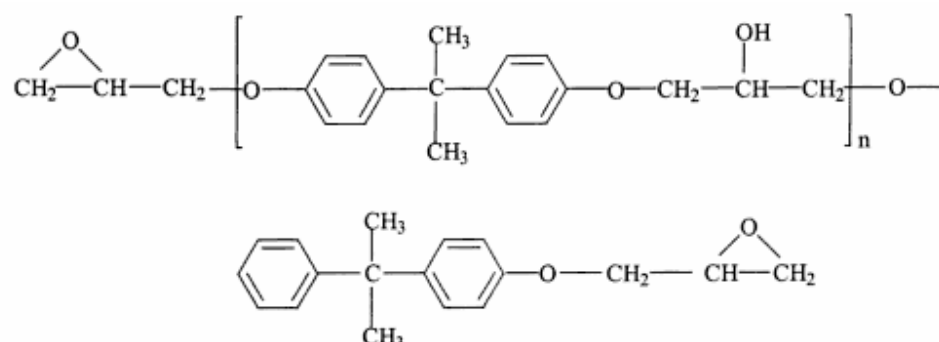
O termo epóxi refere-se à presença em sua estrutura do anel epoxídico que é constituído por um oxigênio ligado a dois carbonos. A resina epóxi pode conter mais de um grupo epoxídico cujo número do grupo por molécula determina a funcionalidade da resina (Petrie, 2006).

O grupo epoxídico terminal da resina e o grupo hidroxila são altamente reativos. Os anéis aromáticos são responsáveis pelo alto grau de resistência química e térmica. A sequência de alifáticos entre ligações éter confere resistência química e certa flexibilidade (Petrie, 2006).

De acordo com Nasseh (2007), a resina epóxi mais utilizada tem como base o diglicidil éter do Bisfenol A (DGEBA) que é a resina do compósito estudado no presente trabalho. A estrutura da DGEBA está apresentada na figura 1. A DGEBA é sintetizada a partir de uma reação entre epicloridrina e o bisfenol-A (2,2-bis (p-hidroxifenil) propano). Esta reação é apresentada na figura 2.

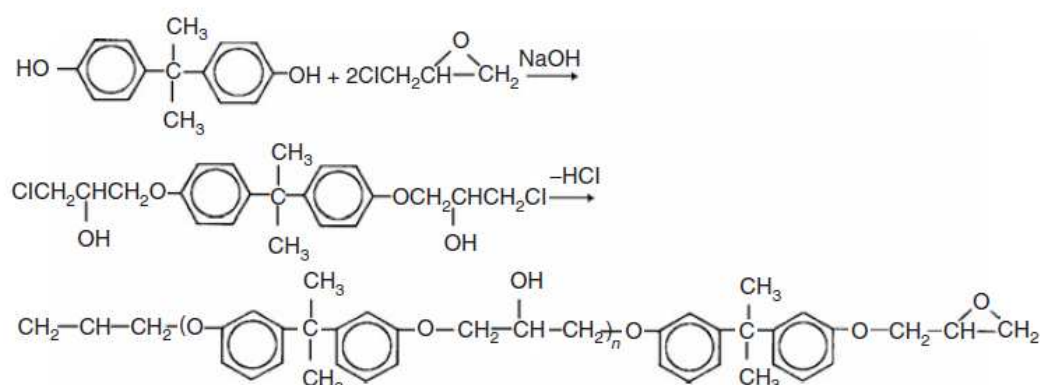
De acordo com Petrie (2006), a proporção entre os componentes epicloridrina : bisfenol-A determina a extensão da reação e a massa molar, ou seja, o valor de n unidades repetitivas na cadeia molecular da resina epóxi. O valor de n está relacionado com a fase da resina. Quando n é entre 0 e 1 a resina é líquida. Quando n é maior que 1 a resina é sólida. A resina epóxi DGEBA estudada apresenta massa molar média menor que 700 e o valor de n é de 0,1 a 0,2, ou seja, essa resina é líquida à temperatura ambiente.

Figura 1. Estrutura da resina epóxi.



Fonte: Petrie, 2006

Figura 2. Mecanismo da síntese de resina epóxi a partir de bisfenol A e epícloridrina.



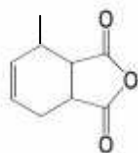
Fonte: Petrie, 2006

3.1.3 Resina epóxi curada

O sistema epóxi é formado por uma resina e um agente de cura. Esse agente de cura ou endurecedor é responsável pela reação de conversão da resina epóxi em polímero termorrígido constituído por uma rede de moléculas altamente entrecruzadas (Petrie, 2006).

De acordo com Campbell (2010), a cura é um processo exotérmico que consiste na abertura do grupo epóxi pelo endurecedor para formar a ligação cruzada. O endurecedor utilizado no processo de cura do compósito estudado neste trabalho é o anidrido metil tetrahidroftálico ($C_9H_{10}O_3$) – MeTHPA que está apresentado na figura 3.

Figura 3. Estrutura do anidrido metil tetrahidroftálico ($C_9H_{10}O_3$).



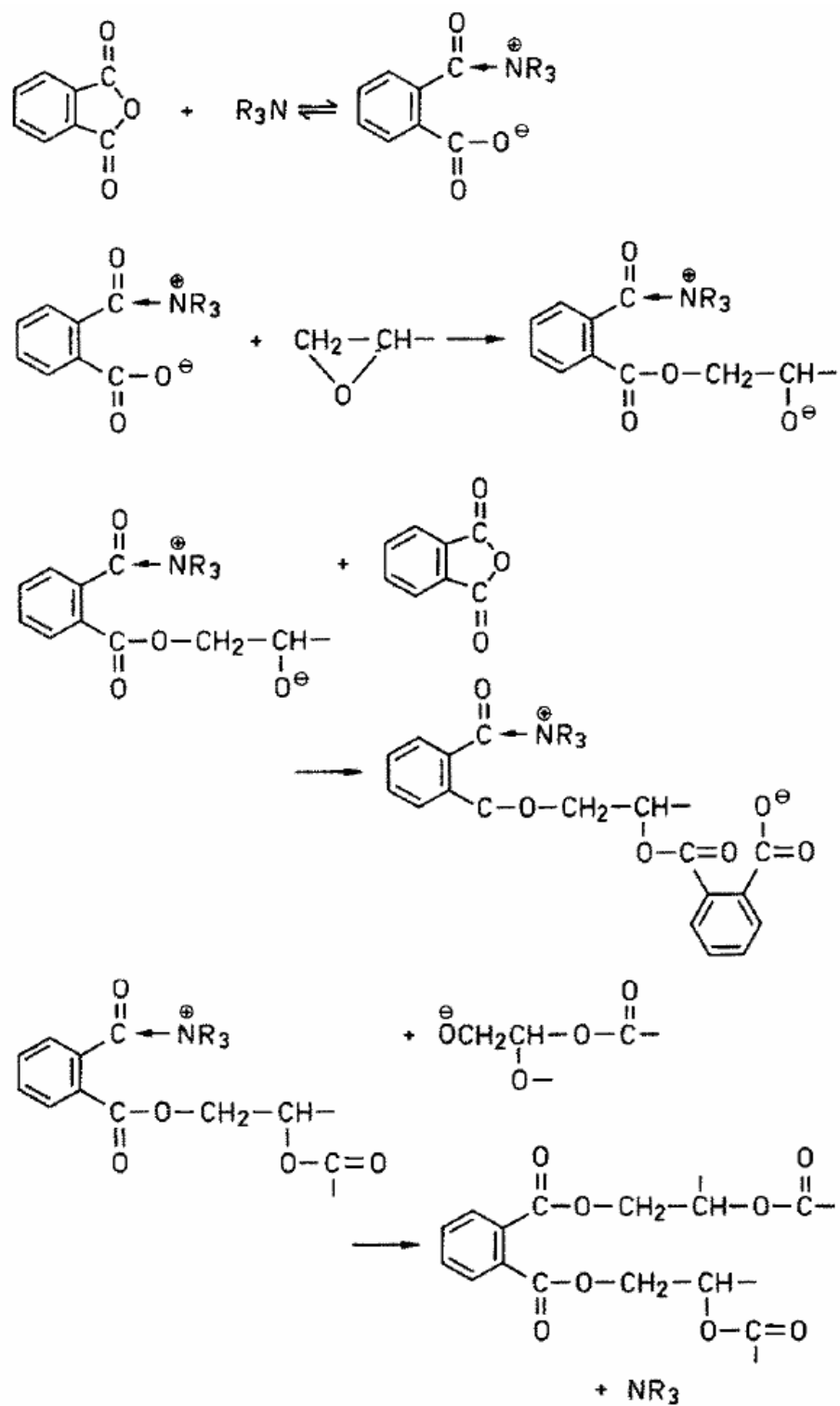
Fonte: Adaptado de Petrie, 2006

Os polímeros com ligações cruzadas apresentam cadeias unidas covalentemente, formando uma rede tridimensional, de modo que a sua separação pelo calor ou por outro meio qualquer implica em degradação do material polimérico.

A cura com endurecedor anidrido geralmente requer adição de um catalisador para aumentar a velocidade do processo. O acelerador utilizado no processo de cura do compósito estudado neste trabalho é a dimetilbenzilamina - fórmula molecular: $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$.

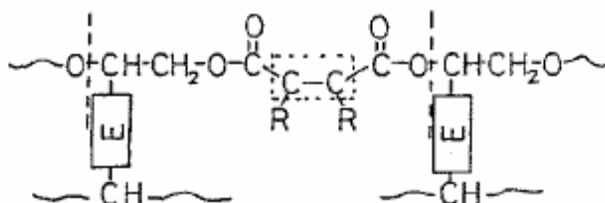
Kamon (1985) sugeriu em seu trabalho um mecanismo de cura de resina epóxi DGEBA usando para tanto anidrido ftálico e amina terciária, como agente de cura e catalisador, respectivamente. A reação está apresentada na figura 4. A estrutura da resina curada é mostrada na figura 5.

Figura 4. Reação de cura da resina epóxi com endurecedor anidrido ftálico e amina terciária como catalisador.



Fonte: Kamon, 1985

Figura 5. Estrutura da resina epóxi curada em que o “E” representa o restante da estrutura da resina epóxi.



Fonte: Kamon, 1985

3.2 Fibra de Carbono

A fibra de carbono é produzida a partir do processo de pirólise controlada de uma fibra orgânica precursora. Os precursores mais importantes comercialmente são as fibras de base raion, poliácridonitrila e piche. Esses precursores, suas estruturas químicas e seus rendimentos de fibra de carbono estão apresentados na tabela 1 (Chawla, 1998).

Tabela 1. Alguns materiais precursores comercialmente importantes para produção de fibra de carbono

Precursor	Estrutura	Rendimento (Peso %)
Raion	$(C_6H_{10}O_5)_n$	20-25
Poliácridonitrila (PAN)	$(CH_2-CH)_n$	45-50
Piche	CN	75-85

Fonte: Chawla, 1998

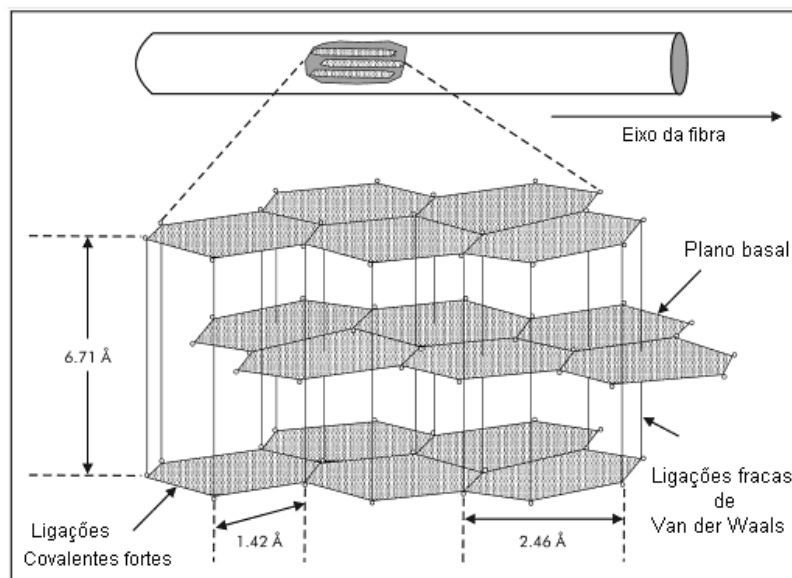
A descoberta da fibra de carbono se deve a Thomas Edson que em 1879 as utilizou em lâmpadas elétricas. No entanto, o desenvolvimento de fibra de carbono de alta resistência e alto módulo ocorreu depois de 1950. A partir de 1960, as fibras de base raion e poliácridonitrila (PAN)

foram patenteadas e comercializadas. A fibra de carbono de base piche foi desenvolvida e comercializada no final da década de 1960 (Strong, 2008).

As fibras de carbono possuem no mínimo 92% em massa de carbono na sua composição. Podem ser curtas ou contínuas. A estrutura da fibra de carbono pode ser cristalina, amorfa ou parcialmente cristalina. A estrutura cristalina consiste em hibridização sp^2 dos átomos de carbono arranjados bidimensionalmente em forma parecida com favo de mel no plano x-y. Conforme mostrado na figura 6 os átomos de carbono de dentro de uma camada estão ligados covalentemente (Chung, 1994).

As ligações entre as camadas são fracas ligações de Van der Waals formando uma estrutura tridimensional. Devido às diferenças entre as ligações no plano e fora do plano, a grafite tem um alto módulo de elasticidade paralelo ao plano e baixo módulo perpendicular ao plano. Assim, a grafite é altamente anisotrópica, isto é, as propriedades dependem da direção em que são medidas.

Figura 6. Representação tridimensional da estrutura da fibra de carbono.



Fonte: Strong, 2008

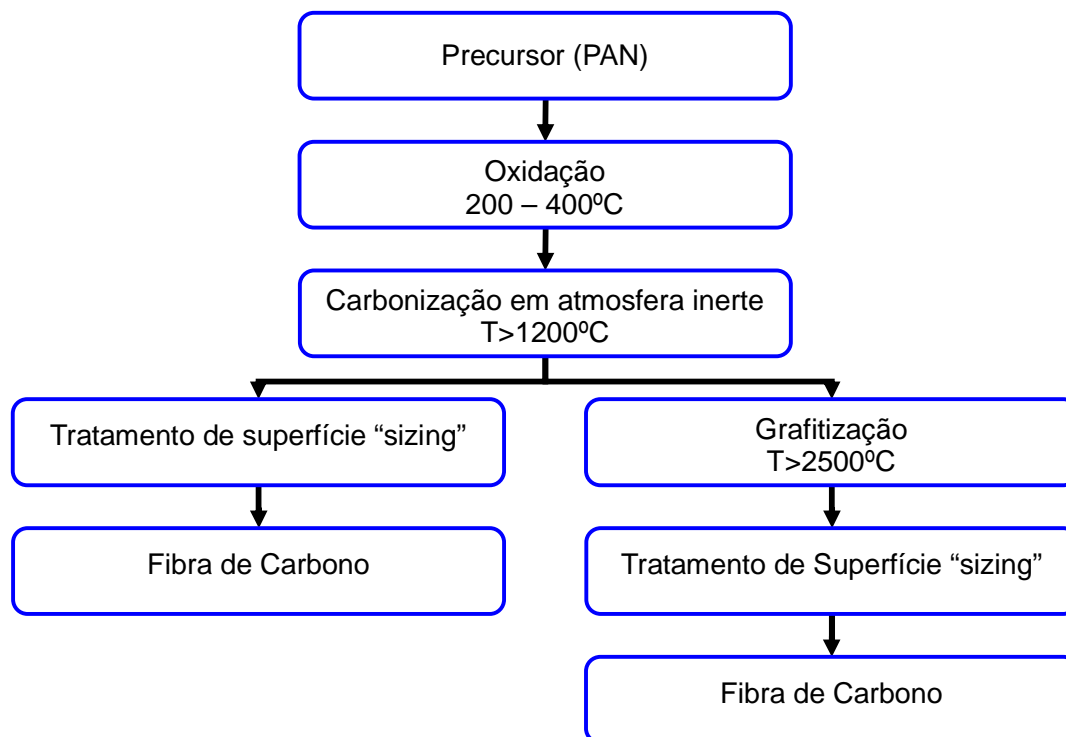
As fibras de carbono são fabricadas a partir de fibras de piche de petróleo, fibras de polímeros (por exemplo: poliacrilonitrila, raion) ou gases carbonáceos (por exemplo, acetileno). Todos esses materiais possuem elevado teor de carbono e todos podem ser convertidos em grafite. As fibras de carbono comerciais são geralmente fabricadas a partir de precursores como piche ou PAN (poliacrilonitrila), sendo que as de base de PAN apresentam propriedades mecânicas que atendem às necessidades do mercado por um preço razoável (Chung, 1994).

3.2.1 Processo de produção da fibra de carbono de base de poliacrilonitrila

O fluxograma da figura 7 apresenta as etapas do processo de fabricação da fibra de carbono base de poliacrilonitrila que é a estudada no presente trabalho.

A produção de PAN é por polimerização de adição cujo monômero é a acrilonitrila ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$) que possui grupo nitrila altamente polar. A conversão de PAN em fibra de carbono requer duas etapas: estabilização e carbonização. Para obter módulo elevado é necessário adicionar no processo mais uma etapa: a grafitização (Chung, 1994).

Figura 7. Fluxograma resumido do processo de fabricação da fibra de carbono.

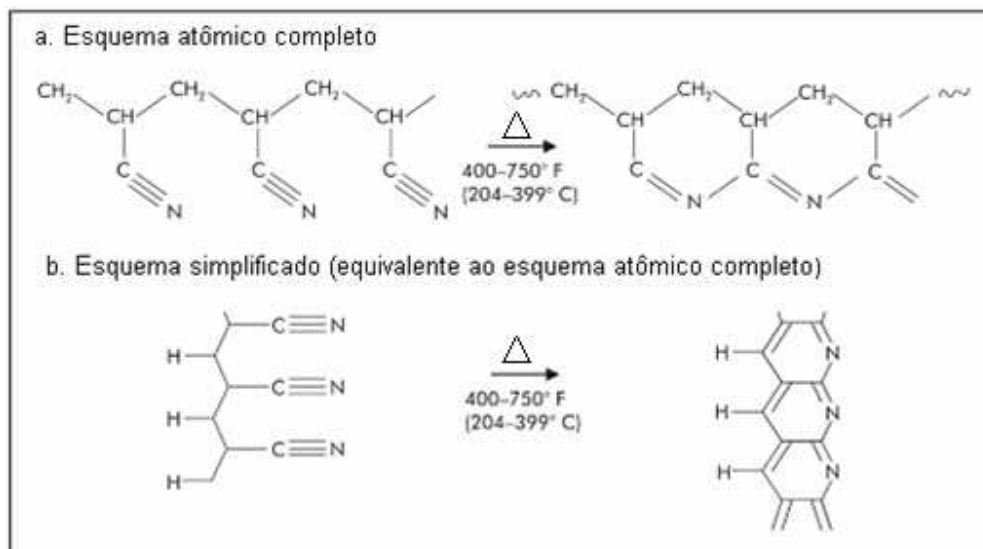


Fonte: Adaptado de www.tohotenax.com/tenax/em/products/pro_carbon02.php

3.2.1.1 Estabilização ou oxidação

O processo de estabilização também chamado de oxidação ocorre em temperaturas de aproximadamente 200 °C a 400 °C. Na oxidação ocorre a quebra das triplas ligações entre C e N e os anéis são formados como mostrado na figura 8 (Strong, 2008).

Figura 8. Mudanças na estrutura da fibra de carbono de base PAN durante a etapa de estabilização do processo de manufatura.

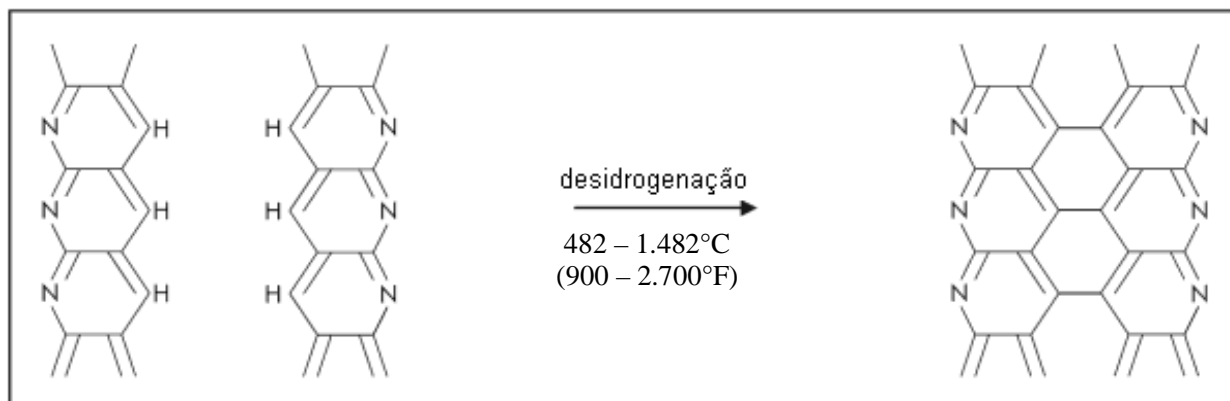


Fonte: Strong, 2008

3.2.1.2 Carbonização

Na carbonização, as fibras são aquecidas a temperaturas superiores a 1200°C em atmosfera inerte de nitrogênio. As moléculas de hidrogênio dos anéis são removidas pelo aquecimento e as cadeias dos anéis se fundem conforme figura 9 (desidrogenação). O teor de carbono após a carbonização é de 80-95% devido à perda de material e encolhimento durante a carbonização uma vez que o diâmetro da fibra é reduzido (Strong, 2008).

Figura 9. Mudanças estruturais da fibra de carbono base PAN durante a etapa de carbonização do processo de manufatura.

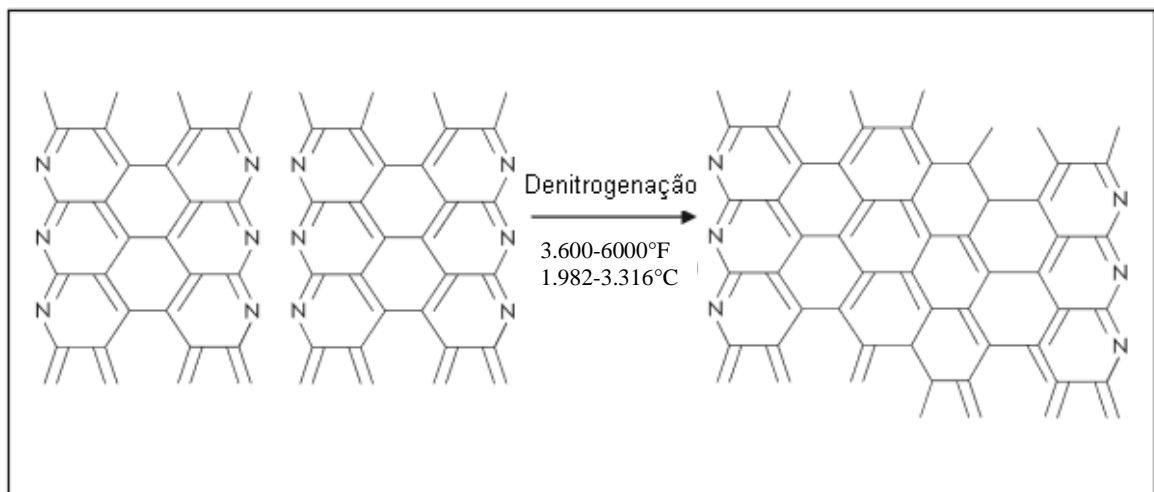


Fonte: Strong, 2008

3.2.1.3 Grafitação

A grafitação é o processo adicional quando existe a necessidade de obter uma fibra de carbono com módulo mais elevado. A grafitação ocorre em temperaturas maiores que 2500 °C, sob atmosfera inerte de nitrogênio. Os átomos de nitrogênio dos anéis são eliminados e a estrutura do anel é consolidada conforme figura 10. O resultado é uma estrutura com poucos átomos de nitrogênio. A quantidade de carbono após a grafitação é geralmente acima de 99%. As diferenças no módulo e resistência das fibras são ditadas pelas condições presentes na grafitação. Fibras de alto-módulo são processadas a temperaturas elevadas e por longo tempo (Strong, 2008).

Figura 10. Reação de denitrogenação mostrando mudanças estruturais da fibra de carbono de base PAN durante a etapa de grafitação do processo de manufatura.



Fonte: Strong, 2008

3.2.1.4 Tratamento Superficial da fibra de carbono

O tratamento superficial de fibra de carbono para reforço de matrizes poliméricas pode ser feito por um processo oxidativo ou através de um agente de revestimento (*size*). O tratamento superficial da fibra de carbono é feito para melhorar a adesão entre fibra e matriz na produção dos compósitos. O *size* também protege a fibra contra danos externos. (Chung, 1994).

No tratamento superficial ocorrem modificações químicas com a produção de grupos

carbonila, hidroxila e carboxila na superfície da fibra. Se por um lado os tratamentos superficiais causam perda de propriedade mecânica da fibra, por outro melhoram as propriedades do compósito (Chung, 1994).

O *size* da fibra de carbono estudada é a resina epóxi que reveste a superfície da fibra de carbono a fim de proporcionar uma maior adesão entre a fibra e a matriz.

3.2.2 Classificação da fibra de carbono

As fibras de carbono que são disponíveis comercialmente estão divididas em três categorias: fibra de aplicação geral, fibra de alto desempenho e fibra de carbono ativado. A fibra de aplicação geral é caracterizada por uma estrutura amorfa e isotrópica, baixa resistência à tração, baixo módulo de elasticidade e baixo custo. O tipo de fibra de alto-desempenho apresenta um elevado módulo que está associado com elevado teor de grafite e maior anisotropia. Já a fibra de carbono ativado apresenta grande quantidade de microporos abertos que agem como sítios de adsorção (Chung, 1994).

Conforme Chung (1994), a fibra de carbono pode ser classificada de acordo com a resistência e o módulo. Com isso, a nomenclatura de acordo com a IUPAC é:

- UHM (ultra high modulus) - Módulo ultra alto – fibra com módulo de elasticidade > 500 GPa.
- HM (high modulus) - Módulo alto – fibra com módulo > 300 GPa.
- IM (Intermediate modulus) - Módulo intermediário – fibra de carbono com módulo até 300 GPa.
- LM (low modulus) - Módulo baixo – fibra com módulo de aproximadamente 100 GPa e baixa resistência. Estrutura isotrópica.
- HT (high strength) - Resistência alta - Fibra de carbono com resistência maior que 3 GPa e razão resistência/módulo entre $1,5$ e 2×10^{-2} . (Chung, 1994)

A classificação de Chung (1994) não define a fibra de carbono de módulo padrão. No entanto, a fibra módulo padrão é apresentada por outros autores como Callister (2007) e Strong (2008). Segundo Callister (2007), a fibra de carbono pode ser classificada como módulo padrão, módulo intermediário e módulo alto, cujos valores típicos do módulo de elasticidade são

respectivamente: 230 GPa, 285 GPa e 400GPa. Com isso, pode-se concluir que a fibra estudada nesse trabalho apresenta módulo padrão.

De acordo com a tabela 2, o módulo e a resistência da fibra de carbono de base PAN, aumentam desde a fibra de módulo padrão até a de módulo intermediário. Observa-se que na fibra de módulo ultra alto a resistência decresce devido aos defeitos que são criados na fibra durante o processo. Nota-se também que o alongamento à ruptura da fibra de piche é menor que o da fibra de base PAN, o que implica no fato que as fibras de piche são usadas nas aplicações em que o baixo alongamento não é um problema (Strong, 2008).

Tabela 2. Propriedades de fibras de carbono de base de poliacrilonitrila.

Tipo de fibra	Resistência à tração ksi* (MPa)	Módulo de tração Msi** (GPa)	Alongamento à ruptura (%)
Base PAN			
Módulo padrão	500 (3.447)	33 (228)	1,6
	653 (4.502)	34 (234)	1,8
	512 (3.530)	33 (228)	1,5
Módulo intermediário	780 (5.378)	40 (276)	2,1
	880 (6.067)	42 (290)	2,1
	924 (6.371)	43 (297)	2,2
Módulo ultra-alto	500 (3.447)	64 (441)	0,5
	640 (4.413)	64 (441)	1,0
	554 (3.820)	85 (586)	0,7
Base Piche			
Módulo padrão	276 (1.903)	55 (379)	0,5
Módulo intermediário	305 (2.103)	75 (517)	0,4
Módulo ultra-alto	525 (3.620)	105 (724)	0,5
	527 (3.633)	128 (883)	0,4
Base Raion			
	110 (758)	6 (42)	---
	119 (821)	5 (35)	---

Fonte: Strong, 2008; *ksi = psi x 10³ **Msi = psi x 10⁶

3.3 Compósitos

Observa-se que há muito tempo na história o homem já se utilizava da combinação de materiais para conseguir outro material com propriedades superiores ao dos componentes separados. Por exemplo, os israelitas no antigo Egito já usavam tijolos de barro reforçados com palha (Strong, 2008).

O compósito pode ser considerado como qualquer material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases. Com isso, a partir da combinação de dois ou mais materiais distintos se obtém melhores combinações de propriedades. As ligas metálicas, as cerâmicas e os polímeros multifásicos são espécies de compósitos (Callister, 2007).

Muitos materiais compósitos são constituídos de apenas duas fases: uma é denominada matriz que é contínua e envolve a outra fase chamada de fase dispersa. As propriedades do compósito são funções das propriedades das fases constituintes, das quantidades relativas e geometria da fase dispersa (Callister, 2007).

De acordo com Callister (2007), a classificação dos materiais compósitos evidencia três divisões principais: o compósito reforçado com partículas, compósitos reforçados com fibras e os estruturais. Nesse trabalho, foi estudado compósito reforçado com fibra.

3.4 Compósitos reforçados com fibra

Dentre as principais características desejadas em compósitos reforçados com fibra de carbono estão a alta resistência e a rigidez em relação ao peso. Essas características são expressas em termos dos parâmetros resistência específica e módulo específico, os quais correspondem, respectivamente, às razões entre o limite de resistência à tração e o peso e entre o módulo de elasticidade e o peso (Callister, 2007).

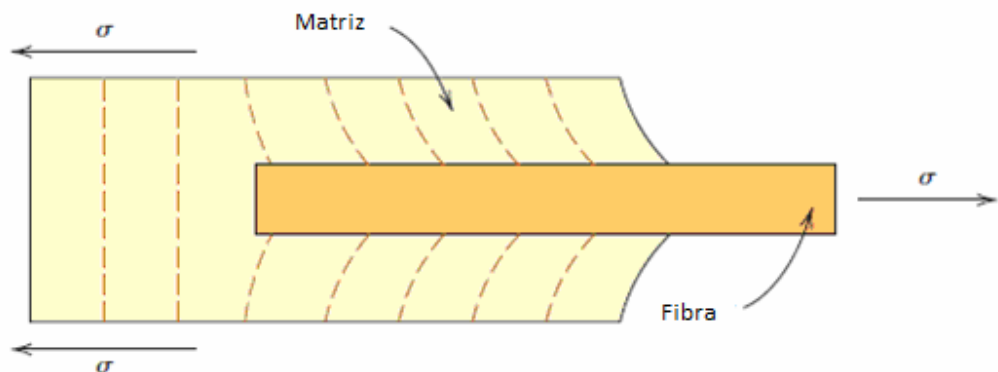
De acordo com Callister (2007), materiais de baixo peso tanto para matriz quanto para a fibra têm sido empregados para fabricar os compósitos a fim de se obter um material com resistência e módulo excepcionalmente elevados.

3.4.1 Comprimento da fibra

Sabe-se que as características mecânicas de um compósito reforçado com fibra dependem não somente das propriedades da fibra como também do grau pelo qual uma carga aplicada é transmitida pela matriz. A magnitude da ligação interfacial entre as fases fibra e matriz é importante para a extensão dessa transmissão de carga (Callister, 2007).

A ligação entre fibra e matriz cessa nas extremidades da fibra sob a aplicação de uma tensão produzindo um padrão de deformação conforme apresentado na figura 11. Dessa forma, nenhuma transmissão de carga ocorre a partir da matriz nas extremidades da fibra (Callister, 2007).

Figura 11. Padrão de deformação na matriz que está envolvendo uma fibra submetida a uma carga de tração.



Fonte: Callister, 2007

Existe um comprimento crítico da fibra que é necessário para um aumento efetivo na resistência e na rigidez de um compósito. De acordo com Callister (2007), esse comprimento crítico (l_c) depende do diâmetro da fibra (d), de sua resistência máxima ou limite de resistência à tração (σ_f^*) e também da resistência da ligação fibra-matriz ou da tensão de escoamento ao cisalhamento da matriz, o que for menor (T_c), conforme a equação 1.

$$l_c = (\sigma_f^* d) / (2T_c)$$

eq. 1

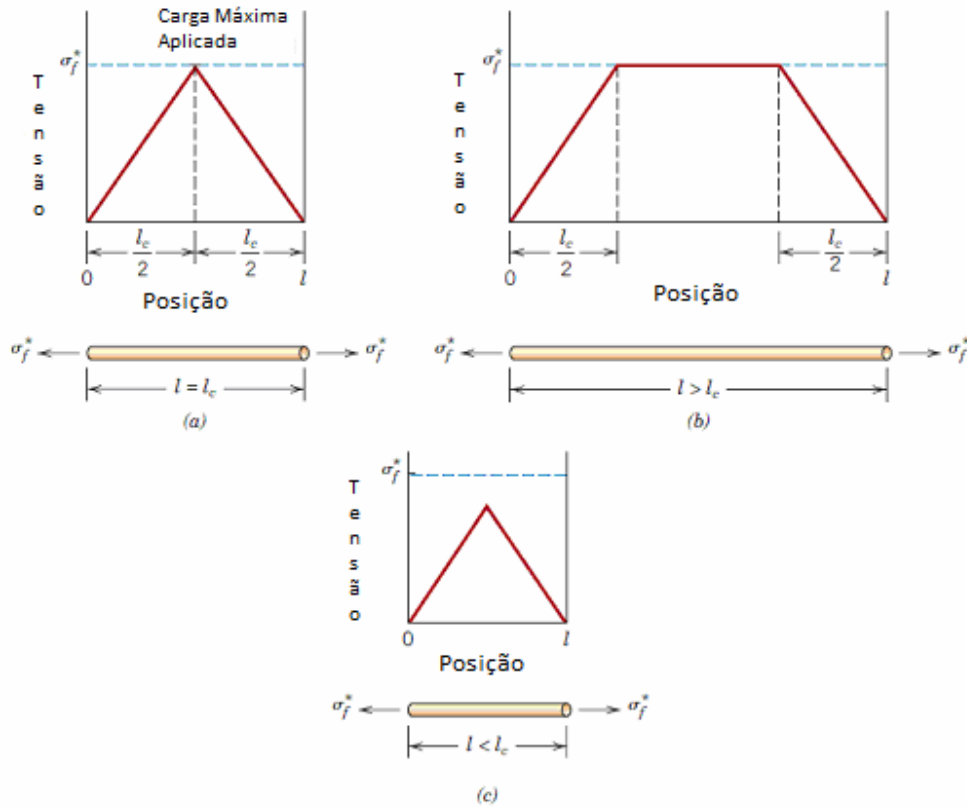
O comprimento crítico l_c de inúmeras combinações matriz-fibra de vidro e fibra de carbono é da ordem de 1mm, o que se situa entre 20 e 150 vezes o diâmetro da fibra (Callister, 2007).

De acordo com Callister (2007), quando uma tensão igual à resistência σ_f^* é aplicada a uma fibra que possui comprimento (l) igual ao crítico (l_c), observa-se que a carga máxima da fibra é atingida somente no centro da fibra conforme apresentado na figura 13 (a) que representa um perfil de tensão em função da posição axial. Se o comprimento da fibra é maior que l_c , o reforço proporcionado pela fibra se torna mais efetivo conforme mostrado na figura 12 (b). A figura 12 (c) mostra o perfil tensão-posição quando $l < l_c$.

As fibras que possuem $l \gg l_c$ (normalmente $l > 15l_c$) são denominadas fibras contínuas. As fibras com comprimentos menores do que estas são denominadas de fibras descontínuas. Para as fibras descontínuas com comprimentos significativamente menores do que l_c , a matriz se deforma ao redor da fibra. Assim, para que se desenvolva uma melhora significativa na resistência do compósito, as fibras devem ser contínuas (Callister, 2007).

Nesse estudo, as fibras estão na forma de fragmentos descontínuos. Esse é um dos motivos pelo qual o novo compósito feito com fibra de carbono reciclada não será utilizado em aplicação estrutural. Cabe ressaltar que nesse estudo não foi definida a possível aplicação desse compósito. A preocupação foi de se estudar suas propriedades e compará-las com as da matriz sem fibras. Trabalhos futuros poderão apresentar uma aplicação do material de PU reforçado com fibra de carbono.

Figura 12. Perfis tensão-posição para um compósito reforçado com fibra submetido a uma tensão de tração igual ao limite de resistência à tração da fibra σ_f^* quando o comprimento da fibra l é (a) igual ao comprimento crítico l_c , (b) maior do que l_c e (c) menor do que l_c .



Fonte: Callister, 2007

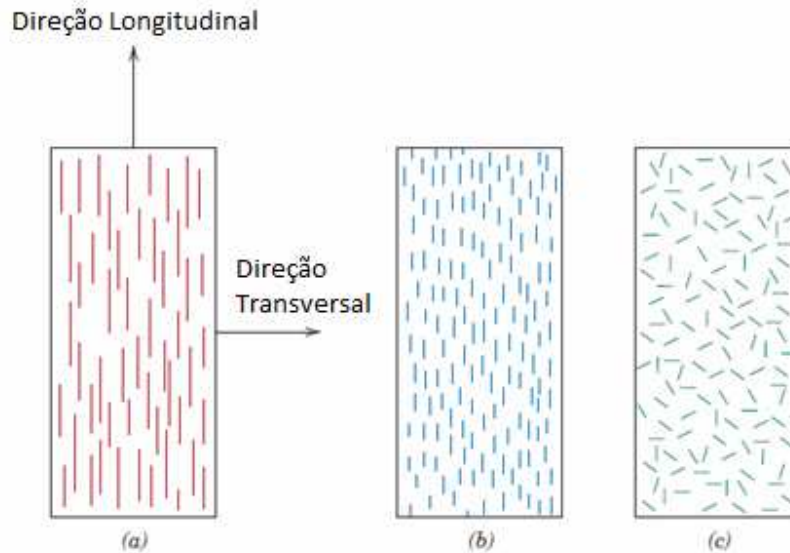
3.4.2 Fibras alinhadas contínuas e descontínuas e descontínuas aleatória

A orientação das fibras na matriz polimérica influencia significativamente as propriedades do compósito. As melhores propriedades são obtidas na distribuição (Callister, 2007).

De acordo com Callister (2007), é possível orientar as fibras de duas formas: (i) alinhamento paralelo e (ii) alinhamento aleatório. As fibras contínuas são geralmente alinhadas conforme mostrado na figura 13 (a). Já as descontínuas podem ser alinhadas ou aleatórias conforme figuras 13 (b) e 13 (c), respectivamente. Os compósitos de fibra alinhada são anisotrópicos, em que a resistência máxima é alcançada na direção longitudinal.

A fibra de carbono reciclada neste trabalho foi disposta de forma totalmente aleatória na matriz polimérica devido à dificuldade de orientá-las de maneira ordenada após a reciclagem.

Figura 13. Representação esquemática das orientações das fibras em compósitos. (a) Fibras alinhadas e contínuas, (b) fibras alinhadas e descontínuas e (c) fibras desordenadas e descontínuas.



Fonte: Callister, 2007

3.5 Reciclagem e reutilização

De acordo com a política nacional de resíduos sólidos, Lei Federal nº 12.305/2010, a reutilização é o processo de aproveitamento de resíduos sólidos sem sua transformação biológica, física ou físico-química. Já a reciclagem consiste no processo de transformação de resíduos sólidos que envolve a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas a sua transformação em insumos ou novos produtos.

A lei nacional nº 12.305/2010 também traz duas definições importantes que são as de resíduo e rejeito. Resíduo sólido é o material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exigem para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face a melhor tecnologia disponível. Já rejeitos são resíduos sólidos que depois de esgotadas todas as

possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada.

Sabe-se que é possível recuperar a fibra de carbono através do processo mecânico, térmico e também com o uso de solventes. A reciclagem mecânica tem sido investigada para fibra de carbono e principalmente para fibra de vidro. Na primeira etapa deste processo, o material é fragmentado até atingir 50mm a 100mm. Na segunda etapa o compósito é reduzido a um particulado até 50 μ m. Após isso, ocorre a etapa da classificação em que o reciclado é selecionado em frações de tamanhos diferentes (Pickering, 2006).

No processo térmico são conhecidos três processos: combustão com recuperação de energia, processo de leito fluidizado e pirólise (Pickering, 2006).

Na combustão com recuperação de energia ou co-processamento os polímeros termofixos são queimados como fonte de energia em processos como os de fornos de cimenteiras. Além disso, o resíduo sólido gerado pela queima pode ser empregado como matéria-prima para a fabricação de cimento (Yang *et al.*, 2012).

Na reciclagem da fibra com leito térmico fluidizado os compósitos são reduzidos ao tamanho de cerca de 25mm e colocados em leito fluidizado. Esse leito é feito de areia com tamanho de partícula de aproximadamente 0,85mm. A areia é fluidizada com a corrente de ar quente em temperaturas de 450-550°C. No leito fluidizado o polímero volatiliza e as fibras são liberadas (Pickering, 2006).

Já a pirólise consiste na degradação térmica da parte orgânica dos compósitos na ausência de oxigênio em temperaturas entre 450- 700°C. Durante o processo são produzidas frações gasosas, oleosas e sólidas. As frações gasosas são constituídas principalmente por hidrogênio, metano e outros hidrocarbonetos. Já as frações oleosas e sólidas são constituídas por outras substâncias orgânicas de baixa massa molar (Morin *et al.*, 2012).

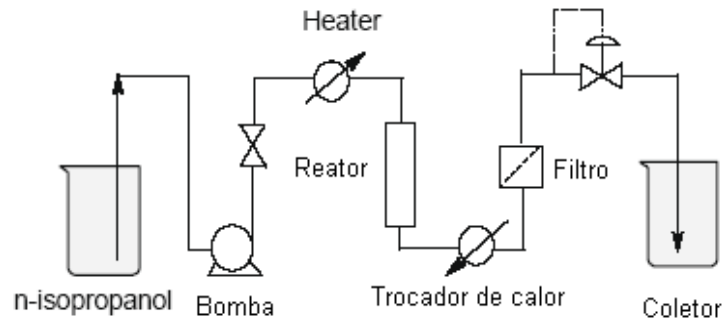
Jian *et al.* (2007) utilizou para remover a resina o processo de leito fluidizado com temperatura entre 500°C e 650°C. Nesse estudo foram detectados os compostos orgânicos voláteis (VOC) liberados no processo através da técnica de Análise Termogravimétrica acoplada ao espectrômetro de massa (TG-MS). Esse método permitiu estudar a decomposição da resina epóxi em uma rápida razão de aquecimento que simulou as condições de aquecimento do equipamento de leito fluidizado. O espectrômetro de massa foi utilizado para analisar os gases liberados na

oxidação da resina epóxi DGEBA reforçada com fibra de carbono a 58%. Com isso, foi observado que a 500 °C a resina foi oxidada em dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrogênio, hidrocarbonetos alifáticos leves e pequena quantidade de hidrocarbonetos. A quantidade de orgânicos voláteis foi de 3%.

Outro procedimento para recuperar a fibra de carbono é o processo que utiliza solvente para quebrar a matriz. Esse método foi utilizado no trabalho de Hyde *et al.* (2006) que utilizou n-propanol supercrítico para remover a resina epóxi do compósito reforçado com fibra de carbono. Nesse trabalho, o compósito foi disposto no sistema na forma de folhas de 1 mm de espessura colocadas paralelamente. O n-propanol foi bombeado através do reator. Sabe-se que o ponto crítico do n-propanol é 264 °C e 48,9 bar (4,83 MPa), portanto, o processo foi realizado na fase supercrítica com propanol supercrítico: em temperatura acima de 450°C e pressão acima de 50bar. A fibra recuperada apresentou resistência à tração muito próxima a da fibra virgem.

Outro estudo com n-propanol supercrítico foi o de Jiang *et al.* (2009) que reciclou três tipos de fibra de carbono de alta resistência de base PAN: Toray T600S, T 700S e Tenax ST S563. O sistema utilizado consistiu em um reator com solvente fluindo continuamente conforme mostrado na figura 14. Nesse sistema o compósito de tamanho 10mm x 20mm com teor de fibra de carbono de 64% foi inserido no tubo reator. Bombeou-se o n-propanol a um fluxo de 2mL/min. A pressão no sistema foi mantida em 52bar. Após 20 minutos a temperatura do fluido no reator atingiu 310°C. Nesse período, a resina foi completamente decomposta e os produtos de decomposição foram carregados pelo n-propanol para fora do reator. De acordo com o trabalho de Jiang *et al.* (2009), as fibras recicladas não apresentaram significativa diferença em relação às originais quanto ao módulo de tração e à resistência à tração.

Figura 14. Sistema utilizado para reciclagem de fibra de carbono.



Fonte: Jian *et al.*, 2009

Já Pinero *et al.* (2008) usou em seu estudo água supercrítica para reciclar a fibra de carbono do compósito de resina epóxi. O processo foi a temperatura de 250°C a 400°C e pressão de 4 a 27 MPa. O tempo de reação foi de 1 a 30 min. A remoção da resina foi de 79,3%. Após a adição de catalisador álcali (KOH 0,5M) a remoção da resina foi de aproximadamente 95%. A resistência à tração da fibra foi de aproximadamente 2% a 10% menor que a da fibra virgem, o que foi um resultado promissor.

3.6 Compósito de poliuretana e fibra de carbono

Poliuretana é um polímero orgânico que contém grupo uretano na estrutura que é chamado de carbamato em química orgânica “NHCOO”. As poliuretanas possuem diversas aplicações, tanto domésticas quanto industriais, como tintas e vernizes, colchões de espuma, implantes médicos, encapsulamentos elétricos, solas de sapatos etc. As poliuretanas são feitas tipicamente da reação de um polioliol com um diisocianato. De acordo com a reação inicial, o produto final pode requerer a adição de aditivos como extensores de cadeia e catalisadores (Clemison, 2008).

As poliuretanas são agrupadas como borrachas que são normalmente referidas como elastômeros. Elastômeros ou borrachas podem ser termoplásticos ou termorrígidos, dependendo

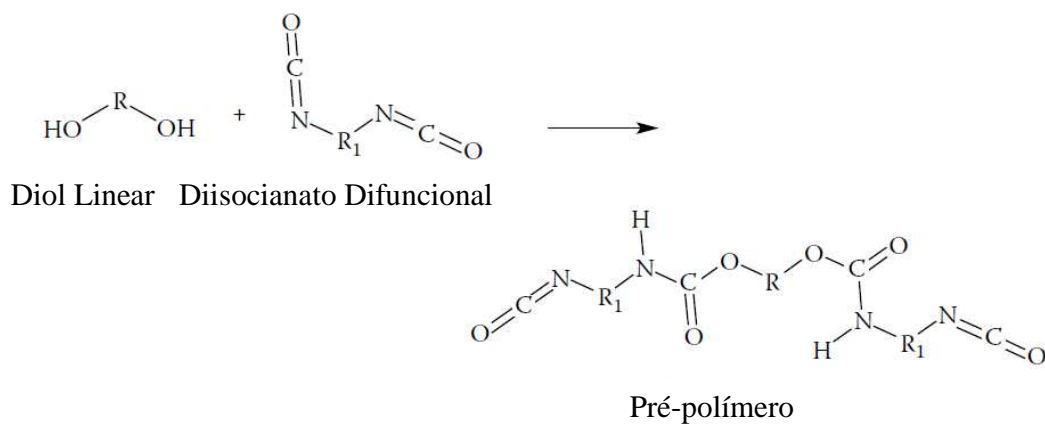
do processo químico que é obtido o material. Alguns elastômeros típicos são borrachas naturais obtidas das árvores (Clemitson, 2008).

As poliuretanas são produzidas normalmente pela mistura de dois a cinco ingredientes que são introduzidos em um molde. O material é curado em temperaturas moderadas, aproximadamente 100°C, por 6 a 18 horas. A PU é obtida através da extensão de cadeia do pré-polímero constituído de um diol e um diisocianato. A cadeia do pré-polímero é estendida por um diol ou amina. As cadeias longas formam um sólido relativamente fraco. Após tratamento térmico, as moléculas se alinham e formam ligações de hidrogênio. Nesse estágio, as propriedades mecânicas são estabelecidas e o material, se for adequadamente formulado, apresentará boas propriedades mecânicas e químicas (Clemitson, 2008).

As poliuretanas podem ser formuladas para conter ligações cruzadas como na resina epóxi. A introdução de ligações cruzadas eliminará as ligações hidrogênio e aumentará a dureza do produto final (Clemitson, 2008).

A primeira etapa para produção do pré-polímero consiste na reação do diol com isocianato por reação de polimerização por adição, conforme figura 15. Quando um pré-polímero reage com um diol, uma cadeia estendida é formada, conforme reação apresentada na figura 16. A cadeia do pré-polímero se estende pela reação do grupo isocianato terminal (-NCO) com o diol (Clemitson, 2008).

Figura 15. Reação de produção do pré-polímero.



Fonte: Clemitson, 2008

Além disso, a estabilidade térmica refere-se à resistência ao calor que pode ser expressa em termos da temperatura que tem início alguma modificação química do material, como cisão das cadeias, oxidação, reticulação ou se expressa em termos do tempo em que o material permaneceu em determinada temperatura sem sofrer modificação química (Akcelrud, 2007).

De acordo com Akcelrud (2007), uma limitação para o emprego de polímeros é a sua baixa estabilidade térmica quando comparada com os metais. Por esse motivo, é grande o investimento para desenvolver polímeros termorresistentes enrijecendo a cadeia com incorporação de grupamentos cíclicos como anéis aromáticos uma vez que a ressonância contribui para a estabilização e o aumento da força de ligação entre os componentes da cadeia principal. Além disso, o aumento da resistência térmica de polímeros pode ser obtido com o uso de fibras como agente de reforço.

3.8 Temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão

As cadeias de um polímero no estado sólido podem estar dispostas em um estado desordenado, enoveladas ao acaso, cuja mobilidade é restringida pelo embaraçamento entre elas, formando um polímero amorfo ou alinhadas formando um polímero contendo cristalinidade (Akcelrud, 2007).

De acordo com Akcelrud (2007), a cristalização completa nunca é atingida. Na prática a cristalização é parcial e o polímero é sempre semicristalino. Por outro lado, é bastante frequente, a ocorrência de polímeros completamente amorfos. Os polímeros amorfos apresentam propriedades diferentes dos semicristalinos. Os amorfos formam líquidos de alta viscosidade no estado fundido e vítreos no estado sólido. Já os semicristalinos são híbridos de vítreos com cristais: menos quebradiços que os vítreos, porém, mais duros e apresentam anisotropia em suas propriedades. Os amorfos são isotrópicos, isto é, suas propriedades independem da direção em que são medidas.

No estado sólido, as cadeias dos polímeros amorfos formam materiais vítreos. As cadeias são longas o suficiente para formar pontos de embaraçamento que restringem o escoamento. Para os materiais poliméricos vítreos, em temperaturas acima da condição vítrea, eles apresentam-se como borrachas e não como líquidos. Com isso, a temperatura na qual o polímero vítreo passa para o estado borrachoso é chamada de temperatura de transição vítrea (T_g). Já a temperatura na

qual um polímero cristalino passa para o estado líquido é chamada de temperatura de fusão (T_m). Os polímeros vítreos não possuem T_m , pois não possuem cristalinidade e os semicristalinos possuem T_g associada apenas à parte amorfa do polímero (Akcelrud, 2007).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Apresentação e preparação da matéria-prima

O material de partida utilizado no presente estudo é peça de compósito de resina epóxi do tipo DGEBA reforçado com fibras longas e contínuas de carbono. As propriedades da fibra utilizada estão apresentadas na tabela 3.

Tabela 3. Propriedades da fibra de carbono estudada no presente trabalho

Características	Unidade	Valores Típicos
Densidade	g/cm^3	1,76
Resistência à tração	MPa	3950
Módulo de tração	GPa	238
Alongamento à ruptura	%	1,7
Capacidade de calor específico	J/kgK	710
Condutividade térmica	W/mK	17
Coefficiente de expansão térmica	$10^{-6}/\text{K}$	-0,1
Resistência elétrica específica	Ωcm	$1,6 \times 10^{-3}$

A primeira etapa do processo utilizado para reciclagem da fibra de carbono consiste em fragmentar a peça de compósito em máquina própria para essa operação. O equipamento utilizado é uma trituradora constituída de lâminas que fragmentam o material. As figuras 17 A e B apresentam os fragmentos do compósito estudado. O Fluxograma da figura 18 apresenta de forma geral a sequencia até obter o novo compósito.

Figura 17. Compósito de FC e resina epóxi após a descaracterização. A. Fragmentos reunidos. B. Foto em detalhe de alguns fragmentos.

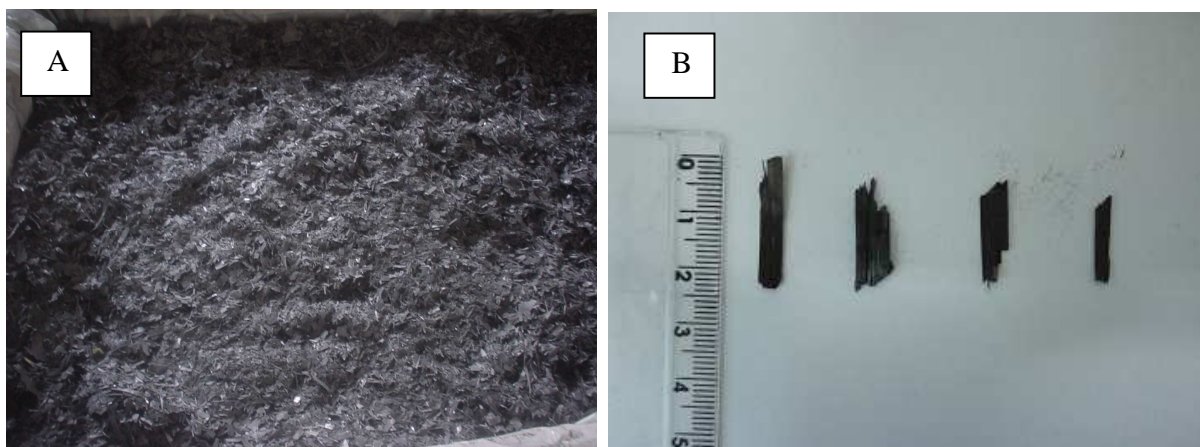
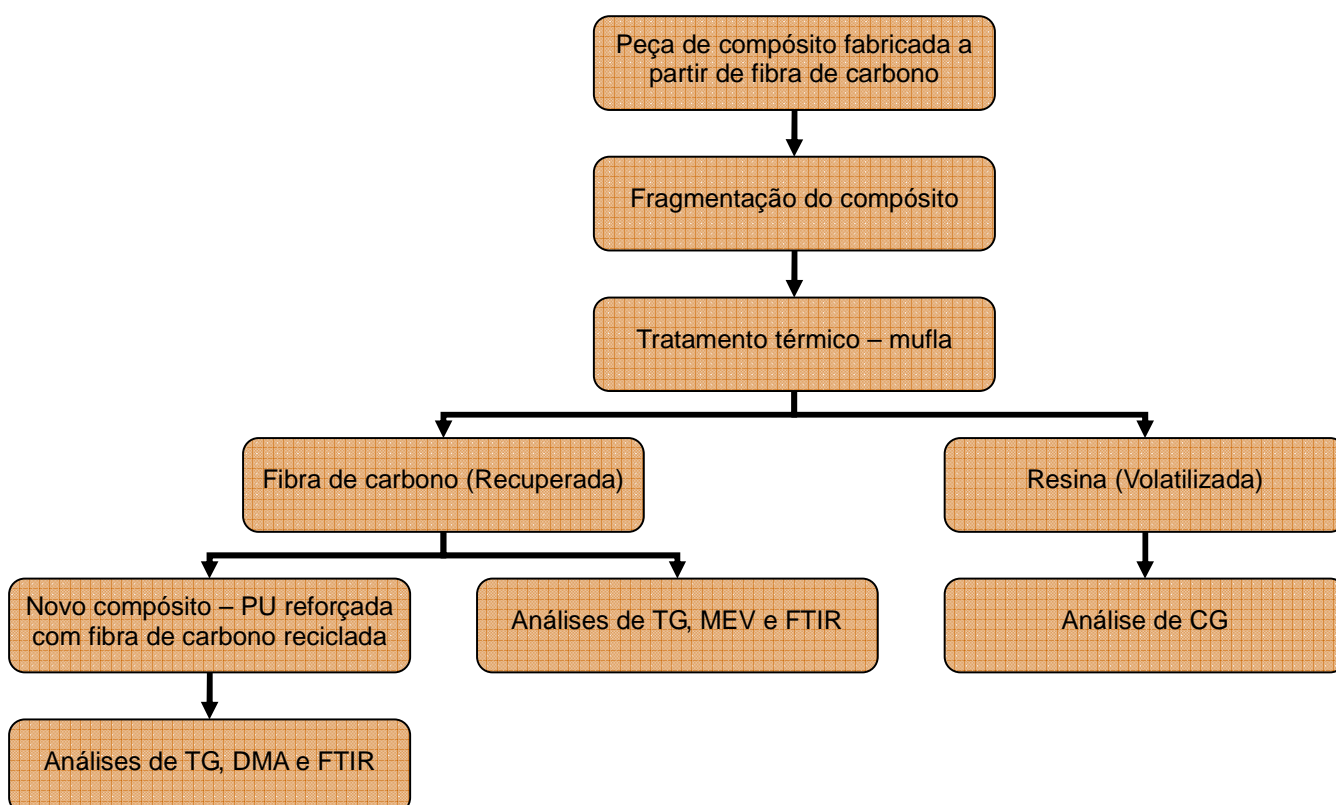


Figura 18. Fluxograma do processo utilizado para reciclagem de fibra de carbono.



4.2 Classificação granulométrica do compósito de fibra de carbono fragmentado

Utilizou-se para o ensaio de classificação granulométrica o equipamento da marca Marconi constituído de sete peneiras com aberturas distintas, apresentadas na tabela 4, para determinar a granulometria dos fragmentos menores que 4 mm do compósito.

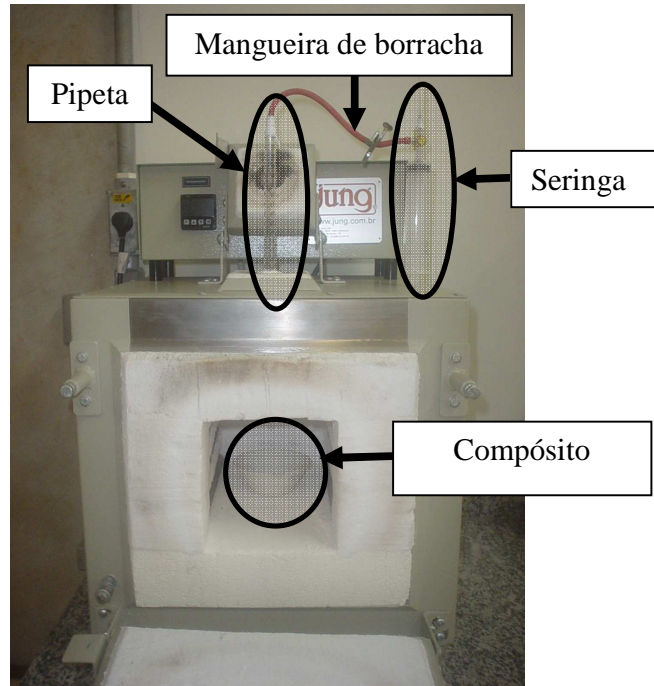
Tabela 4. Peneiras utilizadas para classificação granulométrica do compósito

Abertura da peneira (mm/ μ m)	ABNT/ASTM	Tyler/Mesh
4,00	5	5
2,00	10	9
1,18	16	14
850	20	20
425	50	35
250	60	60
150	100	100

4.3 Tratamento térmico da fibra de carbono

Nesse estudo, a alternativa utilizada para recuperar a fibra de carbono foi o tratamento térmico na mufla da marca Jung que está apresentada na figura 19.

Figura 19. Mufla utilizada no tratamento térmico. Em destaque está a aparelhagem utilizada para a coleta dos gases gerados durante a queima do compósito.



4.4 Tratamento térmico da Fibra de Carbono sem uso (Não Reciclada) - FCNR

A estabilidade da fibra de carbono não reciclada foi avaliada através do ensaio de teor de voláteis. Esse ensaio consiste em tratar termicamente a fibra e calcular a diferença das massas obtidas antes e depois da queima. As condições de análise estão mostradas na tabela 5.

As fibras FCNR foram identificadas conforme indicado na tabela 5 em que a letra F é referente à fibra de carbono sem uso. O caractere alfabético é seguido por três numéricos que se tratam da temperatura do tratamento térmico. O último algarismo é o tempo de ensaio em horas.

A análise de perda de massa após tratamento térmico e as caracterizações realizadas com o MEV contribuíram para definir a melhor temperatura para se reciclar a fibra a partir do compósito de resina epóxi.

Tabela 5. Condições de tratamento térmico da fibra de carbono sem uso

Identificação da FC no ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (h)
F-Tamb	Sem aquecimento	-
F450-3	450	3
F500-3	500	3
F600-3	600	3
F700-3	700	3

4.5 Tratamento térmico do compósito

O compósito foi submetido ao tratamento térmico em diferentes temperaturas a fim de encontrar a condição com maior remoção de resina, porém de forma a não degradar a fibra de carbono e de forma adicional levando em consideração parâmetros importantes como menor tempo de aquecimento com conseqüente menor gasto de energia. Os parâmetros dos ensaios estão apresentados na tabela 6.

A Fibra FCR foi identificada de acordo com a tabela 6 em que o primeiro caractere alfabético é referente ao compósito. O caractere alfabético é seguido por três numéricos que se referem à temperatura do tratamento térmico. O último algarismo é o tempo de ensaio em horas.

Tabela 6. Parâmetros experimentais do compósito de fibra de carbono e resina epóxi tratado termicamente

Identificação do Compósito	Temperatura (°C)	Tempo (h)
C200-2	200	2
C300-2	300	2
C400-2	400	2
C450-2	450	2
C700-1	700	1

4.6 Análise dos gases liberados no tratamento térmico do compósito

Analisou-se por cromatografia gasosa o gás liberado para o meio ambiente durante o tratamento térmico do compósito.

Sabe-se que o sistema mais adequado para a análise da composição de gases nesse tipo de procedimento é o que faz uso de Análise Termogravimétrica acoplada ao espectrômetro de massa (TG-MS) que foi utilizado no estudo de Jian *et al.* (2007). Porém, não foi encontrado no Brasil um laboratório com um equipamento em condições de uso que pudesse analisar o compósito aqui estudado.

Com isso, para o estudo das substâncias liberadas durante o tratamento térmico foi adaptado um sistema de coleta dos gases durante o tratamento térmico do material para posterior análise desses em cromatografia gasosa. Com isso, utilizou-se para tratamento térmico, a mufla da marca Jung e modelo 612 apresentada na figura 19. Para capturar os gases liberados, colocou-se na parte superior da mufla uma pipeta de 100mL. Na base dessa pipeta foi colocada uma rolha que garantiu melhor encaixe e maior vedação a fim de reduzir a perda de gases durante a coleta. Conectou-se uma mangueira de borracha na ponta da pipeta. As amostras foram coletadas com seringa de plástico de 5 mL com sistema que permite a abertura para coleta do gás e fechamento para que este não escape da seringa.

Durante o tratamento térmico realizado a 450°C, os gases coletados foram injetados em frasco de vidro de 25 mL com septo de vedação. As amostras foram coletadas em triplicata nos seguintes tempos: 0min, 10min, 20min, 40min, 1h10min, 1h20min, 1h40min, 2h, 2h30min, 3h.

Os gases coletados foram analisados no cromatógrafo gasoso da UFSCar campus Sorocaba. O cromatógrafo gasoso é da marca Shimadzu, ano 2014, com detectores tipo ECD para N₂O e FID para CH₄ e CO₂. O gás de arraste é o Hélio. A fase estacionária da coluna utilizada foi o polímero etilvinilbenzeno-divinilbenzeno cujo nome comercial é "Porapak Q" fornecido pela Sigma-Aldrich (Beckett e Stenlake, 1988).

Todavia, um fator limitante desse ensaio é que a UFSCar só possui padrão para três gases: metano, dióxido de carbono e óxido nitroso, o que impediu uma análise completa de todos os possíveis gases liberados durante a operação.

4.7 Compósito de PU e fibra de carbono reciclada

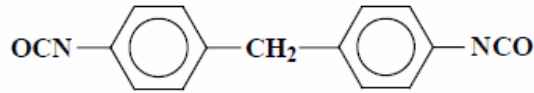
A síntese da poliuretana ocorre com a reação de um composto com um ou mais isocianatos na estrutura com um polioliol que é um álcool polifuncional. Quando se utiliza reagentes difuncionais são produzidas poliuretanas lineares. No entanto, se a funcionalidade do composto dihidroxilado ou do isocianato for aumentada para três ou mais ocorre a formação de polímeros ramificados ou entrecruzados (Filho, 2001).

De acordo com Filho (2001), a alta reatividade dos compostos contendo grupos isocianatos requer uma pré-polimerização que consiste em uma reação de um di ou poliisocianato com um polioliol, nas proporções previamente determinadas para a obtenção de teor de isocianato livre desejado. A polimerização ocorre pela mistura de um pré-polímero com o polioliol final, gerando um poliuretano de alta massa molar.

A fibra reciclada foi utilizada como reforço de matriz de poliuretana com o propósito de obter melhorias nas propriedades desse material. Com isso, a fibra foi misturada através em um misturador automático de elastômero da marca Baulé nas condições de temperatura e pressão apresentadas na tabela 7. Os reagentes utilizados foram: o 4,4 difenilmetano diisocianato (MDI), cuja fórmula estrutural está apresentada na figura 20, 1,4Butanodiol que é um extensor de cadeia e o éster polioliol.

Os reagentes e fibra foram pré-aquecidos por 3 horas a 100°C para serem vazados em temperatura controlada a 100°C. Após isso, os corpos de prova foram tratados termicamente em estufa a 100°C por 3 horas. O compósito foi preparado em molde aberto, conforme apresentado na figura 21. As dimensões placas obtidas no molde foram: 12,7 cm de comprimento, 12,7 cm de largura e 3,2 mm de espessura. E os corpos de prova utilizados para análise de DMA foram obtidos com as seguintes dimensões: comprimento aproximado de 60 mm, largura de 1,5 mm e espessura de 3,2 mm.

Figura 20. Estrutura do 4,4' difenilmetano diisocianato (MDI).



Fonte: Filho, 2001

Tabela 7. Condições para obtenção do compósito PU e fibra de carbono

Parâmetros	MDI	1,4 Butanodiol	Poliol
Temperatura (°C)	45,0	45,0	69,0
Pressão (Bar)	9,5	5,7	11,2

Figura 21. Foto do molde utilizado para preparar as placas de PU e fibra de carbono.



A fibra de carbono utilizada tem comprimento de aproximadamente 5mm a 15mm de acordo com as imagens obtidas da lupa da marca Zeiss, modelo Stemi DV4. As fotos das imagens ampliadas 80 vezes e 120 vezes podem ser observadas na figura 22 A e B, respectivamente. O diâmetro da fibra é de aproximadamente 7 μm conforme micrografia apresentada na figura 27.

A primeira amostra de compósito de PU-FC foi preparada com concentração de aproximadamente 5% em massa de fibra de carbono. Essa amostra, que está apresentada na figura 23, foi produzida com o objetivo de verificar se ocorria alguma melhoria nas propriedades

da PU. Após obter resultados considerados positivos, como aumento de Tg e módulo de armazenamento, outras três amostras foram preparadas a fim de se analisar as propriedades dos novos compósitos.

Com isso, foram moldadas placas de PU nas seguintes concentrações de fibra de carbono: 0, 1, 2 e 3% em massa. Estas placas estão apresentadas na figura 24. Os compósitos obtidos foram caracterizados por FTIR, DMA e TG. Os resultados foram comparados entre si e com os da matriz sem fibras.

Figura 22. Imagens de fibra de carbono recuperada. A. ampliada 80 x. B. Ampliada 120x

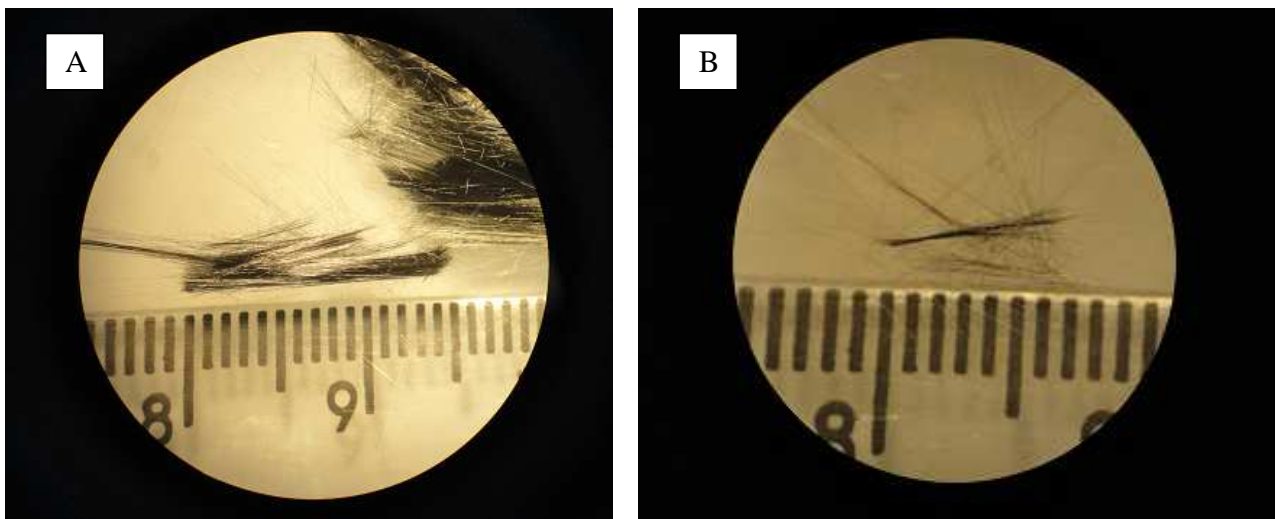


Figura 23. Foto da primeira placa feita de PU e fibra de carbono reciclada (aproximadamente 5 % em massa de fibra de carbono).



Figura 24. Foto das placas de PU e compósito de PU e FC: 1%, 2%, 3% em massa, e amostra preliminar de aproximadamente 3% da direita para a esquerda.



4.8 Técnicas de caracterização

4.8.1 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

A superfície da amostra analisada pelo microscópio eletrônico de varredura é varrida com um feixe de elétrons. O feixe de elétrons refletido é coletado e então exibido na mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos. A imagem na tela representa as características da superfície da amostra. O MEV utilizado nesse trabalho é da marca Phillips modelo XL 30.

4.8.2 Análise termogravimétrica ou Termogravimetria (TG)

A Análise Termogravimétrica mede a variação da massa em função de uma programação controlada de temperatura. As curvas fornecem informações quanto à composição e estabilidade térmica da amostra.

Nesse trabalho, a análise termogravimétrica do compósito foi realizada no equipamento Netzsch, modelo STA/C7. O ensaio foi feito em atmosfera de ar sintético, exceto na análise da C700-1 que foi realizada com argônio devido à falta do primeiro gás. A razão de aquecimento utilizada nos ensaios foi de 10°C/min e o intervalo de aquecimento foi de 25°C a 800°C.

4.8.3 Cromatografia gasosa

Cromatografia gasosa é a técnica utilizada para análise de compostos voláteis que são separados pela interação destes com a fase fixa da coluna cromatográfica e pela temperatura da corrida que é previamente programada.

A fase móvel é geralmente um gás não reativo como hélio, nitrogênio ou hidrogênio. O resultado é frequentemente apresentado como cromatograma que mostra o tempo de retenção dos componentes presentes na amostra. O cálculo das áreas dos picos indica a concentração das substâncias.

Os gases coletados no tratamento térmico foram analisados no cromatógrafo gasoso da UFSCar campus Sorocaba. O cromatógrafo gasoso é da marca Shimadzu, ano 2014, com detectores tipo ECD para análise de N₂O e FID para CH₄ e CO₂. A coluna operou a 80°C, o ECD a 325°C e o FID a 250°C. O gás de arraste é o Hélio. A fase estacionária da coluna utilizada foi o polímero etilvinilbenzeno-divinilbenzeno cujo nome comercial é "Porapak Q" fornecido pela Sigma-Aldrich (Beckett e Stenlake, 1988).

4.8.4 Análise térmica dinâmico mecânica (DMA ou DMTA)

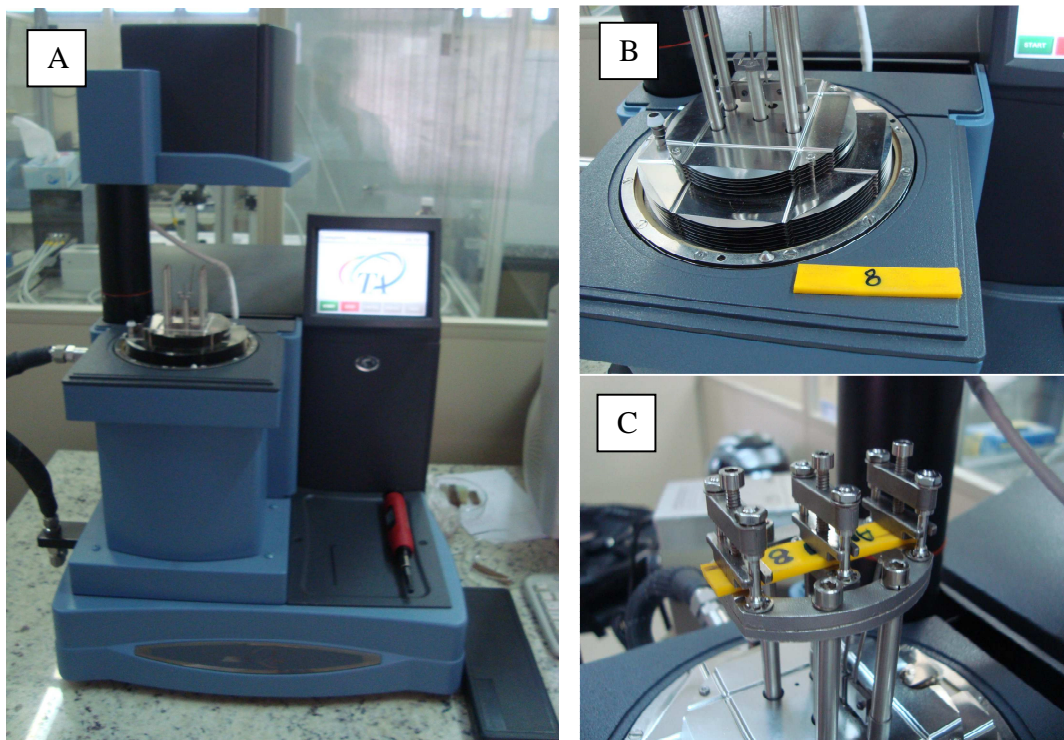
O DMA ou DMTA é uma técnica de obtenção de propriedades térmicas e mecânicas de materiais. Essa Técnica foi desenvolvida para a caracterização do comportamento mecânico do material quando for submetido a forças dinâmicas com um programa controlado de temperatura. Algumas propriedades mecânicas podem ser determinadas, como módulos complexo, de armazenamento e de perda. É possível também determinar a temperatura de transição vítrea.

Nesse estudo foi utilizado o equipamento DMA modelo Q 800, marca TA Instruments conforme apresentado na figura 25 (a). Foi utilizada garra do tipo dual cantilever. Foram

realizados ensaios no modo de flexão a três pontos em método de multifrequência com 1% de deformação e varredura de temperatura de 25°C até 140°C.

Para o ensaio de DMA obteve amostras retangulares de comprimento aproximado de 60 mm, largura de 1,5 mm e espessura de 3,2 mm. A amostra de PU pura no DMA pode ser observada nas figuras 25 b (fora da garra) e 25 c (amostra na garra).

Figura 25. Equipamento de DMA, modelo Q 800, TA Instruments (a). Corpo de prova de PU pura fora da garra (b). Corpo de prova de PU pura na garra para análise (c).



4.8.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

As análises de espectroscopia de absorção no infravermelho permitem observar a presença de resina polimérica residual na fibra de carbono reciclada. Além disso, auxilia na observação de bandas características das amostras de PU e resina epóxi.

De acordo com Silverstein (2000), a radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das

microondas. A radiação infravermelha no intervalo aproximado de 10.000 a 100 cm^{-1} converte-se, quando absorvida, em energia de vibração molecular.

O espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas em vez de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. Com isso, as linhas se sobrepõem e são observadas as bandas (Silverstein, 2000).

De acordo com Silverstein (2000), as vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo de ligação que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações ritmadas de ligações que têm um átomo em comum ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem.

As posições das bandas no espectro de FTIR serão apresentadas neste trabalho em número de ondas, cuja unidade é o centímetro inverso (cm^{-1}). As intensidades das bandas serão expressas como transmitância (T). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide (Silverstein, 2000).

No presente trabalho, as amostras foram analisadas no modo de transmitância em um espectrômetro da marca JASCO, modelo 410 do Laboratório de Plasmas Tecnológico da UNESP do Campus Sorocaba. A transmitância foi medida de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . As leituras das amostras foram feitas diretamente colocando-as sobre o cristal do acessório de refletância total atenuada (ATR). Cada espectro foi resultado do acúmulo de 128 varreduras.

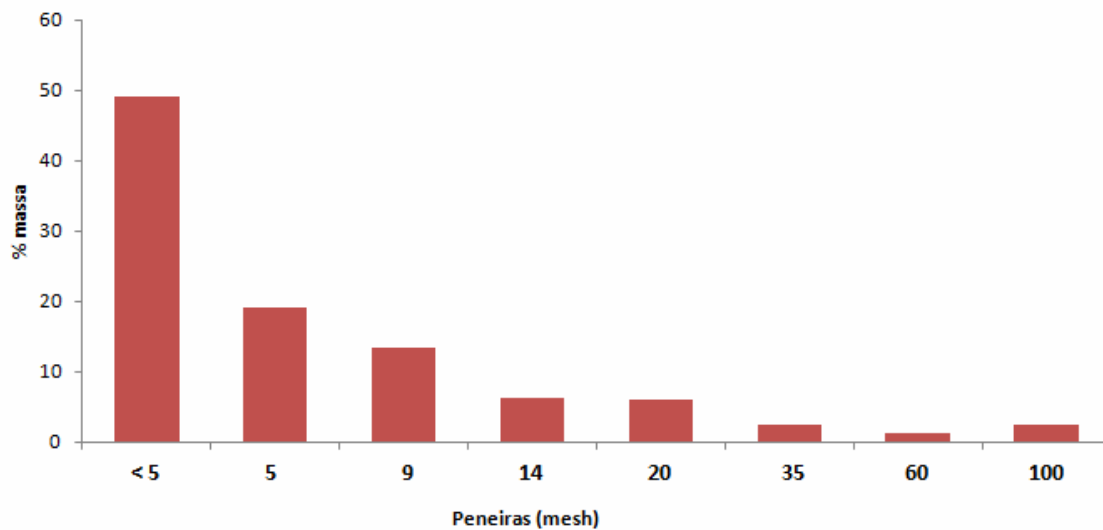
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Resultados da classificação granulométrica do compósito estudado

Os resultados da classificação granulométrica para o compósito de fibra de carbono e resina epóxi estão apresentados no gráfico da figura 26. O material foi mantido por 30 minutos em análise. De acordo com o gráfico, é possível verificar que aproximadamente 50% dos fragmentos de fibra de carbono são menores que 5 mesh pois ficaram retidos na peneira com essa

abertura.

Figura 26. Gráfico da classificação granulométrica do compósito de fibra de carbono e resina epóxi

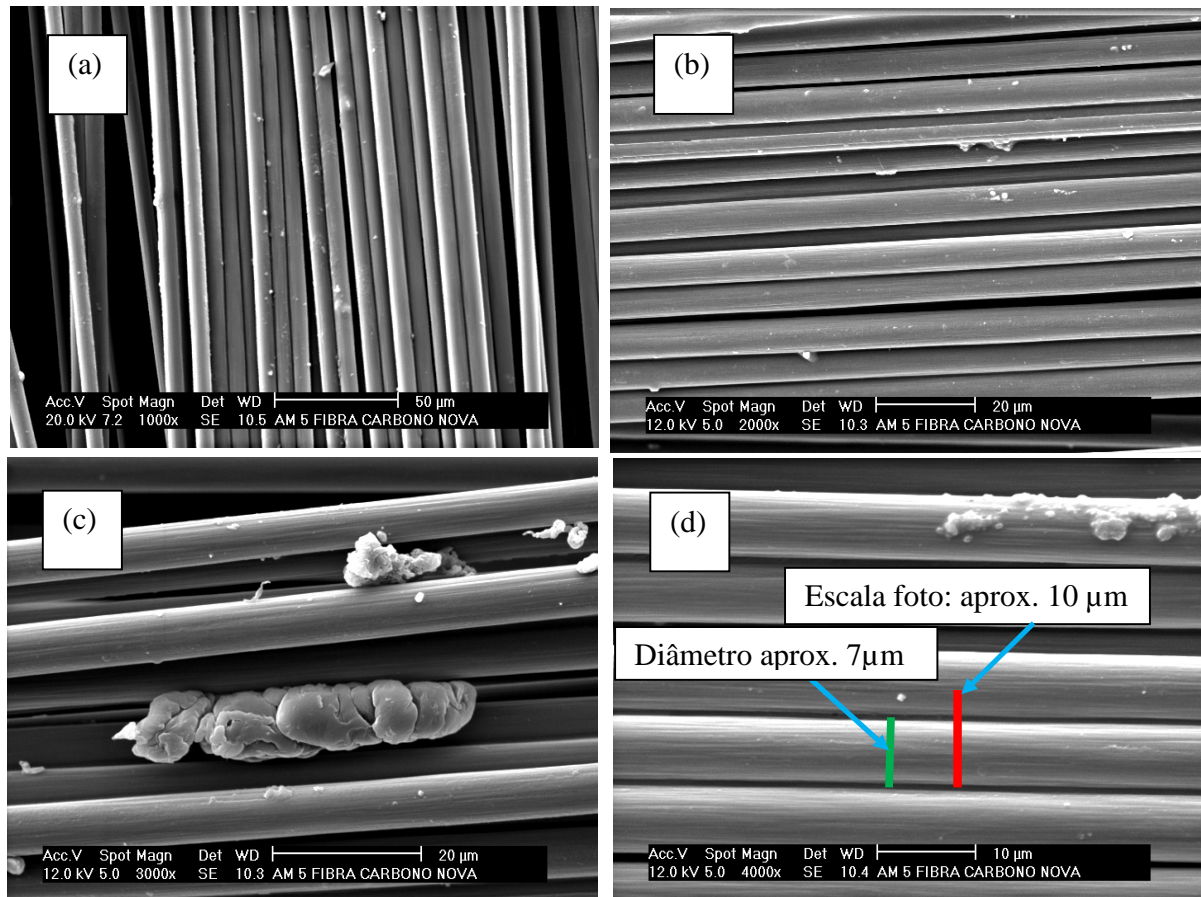


5.2 Resultados de ensaios da Fibra de Carbono sem uso (Não Reciclada) - FCNR

5.2.1 Resultados de MEV da FCNR que não foi submetida ao tratamento térmico

Observou-se a existência de material impregnado entre as fibras de carbono que não foram usadas. Conclui-se que estas são recebidas do fornecedor com material aderido entre os filamentos. O material observado é a resina epóxi utilizada como *size* para proteger a fibra contra danos externos e proporcionar maior adesão desta com a matriz. Essa observação foi possível pela análise das micrografias de superfície de microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentadas na figura 27.

Figura 27. Micrografias de superfície de MEV das fibras de carbono não recicladas sem tratamento térmico FTamb ampliada 1000x (a), 2000x (b), 3000x (c) e 4000x (d).



5.2.2 Tratamento térmico da FCNR

De acordo com a tabela 8, as médias dos resultados da análise de teor de voláteis mostram que a fibra de carbono sem uso teve menor perda de massa quando submetida a 450°C.

O material removido no tratamento térmico das fibras F450-3 e F500-3 foi provavelmente a resina epóxi utilizada como *size* uma vez que nenhum sinal de degradação foi observado nas micrografias dessas amostras que serão apresentadas adiante. Já as perdas das amostras F600-3 e F700-3 estão relacionadas à degradação da fibra conforme resultados de MEV que também serão apresentados nesse estudo.

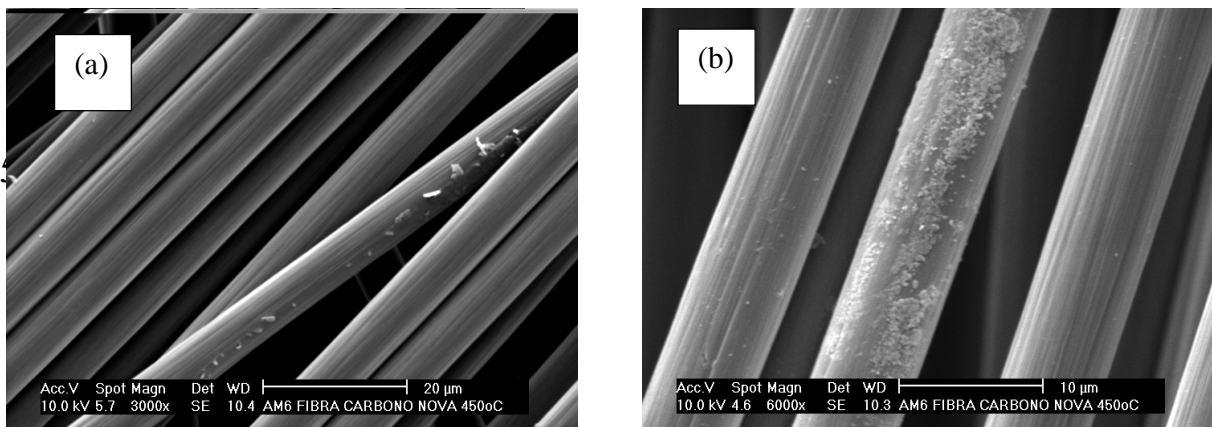
Tabela 8. Tratamento térmico da FCNR para verificar a estabilidade

Identificação da fibra no ensaio	Média de perda de massa (%)
F450-3	04
F500-3	29
F600-3	90
F700-3	100

5.2.3 Resultados para FCNR F450-3.

Os resultados para a F450-3 mostram que pouco *size* permaneceu impregnado na fibra após o tratamento térmico. Essa observação foi possível através das micrografias de MEV apresentadas nas figuras 28 (a) e 28 (b). Além disso, nota-se que a fibra não apresentou indício de degradação.

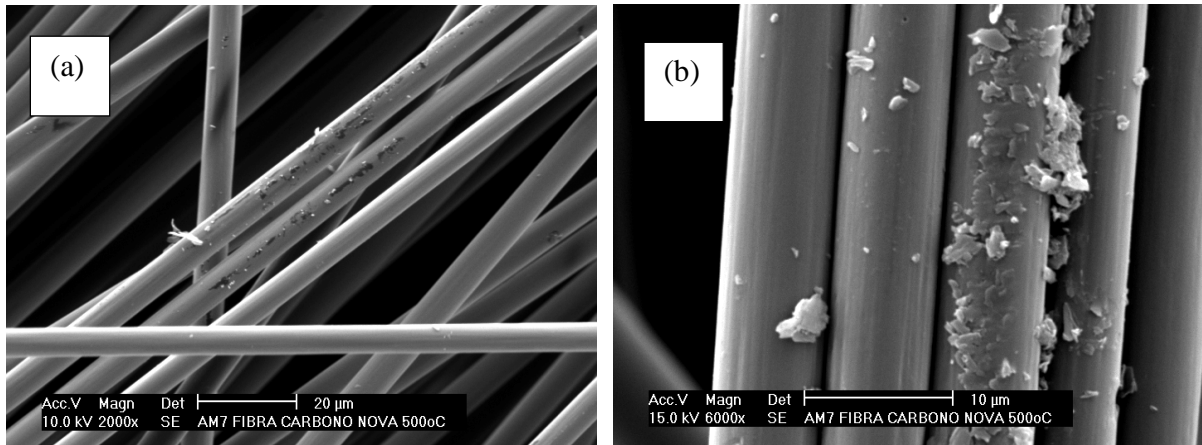
Figura 28. Micrografias de superfície da fibra de carbono sem uso (não reciclada) F450-3 ampliada 3000 x (a) e ampliada 6000 x (b).



Após o tratamento térmico, a fibra F500-3 apresentou algum material impregnado no filamento, conforme apresentado nas micrografias das figuras 29 (a) e (b). Observa-se também que a fibra de carbono encontra-se visualmente isenta de degradação. Com isso, a temperatura de 500°C poderia ser utilizada para a reciclagem da fibra de carbono. No entanto, optou-se por 450°C, pois nessa temperatura a perda da resina epóxi (*size*) é menor do que em 500°C, conforme

apresentado na tabela 8. Além disso, quanto menor a temperatura de tratamento térmico, menor será o custo do processo.

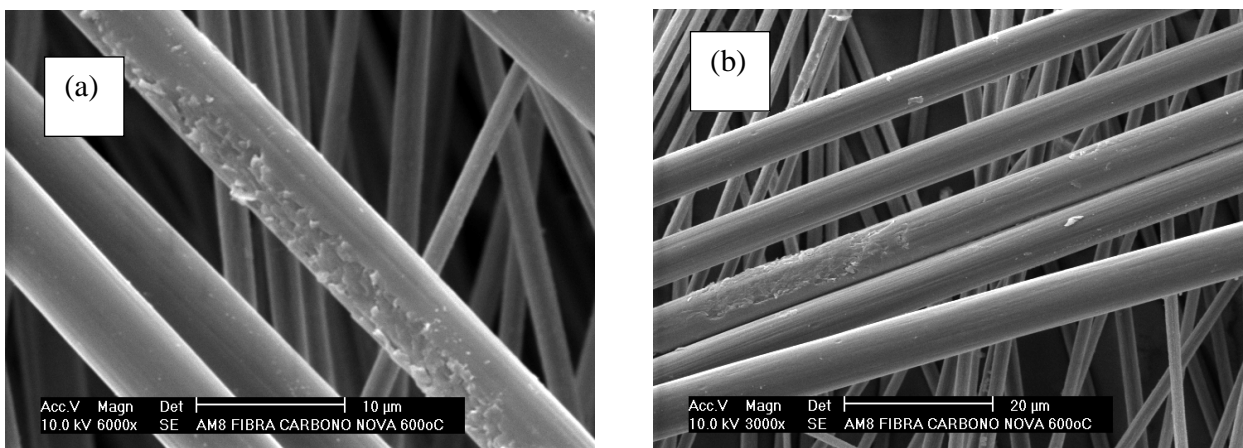
Figura 29. Micrografias de superfície da fibra de carbono sem uso F500-3 2000x (a) e 6000x (b).



5.2.5 Resultados para FCNR F600-3

De acordo com as micrografias das figuras 30 (a) e (b), a amostra F600-3 apresentou alguma degradação após o tratamento térmico. Esse resultado explica a grande perda de massa no ensaio de teor de voláteis apresentado na tabela 8, ou seja, além do material impregnado proveniente do fabricante a fibra de carbono também perdeu massa.

Figura 30. Micrografias de superfície das fibras de carbono sem uso F600-3 6000x (a) e 3000x (b).



5.3 Resultados para a resina epóxi

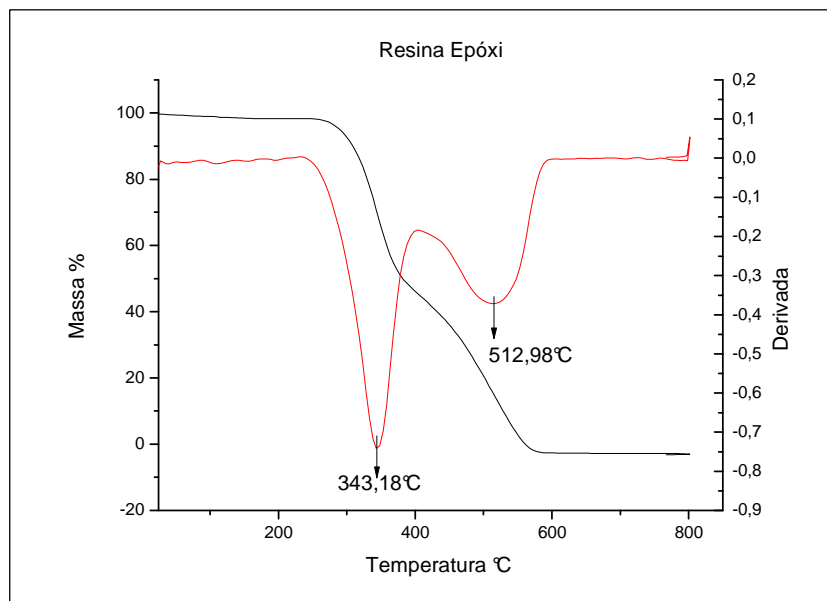
A estabilidade térmica da resina DGEBA curada com anidrido metil tetrahidroftálico foi medida por TG a uma razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de ar sintético. De acordo com o resultado que está apresentado na figura 31, verifica-se que a degradação da resina epóxi apresenta dois estágios. O primeiro estágio, que ocorre inicialmente a 268°C, é atribuído à quebra da resina epóxi não reagida ou outros traços de impurezas provenientes da DGEBA curada. Acima de 410°C, ocorre o estágio de maior perda de massa que é devido à degradação térmica das ligações cruzadas da DGEBA curada (Park, 2004).

Os pontos máximos na curva derivada (em vermelho) ocorrem em aproximadamente 343°C e 513°C. As temperaturas de decomposição inicial de cada estágio e de degradação máxima estão apresentadas na tabela 9.

Tabela 9. Propriedades térmicas do sistema de DGEBA/MeTHPA/dimetilbenzilamina

	Temperatura de decomposição inicial (°C)	Temperatura máxima (°C)
Primeiro estágio	268	343
Segundo estágio	410	513

Figura 31. A curva de cor preta se refere à Análise Termogravimétrica da resina epóxi em atmosfera de ar sintético. A curva vermelha é a derivada da TG.

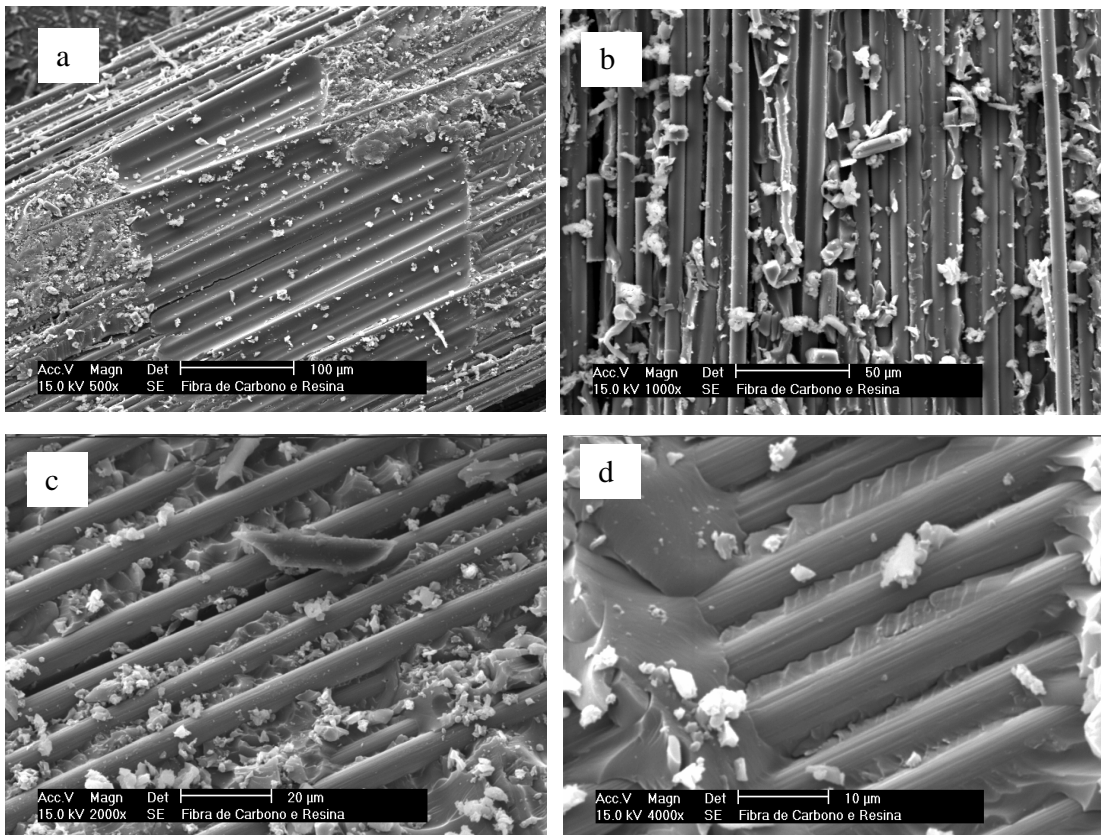


5.4 Resultados dos ensaios do compósito sem tratamento térmico

5.4.1 Resultados dos ensaios de MEV do compósito sem tratamento térmico

Após a fragmentação ou moagem, o compósito apresenta-se na forma de pequenos pedaços irregulares que podem ser visualizados detalhadamente através das micrografias apresentadas na figura 32. É possível verificar através das imagens que as fibras de carbono estão dispostas paralelamente e envolvidas pela resina epóxi curada. Além disso, é possível observar o aspecto da resina após ser rompida pela fragmentação.

Figura 32. Micrografias de superfície de MEV do compósito fragmentado (a) ampliada 500x, (b) ampliada 1000x, (c) ampliada 2000x e (d) ampliada 4000x.



5.4.2 Resultados das análises de TG do compósito sem tratamento térmico

Observa-se que a derivada da curva de TG do compósito (figura 33) apresenta dois picos, em 360°C e 530°C, que são referentes à resina epóxi conforme foi discutido anteriormente na apresentação do resultado da TG da resina (figura 31). A terceira perda de massa que ocorre inicialmente em aproximadamente 600°C é referente à oxidação da fibra de carbono. Assim, observa-se que a degradação do compósito apresenta três estágios que se iniciam em 280, 450 e 600°C.

Dao *et al.* (2012) detalhou em seu trabalho as quatro regiões do resultado de análise térmica de compósito de resina epóxi reforçada com fibra de carbono. O comportamento térmico observado pelo autor citado é muito próximo aos resultados obtidos nesse trabalho. Segundo Dao *et al.* (2012), a primeira fase que vai de 0°C a aproximadamente 280°C, consiste na decomposição térmica da resina epóxi que é caracterizada pela cisão de cadeias aleatórias e de cadeias terminais o que conduz a perda de átomos de hidrogênio e outros grupos orgânicos de baixa massa molecular. A segunda fase (de aprox. 280 a 450°C) é atribuída à aceleração da decomposição térmica da resina epóxi em que ocorre formação de cadeia carbônica. Esses derivados da resina epóxi são decompostos em gases e cadeia carbônica porosa. A terceira fase (temperatura de aproximadamente 450°C a 610°C) consiste na segunda aceleração da decomposição térmica. Nessa fase ocorre a decomposição térmica da resina epóxi remanescente. A quarta fase (a partir de aproximadamente 610°C) corresponde à oxidação da cadeia carbônica formada na combustão da resina epóxi e decomposição da fibra de carbono.

Além disso, o resultado de TG para o compósito mostra que a inclusão de fibra de carbono, que apresenta maior resistência à degradação térmica do que a matriz aumentou a estabilidade térmica da resina. Dessa forma, o compósito de fibra de carbono possui maior estabilidade térmica em temperaturas elevadas do que a resina pura. Assim, de acordo com a curva de TG apresentada na figura 33, o residual de carbono após a queima foi de aproximadamente 52% a 800°C, enquanto que o resíduo da resina epóxi pura foi de 0% a partir de aproximadamente 600°C conforme está apresentado na tabela 10. A Figura 34 apresenta uma comparação entre as curvas de resina epóxi pura e resina reforçada com fibra de carbono. As temperaturas de decomposição inicial de cada estágio e de degradação máxima estão apresentadas na tabela 11.

Figura 33. A curva de cor preta se refere à Análise Termogravimétrica do compósito de fibra de carbono e resina epóxi. A curva vermelha é a derivada da TG.

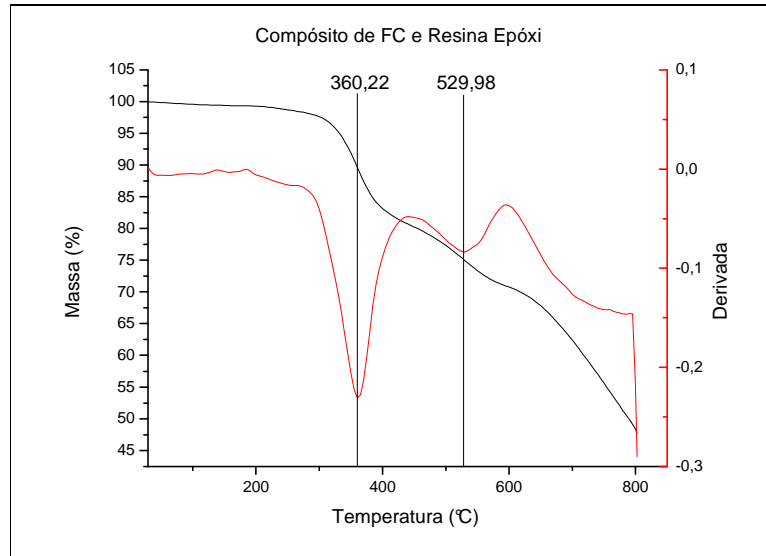


Figura 34. Curvas de TG da resina epóxi pura (preto) e resina modificada com fibra de carbono (vermelho).

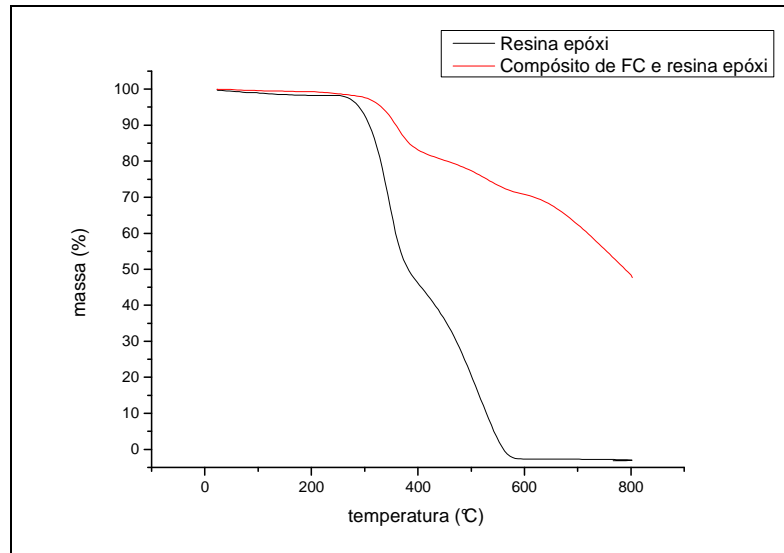


Tabela 10. Propriedades térmicas da resina epóxi pura e da resina epóxi com fibra de carbono

Amostra	Temperatura de perda de massa a 15% (°C)	Residual de C a 400°C (%)	Residual de C a 600°C (%)	Residual de C a 800°C (%)
Resina epóxi	323	55	0	0
Resina epóxi e fibra de carbono	385	82	70	52

Tabela 11 Propriedades térmicas do compósito de fibra de carbono e resina epóxi

Evento	Temperatura de decomposição inicial (°C)	Temperatura máxima (°C)
Primeiro	280	360
Segundo	450	529
Terceiro	600	800

5.4.3 Resultados das análises de FTIR do compósito sem tratamento térmico

A estrutura molecular da DGEBA está apresentada na figura 35 para que seja observado cada grupo funcional presente na fórmula. O espectro de FTIR do compósito de fibra de carbono e resina epóxi (vermelho) comparado com o espectro da DGEBA (azul) está apresentado na figura 36.

A resina analisada já estava curada, e com isso, não é possível observar a banda característica da deformação axial assimétrica do anel C-O-C da DGEBA, na região entre 950 e 850 cm^{-1} . Nessa deformação, a ligação C-C estende e a C-O contrai (Silverstein, 2000).

As bandas nas regiões de 2925 cm^{-1} e de 2854 cm^{-1} referem-se, respectivamente, à metila e ao metileno. São deformações axiais assimétricas e axiais simétricas, respectivamente, para C-

H de grupos metila e metileno. Na deformação axial assimétrica, duas ligações C-H se estendem enquanto a terceira se contrai. Já na deformação axial simétrica as ligações C-H se estendem e se contraem em fase (Silverstein, 2000) (Meure, 2010).

A banda de absorção em 1732 cm^{-1} é referente à deformação axial do C=O do éster resultante da reação do anidrido com o grupo epoxídico que é possível observar no espectro ampliado da figura 37 (Meure, 2010).

Segundo Meure (2010), os carbonos aromáticos são responsáveis pela banda a aproximadamente 830 cm^{-1} devido à vibração de deformação angular fora do plano das ligações C-H. Os anéis aromáticos podem ser observados na estrutura da resina epóxi DGEBA, conforme figura 35. A banda de absorção resultante da deformação angular no plano de C-H dos compostos aromáticos é observada em aproximadamente 1180 cm^{-1} .

Já a banda de absorção na região entre $1230\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ é referente aos éteres aromáticos Aril – O- CH₂ devido à deformação angular assimétrica de CH₂ (Meure, 2010).

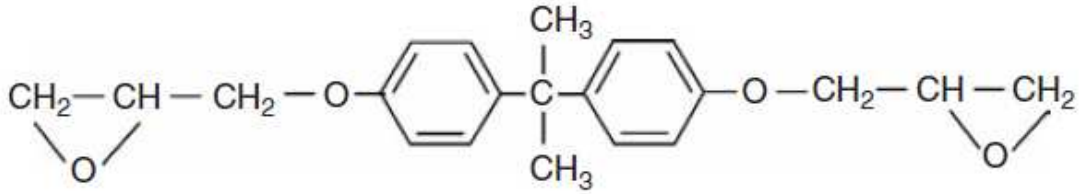
Observa-se que nas bandas de absorção na região entre 1456 cm^{-1} e 1507 cm^{-1} ocorre deformação axial das ligações C=C do anel, cobertas pela deformação angular simétrica no plano de CH₂ em 1472 cm^{-1} (Silverstein, 2000; Meure, 2010).

É encontrada absorção atribuída à deformação angular no plano de C-H de aromático e também ao éter alifático em 1035 cm^{-1} . Em 1606 cm^{-1} a banda é referente às deformações axiais das ligações carbono-carbono do composto aromático (Meure, 2010).

Em 3413 cm^{-1} observa-se uma banda decorrente da deformação axial de O-H em ligação hidrogênio intermolecular (Silverstein, 2000).

Está apresentado na tabela 12 o resumo das principais bandas observadas nos espectros de DGEBA.

Figura 35. Estrutura molecular da DGEBA.



Fonte: Petrie, 2006

Figura 36. Comparativo entre espectros de absorção na região do infravermelho da resina epóxi DGEBA em azul e do compósito de fibra de carbono e resina epóxi DGEBA em vermelho.

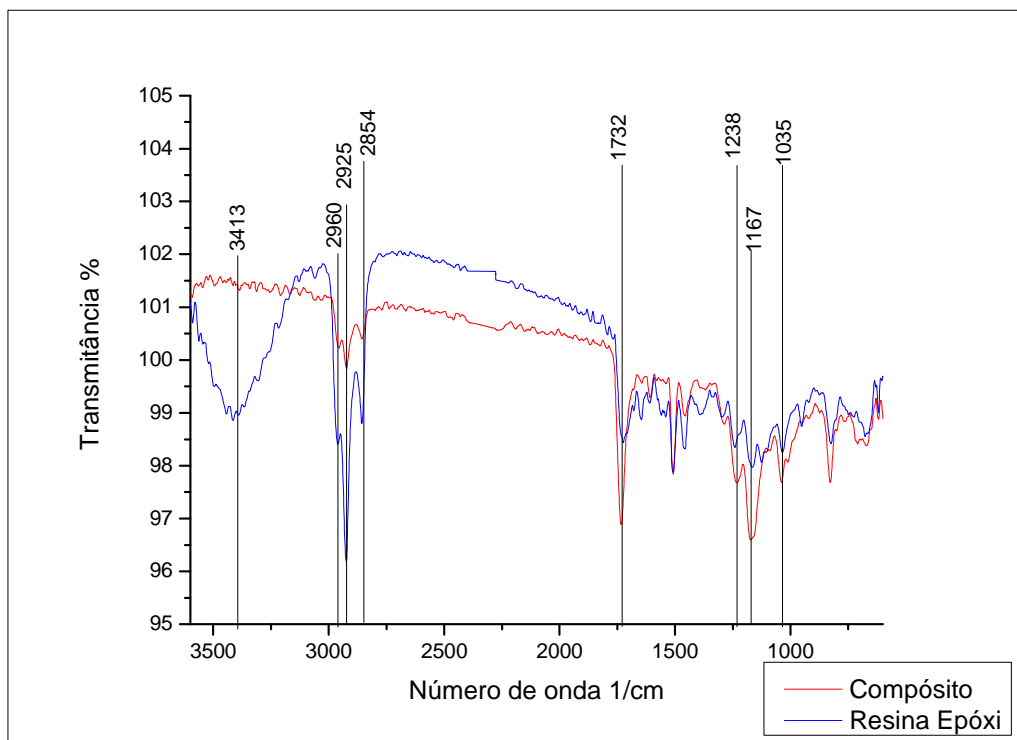


Figura 37. Ampliação da região entre 1800 e 600 cm^{-1} . Comparativo entre espectros de absorção na região do infravermelho da resina epóxi DGEBA em azul e do compósito de fibra de carbono e resina epóxi DGEBA em vermelho.

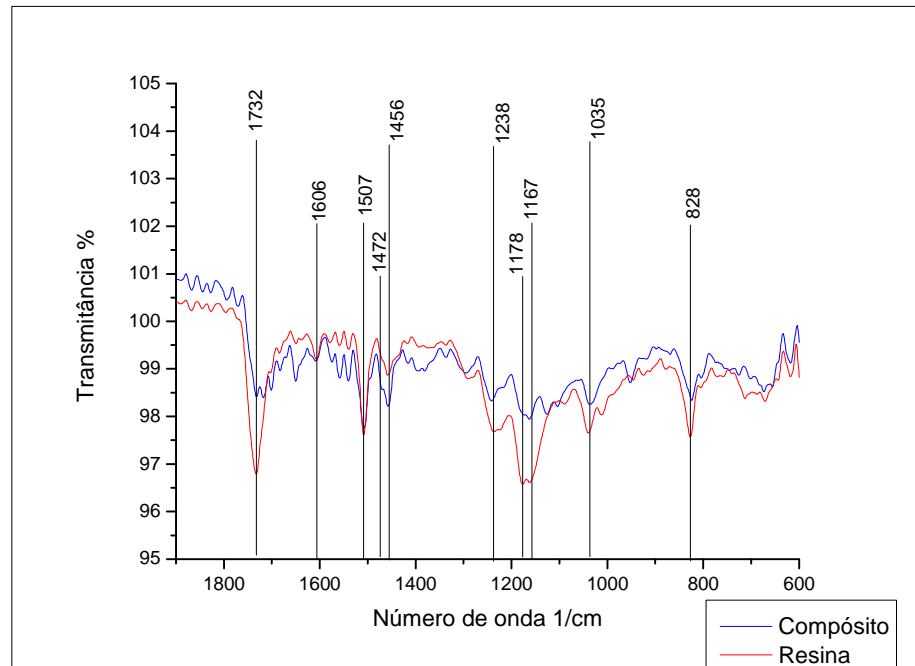


Tabela 12. Deformações da resina DGEBA resultantes da análise de FTIR.

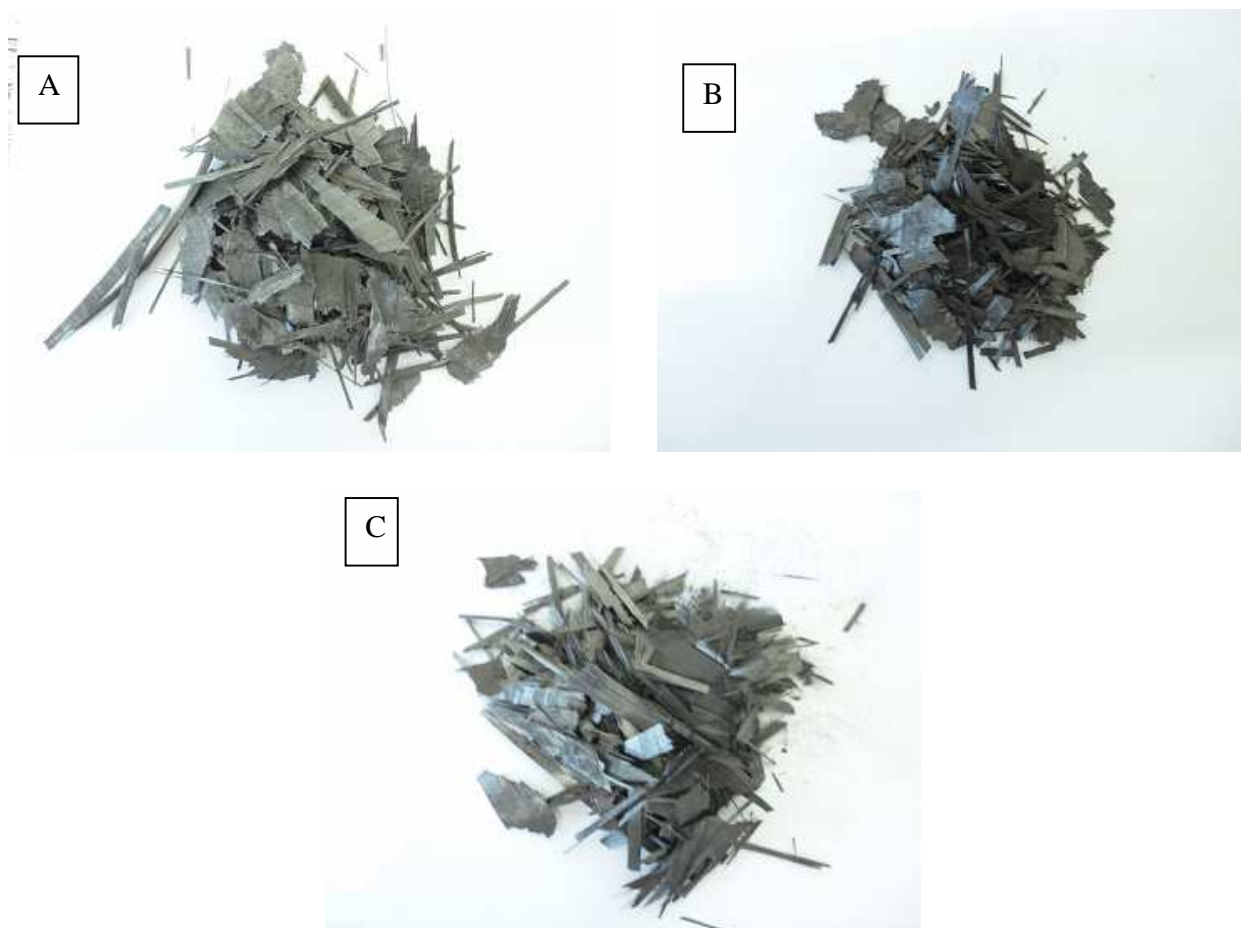
Bandas (cm^{-1})	Deformações
3413	Deformação axial de O-H em ligação hidrogênio intermolecular.
2960, 2925, 2854	Deformações axiais assimétricas e axiais simétricas, respectivamente, para C-H de grupos metila e metileno.
1732	Deformação axial de C=O do éster.
1606, 1507, 1456	Deformação axial das ligações C=C do anel.
1472	Deformação angular simétrica no plano de CH_2 .
1238, 1230-1250	Deformação angular assimétrica de CH_2 de éteres aromáticos Aril - O- CH_2 .
1178, 1167	Deformação angular no plano de C-H dos compostos aromáticos.
1035	Deformação angular no plano de C-H.
828	Vibração de deformação angular fora do plano das ligações C-H de carbono aromático.

5.5 Resultados dos ensaios de tratamento térmico do compósito

5.5.1 Resultados para os compósitos C200-2, C300-2 e C400-2

Os compósitos C200-2, C300-2 e C400-2 permaneceram praticamente inalterados após tratamento térmico. Isso pode ser observado nas fotos apresentadas na Figura 38.

Figura 38. Foto da fibra após tratamento térmico (a) C200-2, (b) C300-2 e (c) C400-2.

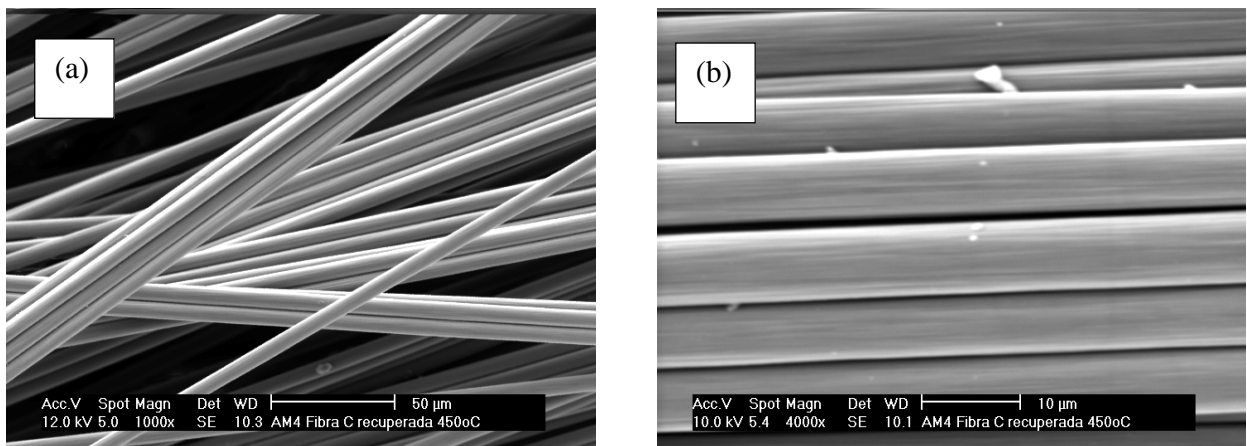


5.5.2 Resultados para a Fibra de Carbono Reciclada (FCR) a partir do compósito C450-2

5.5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito C450-2

Observou-se que 450°C foi a menor temperatura em que foi possível remover a resina do compósito. Além disso, para a amostra C450-2 nenhum residual de resina permaneceu na fibra após a queima. Essa observação foi possível, por exemplo, através da análise das micrografias de MEV conforme a figura 39. Em temperatura menor ou igual a 400°C nada ocorreu. Dessa forma, as condições desse teste foram as escolhidas para reciclar a fibra de carbono a ser utilizada como material de reforço de poliuretana.

Figura 39. Micrografias de superfície de MEV para a amostra C450-2 ampliada 1000x (a) e C450-2 ampliada 4000x (b).

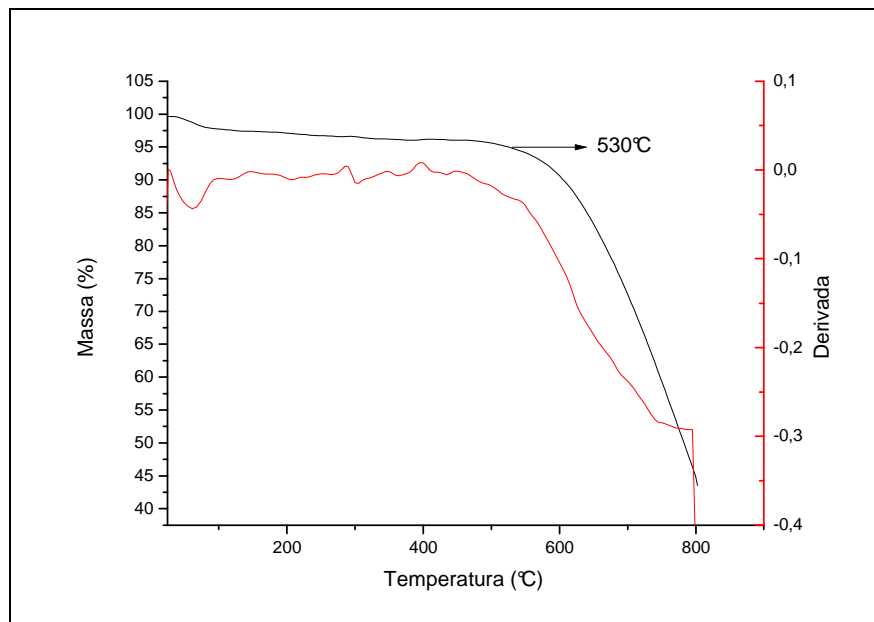


5.5.2.2 Análise Termogravimétrica (Termogravimetria) do compósito C450-2

O resultado da análise termogravimétrica (termogravimetria) para amostra C450-2 pode ser observado na figura 40. As fibras de carbono resistem mais a exposição a temperaturas acima

de 400 °C do que a matriz e com isso o início da decomposição ocorre a partir de aproximadamente 530°C. Mesmo após 800°C, um resíduo de aproximadamente 45% pode ser observado.

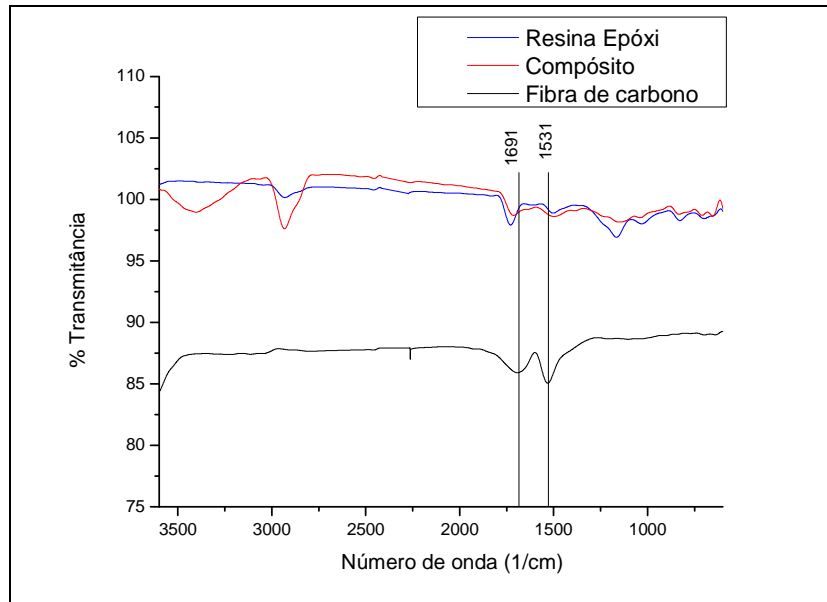
Figura 40. Curva referente à análise termogravimétrica da fibra de carbono reciclada a 450°C (na cor preta). A curva vermelha é a derivada da TG. Análise realizada em atmosfera de ar sintético.



5.5.2.3 Análise de FTIR do compósito C450-2

O espectro de FTIR da amostra C 450-2 foi comparado com o da resina epóxi e do compósito de fibra de carbono conforme está apresentado na figura 41. No espectro da fibra reciclada, apresentada em preto, são observados dois picos em 1691 cm^{-1} e 1531 cm^{-1} que podem ser apenas ruído uma vez que no compósito e na resina epóxi essas bandas não aparecem.

Figura 41. Comparativo entre espectros de absorção na região do infravermelho da fibra de carbono reciclada, da resina epóxi e do compósito de fibra de carbono e resina epóxi.

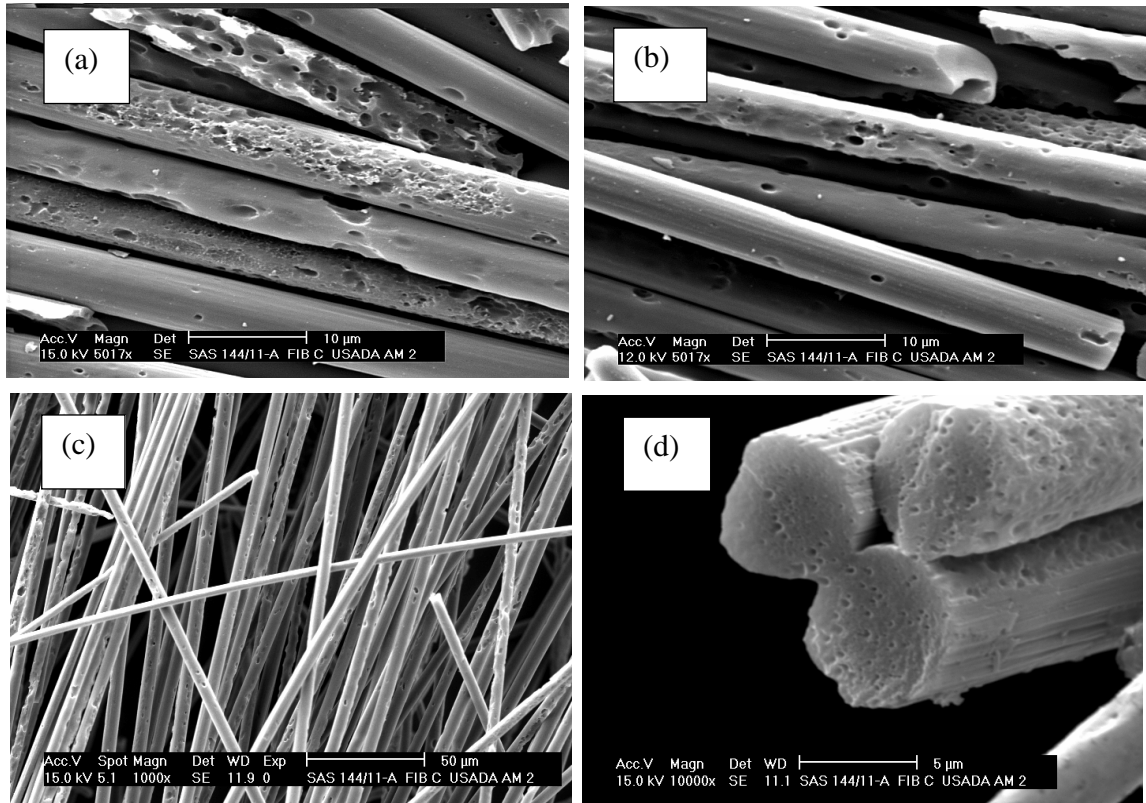


5.5.3 Resultados para a fibra reciclada (FCR) a partir do compósito C700-1

5.5.3.1 Micrografia eletrônica de varredura do compósito C700-1

Para a fibra reciclada C700-1 observou-se que a resina foi eliminada após tratamento térmico. Além disso, através das micrografias da figura 42, foi observado que a fibra apresentou vazios pronunciados após a queima. Uma provável causa é que a fibra de carbono de base PAN e módulo padrão estudada nesse trabalho se degrada nessa temperatura. Isso foi comprovado na análise de teor de voláteis cujo resultado foi apresentado e discutido anteriormente na tabela 8 (item 5.2.2) em que se mostrou que a fibra sem uso é totalmente degradada a 700 °C.

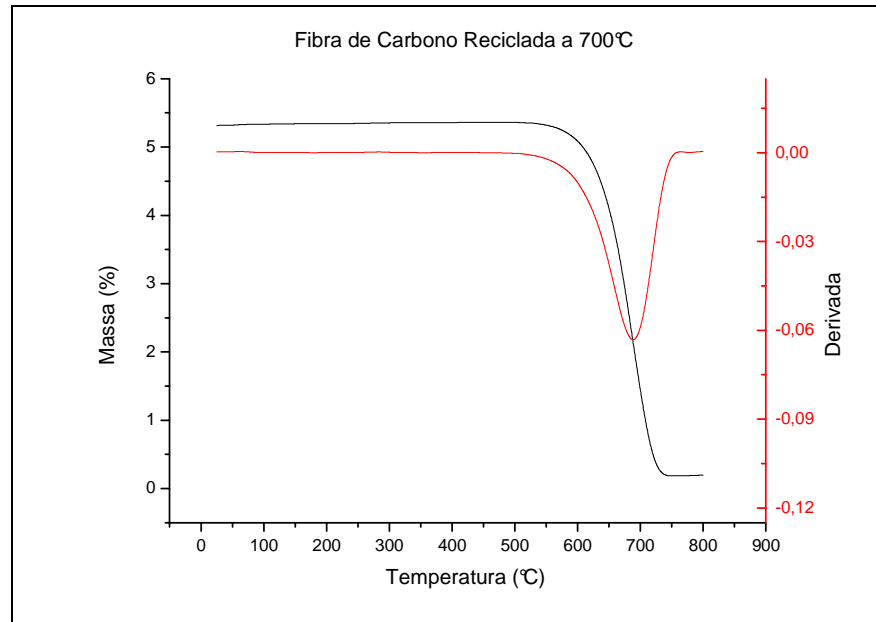
Figura 42. Micrografias de superfície de MEV para o C700-1 ampliada 5017x (a) e (b), ampliada 1000x (c) e ampliada 10000x (d).



5.5.3.2 Análise termogravimétrica do compósito C700-1

Na curva da análise termogravimétrica da fibra reciclada C700-1 apresentada na figura 43 é possível observar que a perda de massa é iniciada a partir de aproximadamente 530°C. Nota-se também que a fibra recuperada C700-1 se oxidou totalmente a 700 °C provavelmente porque conforme se analisou na micrografia da figura 42 a fibra já apresentava degradação.

Figura 43. Curva da análise termogravimétrica da fibra de carbono recuperada a 700°C em atmosfera de argônio (na cor preta). A curva vermelha é a derivada da TG.



5.6 Resultados dos ensaios de cromatografia gasosa

De acordo com os cromatogramas obtidos através da análise de cromatografia gasosa observa-se que as concentrações de metano e de dióxido de carbono aumentam até aproximadamente 10 minutos de corrida. Após esse tempo a curva decresce. Isso pode ser observado nas figuras 44 e 45, respectivamente. Isso é esperado, pois a matriz epóxi sofre intensa e total degradação na temperatura empregada no processo de obtenção das fibras recicladas de carbono. A eliminação da matriz foi confirmada pelas análises de MEV que serão apresentadas.

Já a curva ascendente do óxido nitroso apresentada na figura 46 mostra que o tempo de três horas de tratamento térmico não foi suficiente para liberar todo nitrogênio presente na amostra. Esse gás é provavelmente proveniente da oxidação do nitrogênio da amina que é o catalisador utilizado na cura do compósito.

Com isso, a cromatografia gasosa ajudou a detectar a presença de três tipos de gases liberados durante o tratamento térmico: metano, dióxido de carbono e óxido nitroso. No entanto, por falta de padrões não foi possível obter informação sobre a presença de outros possíveis gases gerados.

Conforme já mencionado, não foi possível encontrar um laboratório que pudesse contribuir com o equipamento de TG-MS em que todo gás liberado durante a análise térmica na balança termogravimétrica é analisado no espectrômetro de massa. O uso desse equipamento é uma sugestão para trabalhos futuros.

Figura 44. Variação da concentração de metano (ppm) em função do tempo (minutos) gerado no tratamento térmico do compósito a 450 °C.

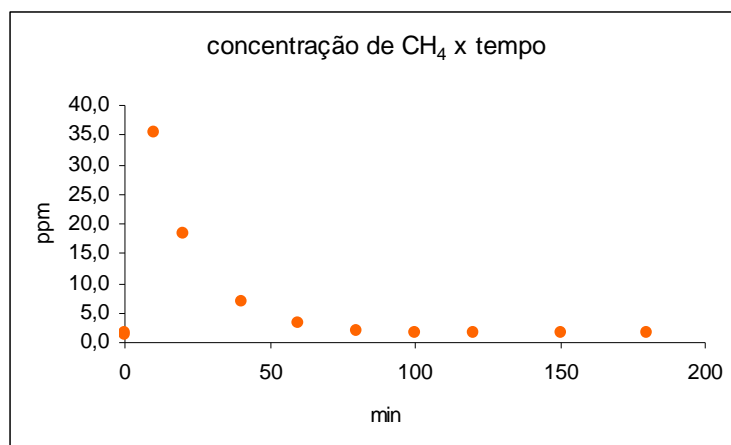


Figura 45. Variação da concentração de CO₂ (ppm) em função do tempo (minutos) gerado durante o tratamento térmico do compósito a 450 °C.

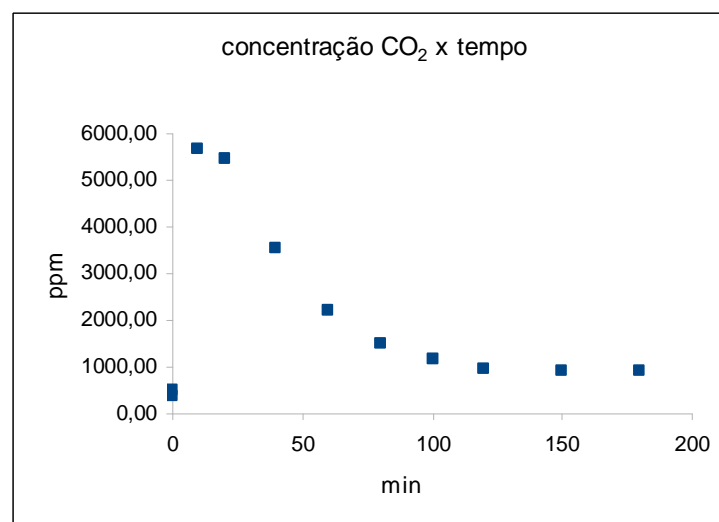
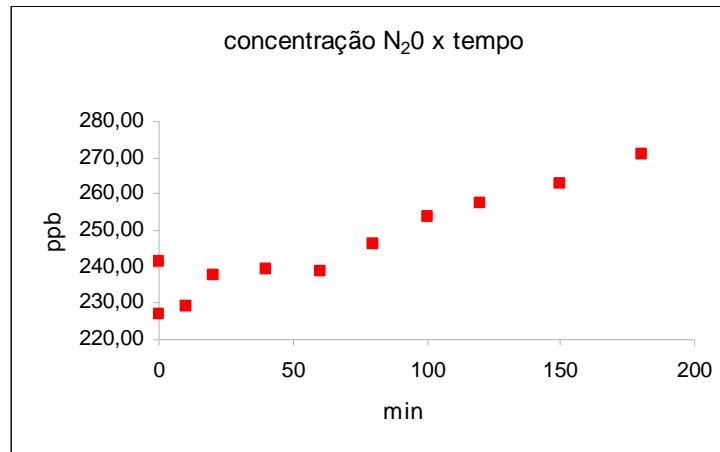


Figura 46. Variação da concentração de N_2O (ppb) em função do tempo (minutos) gerado durante o tratamento térmico do compósito a $450\text{ }^\circ\text{C}$.



5.7 Resultados para o compósito de PU - Fibra de carbono

5.7.1 Análise de FTIR dos compósitos de PU e fibra de carbono

Os espectros de FTIR do compósito de PU e fibra de carbono apresentam a presença de picos característicos da matriz poliuretana, cuja estrutura molecular está mostrada na figura 47.

Os espectros dos compósitos de PU e FC a 1, 2 e 3% estão apresentados nas figuras 48, 49 e 50, respectivamente. Em todos esses espectros comparou-se o da matriz pura que pode ser observada em vermelho com o do compósito de PU e fibra reciclada que está apresentado em preto.

É possível observar a presença de uma banda de absorção a 3330 cm^{-1} em todos os espectros da poliuretana, que de acordo com Merlini (2011) é característica de amina. As aminas secundárias mostram uma única banda fraca entre 3350 e 3310 cm^{-1} correspondente à vibração de deformação axial N-H (Silverstein, 2000).

De acordo com Silverstein (2000), em 2943 cm^{-1} observa-se a banda de absorção devido à deformação axial assimétrica para C-H do grupo metila. Essa banda correspondente à metila aumentou consideravelmente à medida que se elevou a quantidade de fibra de carbono reciclada. Isso é possível observar mais nitidamente no FTIR comparativo entre: PU pura, PU reforçada com fibra e a resina DGEBA (figura 51). A figura 52 apresenta em destaque o aumento da banda

de absorção referente ao grupo metila (Meure, 2010).

De acordo com a figura 53, observa-se que conforme se aumentou a quantidade de fibra na PU, houve crescimento de bandas relativas ao grupo éster encontrado na DGEBA, ou seja, ocorreu aumento da banda de absorção devido à deformação axial do C=O do éster em aproximadamente 1730 cm^{-1} (Gimenez, 2005).

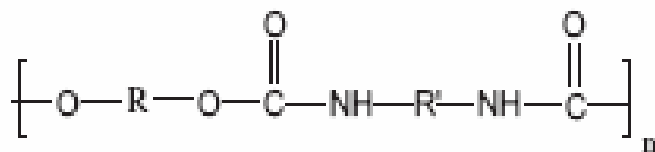
Ocorreu também um aumento da banda de absorção a 1217 cm^{-1} corresponde à deformação axial assimétrica C(=O)-O. A banda de deformação assimétrica do O-C-C em 1047 cm^{-1} que é relativo ao grupo éster também aumentou. Esses picos são remanescentes da DGEBA na fibra (Silverstain, 2000).

A banda em 1607 cm^{-1} corresponde à deformação angular simétrica no plano de N-H. Nas aminas secundárias aromáticas a banda correspondente à deformação angular pode ser encontrada próxima a 1515 cm^{-1} . Nos espectros observa-se que ocorre em 1521 cm^{-1} (Silverstain, 2000).

A banda em 1067 cm^{-1} corresponde à deformação axial de C-N. Nesse mesmo comprimento de onda observa-se deformação angular no plano de C-H. E essa banda aumentou conforme se aumentou a quantidade de fibra de carbono na amostra (Silverstain, 2000).

Está apresentado na tabela 13 o resumo das principais bandas observadas nos espectros de PU e PU com fibra.

Figura 47. Estrutura molecular da Poliuretana.



Fonte: Merlini, 2011

Figura 48. Comparativo entre espectros de absorção na região do infravermelho de poliuretana pura e da PU reforçada com fibra de carbono reciclada (1%).

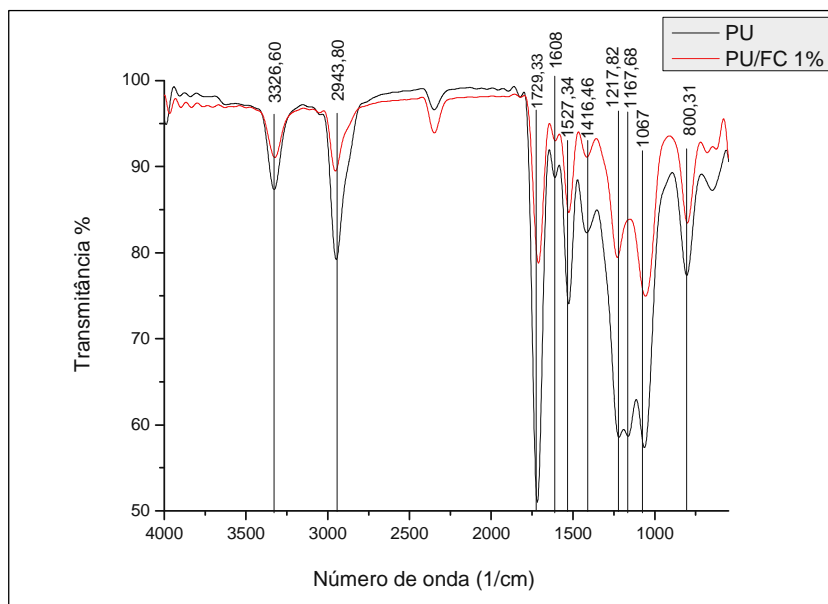


Figura 49. Comparativo entre espectros de absorção na região do infravermelho de poliuretana pura e da PU reforçada com fibra de carbono reciclada (2%).

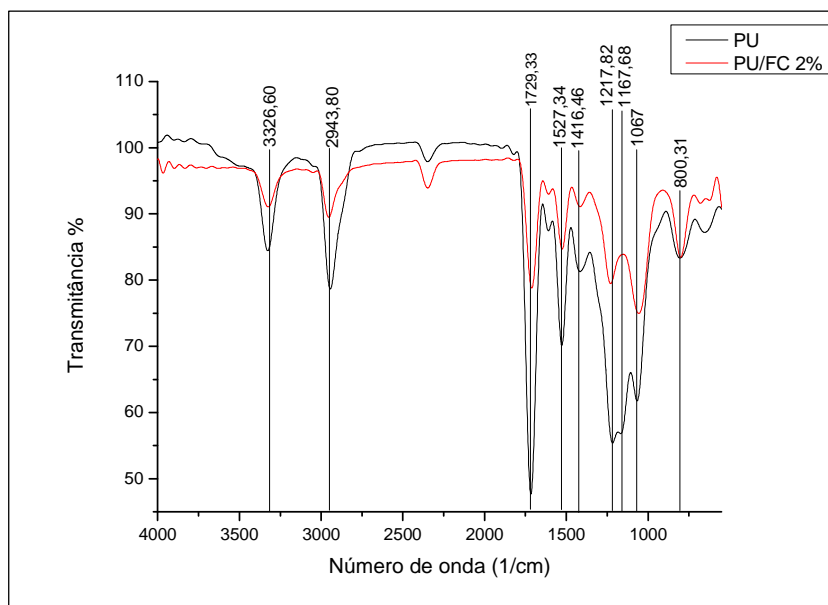


Figura 50. Comparativo entre espectros de absorção na região do infravermelho de poliuretana pura e da PU reforçada com fibra de carbono reciclada (3%).

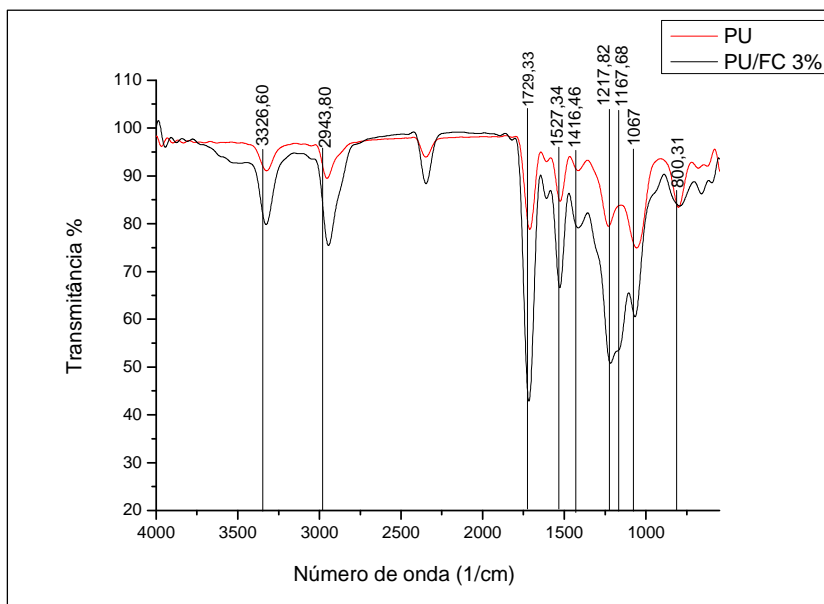


Figura 51. Comparativo entre espectros de infravermelho. O espectro em azul é relativo à DGEBA, em vermelho é a PU pura e em preto é a PU reforçada com fibra de carbono reciclada (1%).

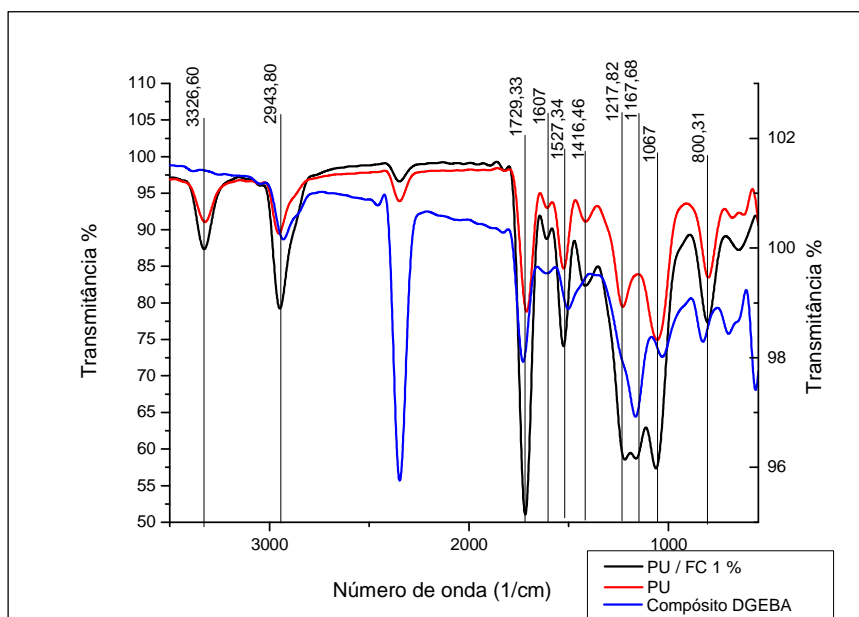


Figura 52. Espectros comparativos de PU pura com as amostras de PU reforçada com fibra de carbono reciclada (1,2 e 3%) entre 3600 e 2600 cm^{-1} .

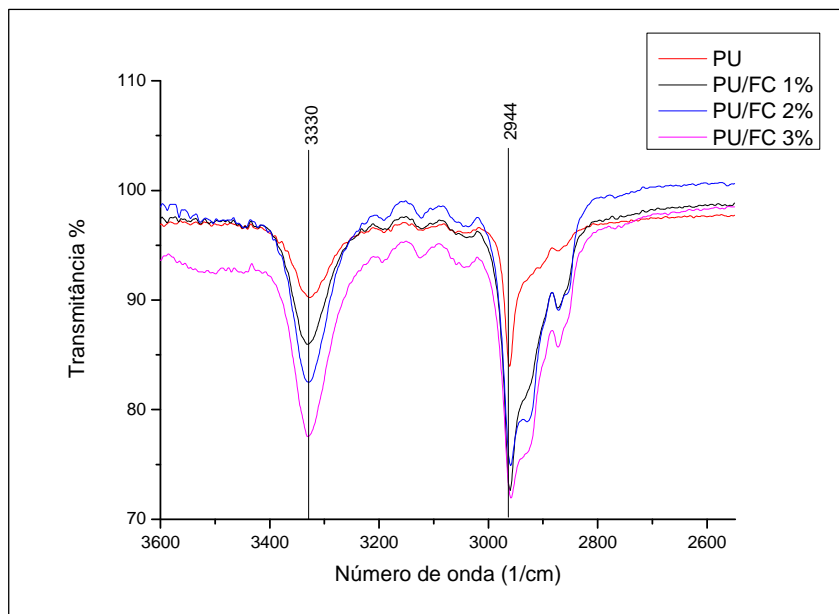


Figura 53. Espectros comparativos de PU pura com as amostras de PU reforçada com fibra de carbono reciclada (1,2 e 3%) entre 2000 e 700 cm^{-1} .

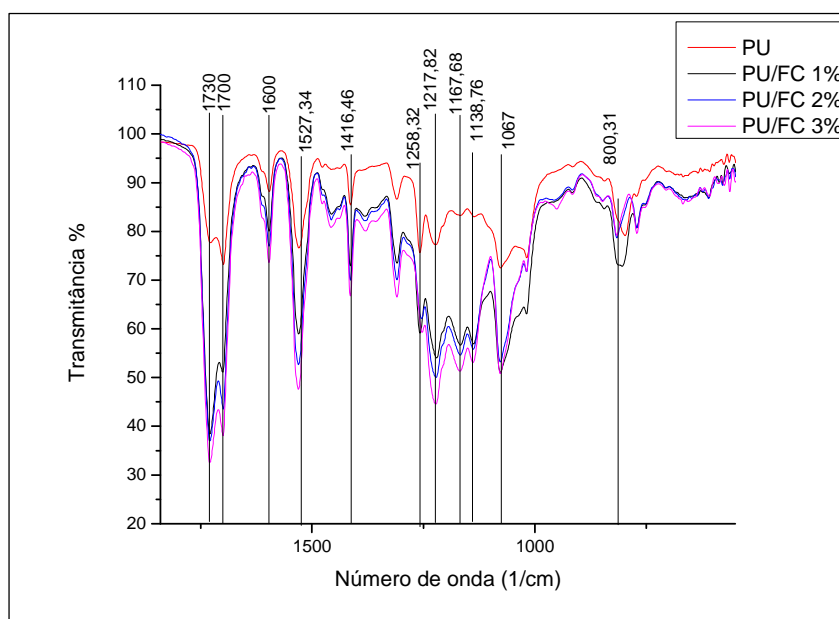


Tabela 13. Deformações de Poliuretana reforçada com fibra de carbono

Bandas (cm ⁻¹)	Deformações
3326	Vibração de deformação axial N-H.
2943	Deformação axial assimétrica para C-H de grupo metila.
1730	Deformação axial do C=O do éster.
1607, 1527	Deformação angular simétrica no plano de N-H.
1416	Deformação angular simétrica no plano de CH ₂ .
1217, 1167	Deformação axial assimétrica C(=O)-O.
1217, 1167, 1067	Deformação angular no plano de C-H, Deformação axial de C-N.
800	Deformação angular fora do plano das ligações C-H de carbono aromático.

5.7.2 Análise Termogravimétrica dos compósitos de PU e fibra de carbono

Os resultados de TG para as amostras PU com fibra de carbono a 1, 2 e 3% e PU pura estão apresentados nas figuras 54, 55, 56 e 57, respectivamente.

As amostras de PU reforçadas com fibras de carbono possuem estabilidade térmica maior do que a matriz pura uma vez que a 700°C os compósitos apresentaram um pequeno residual de material enquanto que a PU pura não apresentou resíduo nessa temperatura. Isso pode ser observado na tabela 14.

Tabela 14. Residual a 700°C da análise de TG de PU e PU com fibra

Amostra	Residual (%)
PU	0
PU-FC 1%	0,59
PU-FC 2%	1,34
PU-FC 3%	0,44

Figura 54. Resultado da análise termogravimétrica do compósito de PU-FC 1%. A curva de cor preta é referente à TG do compósito de PU e fibra a 1%. A curva vermelha é a derivada da TG.

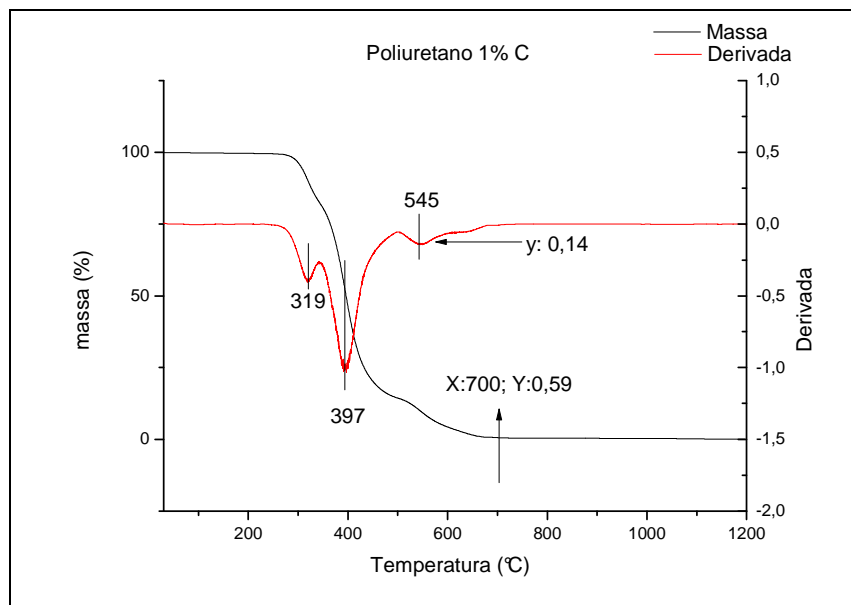


Figura 55. Resultado da análise termogravimétrica do compósito de PU-FC 2%. A curva de cor preta é referente à TG do compósito de PU e fibra a 2%. A curva vermelha é a derivada da TG.

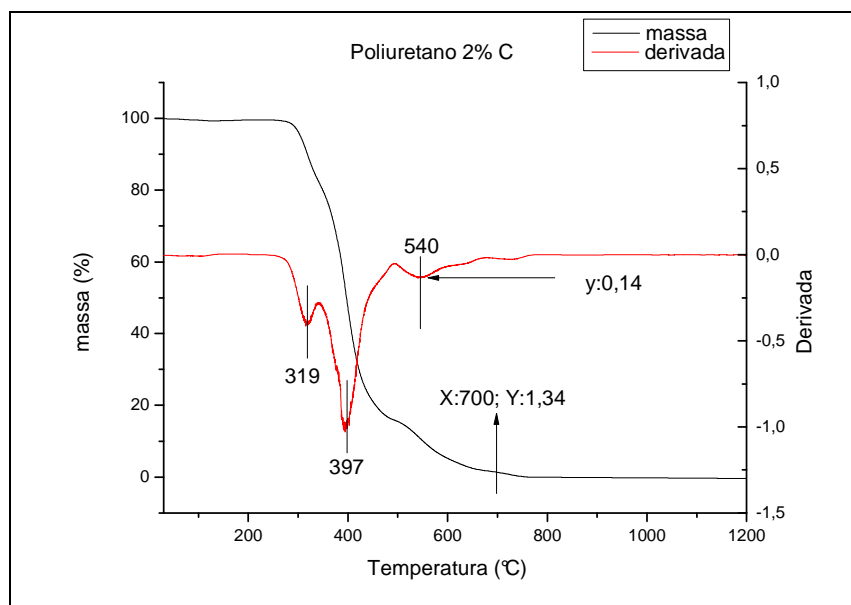


Figura 56. Resultado da análise termogravimétrica do compósito de PU-FC 3%. A curva de cor preta é referente à TG do compósito de PU e fibra a 3%. A curva vermelha é a derivada da TG.

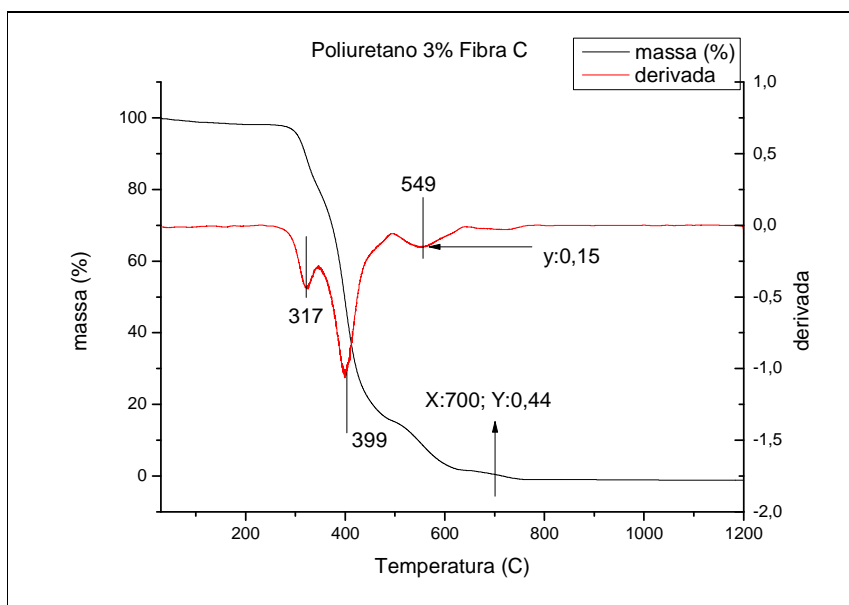
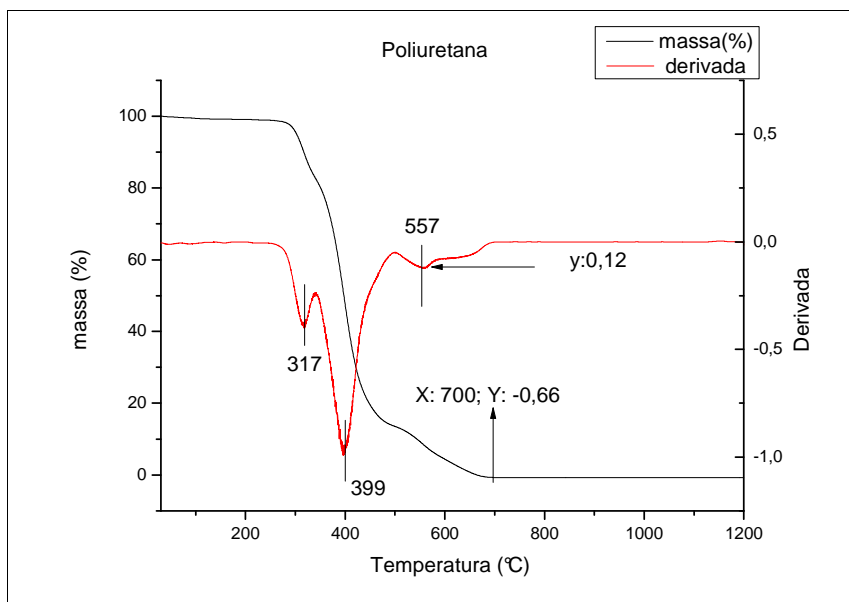


Figura 57. Resultado da análise termogravimétrica da matriz pura de PU. A curva de cor preta é referente à TG da PU pura. A curva vermelha é a derivada da TG.



5.7.3 Análise de DMA do compósito de PU e FC

Observa-se que para o compósito de PU-FC a 2%, o módulo de armazenamento obtido foi de aproximadamente 120 MPa enquanto que o da PU sem fibras foi de aproximadamente 38 MPa, ou seja, o compósito apresentou módulo três vezes maior do que o da matriz pura. Os resultados de DMA para a PU pura e PU-FC 2% estão apresentados nas figuras 58 e 59, respectivamente. Além disso, de acordo com as curvas de transição vítrea, a Tg encontrada do compósito PU-FC 2% foi maior do que 140°C enquanto que a Tg da PU pura foi de aproximadamente 110°C. O aumento da Tg pode estar associado ao aumento da dificuldade de mobilidade das cadeias da poliuretana após a inclusão das fibras de carbono.

Figura 58. Gráfico de DMA da poliuretana pura.

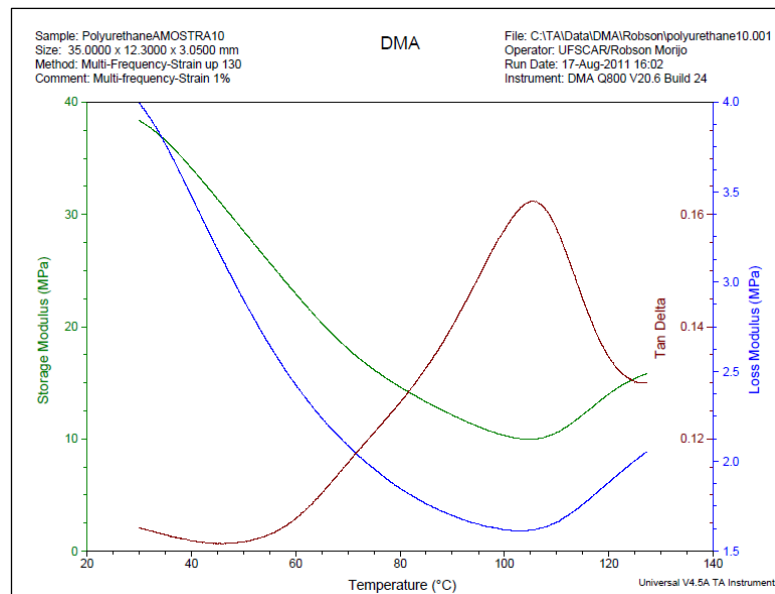
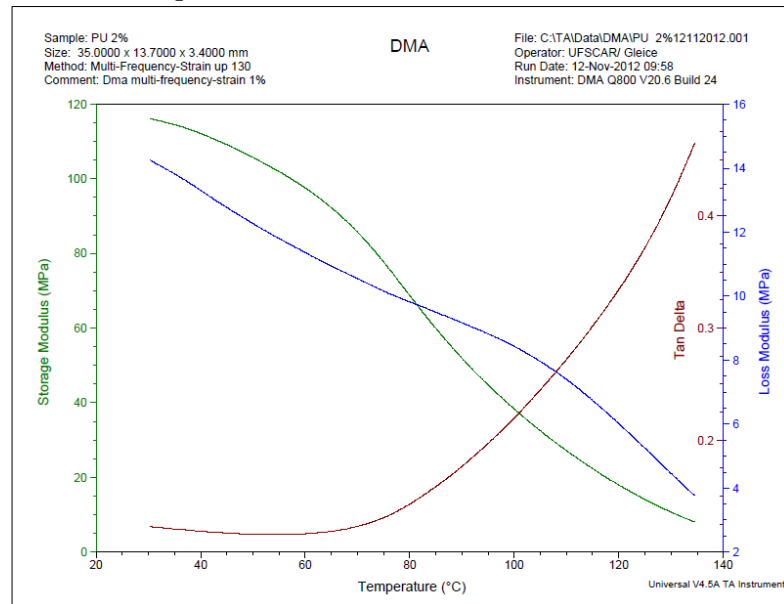
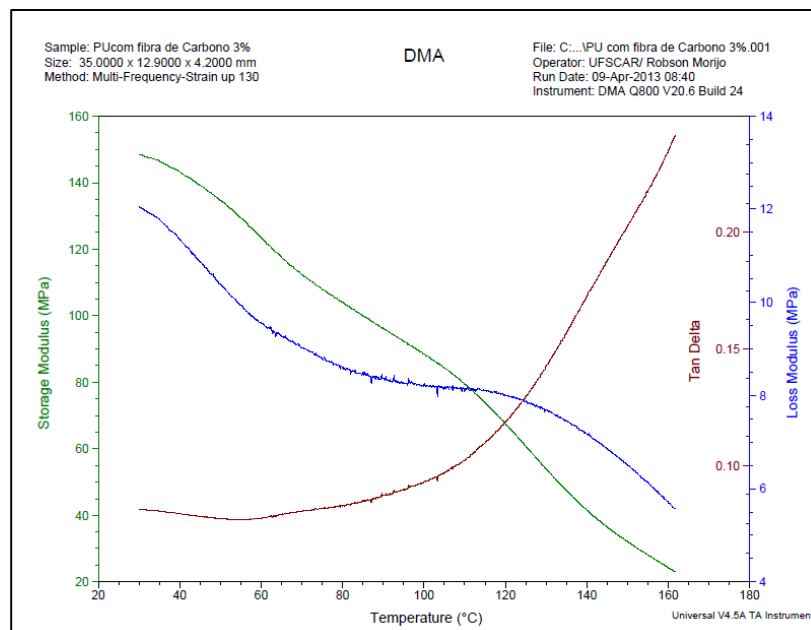


Figura 59. Resultado de DMA para a amostra de PU e FC a 2%.



De acordo com o resultado de DMA para o compósito de PU-FC a 3% é possível observar que o módulo de armazenamento obtido foi de aproximadamente 160 MPa enquanto que o da PU pura foi de aproximadamente 38 MPa, ou seja, o compósito apresentou módulo quatro vezes maior do que o da matriz pura. Além disso, a Tg do compósito de PU e FC 3% foi maior do que 160°C enquanto que a Tg da PU pura foi de aproximadamente 110°C. O resultado de DMA para a amostra de PU-FC 3% está apresentado na figura 60.

Figura 60. Resultado de DMA para a amostra de PU e FC a 3%.



A amostra de PU reforçada com aproximadamente 5% de fibra de carbono apresentou módulo de armazenamento de 75MPa enquanto que o módulo de armazenamento da poliuretana pura é de apenas 38MPa. A transição vítrea (T_g) do compósito PU-FC 5% apresentou T_g maior que 130°C e a matriz pura apresentou T_g de aproximadamente 110°C. Os resultados de DMA para as amostras de PU-FC 5% podem ser observados na figura 61.

Com isso, observa-se que esta amostra apresentou melhoria nas propriedades mecânicas e térmicas em relação à matriz de PU pura, porém esses resultados foram menores do que os obtidos nas amostras com menor quantidade de fibra de carbono. Isso pode ser explicado pelo fato que existe uma condição ótima para a quantidade do agente de reforço a ser utilizado e, ultrapassado esse valor, o compósito apresenta diminuição de propriedades. Os resultados de DMA obtidos estão apresentados na tabela 15.

Figura 61. Gráfico de DMA da poliuretana reforçada com fibra de carbono.

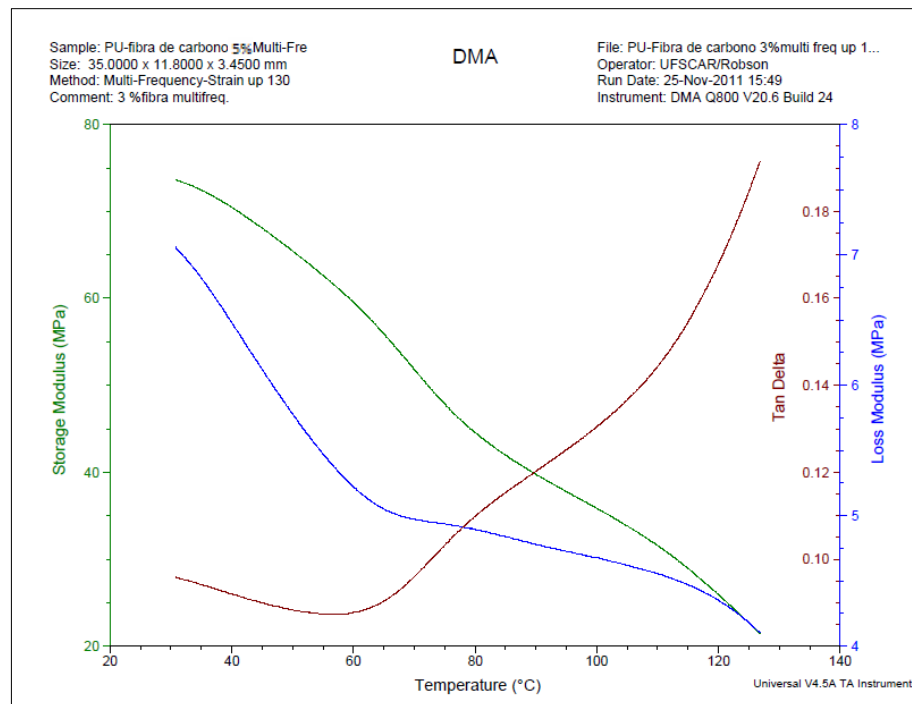


Tabela 15. Resultados obtidos nas análises de DMA.

Amostra	Módulo de Armazenamento	
	E' (MPa)	Tg (°C)
PU	40	Aprox. 110
PU-FC 2%	120	> 130
PU-FC 3%	160	> 160
PU-FC 5%	75	> 130

6 CONCLUSÕES

- De acordo com os ensaios realizados a condição mais favorável para a reciclagem da fibra de carbono com o sistema proposto no estudo foi a da amostra C450-2. Esse tratamento térmico, realizado a 450°C por 2 horas, permitiu que a resina fosse volatilizada sem degradação da fibra de carbono na menor temperatura de trabalho.
- A partir de aproximadamente 530°C a fibra de carbono inicia o processo de degradação.
- O compósito de fibra de PU-FC reciclada apresentou melhorias em algumas propriedades térmicas e mecânicas quando comparado com a matriz pura, tais como aumento da transição vítrea e do módulo de armazenamento, respectivamente.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Uso de TG-MS para análise das substâncias liberadas durante a análise térmica do compósito do FC e resina epóxi.
- Tratamento químico das fibras de carbono recicladas com HNO₃ e posterior uso destas para reforçar a PU.
- Análise de propriedades mecânicas das amostras de PU-FC através de ensaios de tração, flexão, impacto e fadiga.
- Ensaio térmico com o uso de DMA das amostras de PU-FC.
- Análises de MEV nas amostras de PU reforçadas com FC.
- Propor uma aplicação para o compósito de PU reforçado com fibra de carbono reciclada.
- Utilização de outra matriz polimérica para ser reforçada com a fibra de carbono reciclada.

8 BIBLIOGRAFIA

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. 1. ed. Barueri: Manole, 2007.

BAI, Y.; WANG, Z.; FENG, L. **Chemical recycling of carbon fibers reinforced epoxy resin composites in oxygen in supercritical water**. *Materials & Design*, v. 31, n. 2, p. 999-1002, 2010.

BECKETT, A. H.; STENLAKE, J. B. **Practical Pharmaceutical Chemistry: part II**. Londres: Athlone Press, p. 131, 1988.

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 7. ed. USA: John Wiley & Sons, 2007.

CAMPBELL, F. C. **Structural composite materials**. USA: ASM International, 2010.

CARBERRY, W. **Airplane recycling efforts – benefit Boeing operators**. *Aero Magazine*, 2008.

CLEMITSON, I. R. **Castable polyurethane elastomers**. USA: CRC Press, 2008.

CHAWLA, K.K. **Fibrous materials**. UK: Cambridge University Press. p. 214, 1998.

CHUNG, D. D. L. **Carbon fiber composites**. Boston: Butterworth-Heinemann, 1994.

CUNLIFFE, A. M.; JONES, N.; WILLIAMS, P. T. **Recycling of fibre-reinforced polymeric waste by pyrolysis: thermo-gravimetric and bench-scale investigations**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 70, n. 2, p. 315-338, 2003.

DAO, D.; LUCHE, J.; RICHARD, F.; ROGAUME, T.; BOURHY-WEBER, C.; RUBAN, S. **Determination of characteristic parameters for the thermal decomposition of epoxy resin/carbon fiber composites in cone calorimeter**. *International Journal of Hydrogen Energy*, p. 1-12, 2012.

FILHO, G. D. S. **Comportamento mecânico do poliuretano derivado do óleo de mamona reforçado por fibra de carbono: contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril.** Dissertação de Mestrado, 2001.

FILHO, G. D. S.; CARVALHO, J.; PURQUERIO, B. M.; CHIERICE, G. O. **Estudo do comportamento mecânico do poliuretano derivado do óleo de mamona reforçado com fibra de carbono para reposição óssea de juntas de quadril.** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, 2002.

GIMENEZ, R.; FRANCOS, X. F.; SALLA, J. M.; SERRA, A.; MANTECÓN, A.; RAMIS, X. **New degradable thermosets obtained by cationic copolymerization of DGEBA with an ϵ -butyrolactone**, v.46, p. 10637-10647, 2005.

HYDE, J. R.; LESTER, E.; KINGMAN, S.; PICKERING, S.; WONG, K. H. **Supercritical propanol, a possible route to composite carbon fibre recovery: A viability study.** Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 37, n. 11, p. 2171-2175, 2006.

JIANG, G.; PICKERING, S. J.; LESTER, E. H.; TURNER, T. A.; WONG, K.H.; WARRIOR, N. A. **Characterization of carbon fibres recycled from carbon fibre/epoxy resin composites using supercritical n-propanol.** Composites Science and Technology, v. 69, n. 2, p. 192-198, 2009.

JIANG, G.; PICKERING, S. J.; WALKER, G. S.; BOWERING, N.; WONG, K. H.; RUDD, C.D. **Soft ionisation analysis of evolved gas for oxidative decomposition of an epoxy resin/carbon fibre composite.** Thermochemica Acta, v. 454, n. 2, p. 109-115, 2007.

KAMON, T.; FURUKAWA, H. **Curing mechanisms and mechanical properties of cured epoxy resins.** Advances in polymer science, p. 174-202, 1985.

MERLINI, C.; SOLDI, V.; BARRA, G. M. O. **Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil**

polyurethane composites. *Polymer Testing*, v. 30, p. 833-840, 2011.

MEURE, S.; WU, D-Y; FURMAN, S. A. **FTIR study of bonding between a thermoplastic healing agent and a mendable epoxy resin.** *Vibrational Spectroscopy*, v. 52, n.1, p. 10-15, 2010.

MORIN, C.; LOPPINET-SERANI, A.; CANCELL, F.; AYMONIER, C. **Near sub- and supercritical solvolysis of Carbon Fibre Reinforced Polymers (CFRPs) for Recycling Carbon Fibres as a Valuable Resource: State of the Art.** *The Journal of Supercritical Fluids*, 2012.

MOTHÉ, C. M., ARAUJO, C. R. **Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibra de cuaruá.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, n.4, p. 274-278, 2004.

MOTONOBU, G. **Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids.** *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 47, n. 3, p. 500-507, 2009.

NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. **Recycling of carbon fibre reinforced polymeric waste for the production of activated carbon fibres.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 91, n. 1, p. 67-75, 2011.

NASSEH, J. **Barcos - Métodos avançados de construção em composites.** Rio de Janeiro, 2007.

PALMER, J.; SAVAGE, L.; GHITA, O. R.; EVANS, K. E. **Sheet moulding compound (SMC) from carbon fibre recycle.** *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 41, n. 9, p. 1232-1237, 2010.

PARK, S. J.; JIN, F. L. **Thermal stabilities and dynamic mechanical properties of sulfone-containing epoxy resin cured with anhydride.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 86, n. 3, p. 515-520, 2004.

PETRIE, E. M. **Epoxy Adhesive Formulations.** USA: McGraw-Hill Professional, 2006.

PIMENTA, S.; PINHO, S. T. **Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications**: Technology review and market outlook. *Waste Management*, v. 31, n. 2, p. 378-392, 2011.

PINERO-HERNANZ, R.; DODDS, C.; HYDE, J. *et al.* **Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water**. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 39, n. 3, p. 454-461, 2008.

PINERO-HERNANZ, R.; GARCIA-SERNA, J.; DODDS, C. *et al.* **Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions**. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 46, n. 1, p. 83-92, 2008.

PICKERING, S.J. **Recycling technologies for thermoset composite materials current status**. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 37, n. 8, p. 1206-1215, 2006.

SILVA, R. A.; REZENDE, C. M. **Erosão em compósitos à base de fibras de vidro/kevlar e resina epóxi de uso aeronáutico**. *Polímeros, Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 1, p. 79-86, 2003.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 6. ed., 2000.

STRONG, A. B. **Fundamentals of composites manufacturing: materials, methods and applications**. 2. ed. SME, 2008.

WANG, T. *et al.* **Damping analysis of polyurethane/epoxy graft interpenetrating polymer network composites filled with short carbon fiber and micro hollow glass bead**. *Materials and Design*, v. 31, p. 3810-3815, 2010.

www.tohotenax.com/tenax/em/products/pro_carbon02.php, consultado em 19 de fevereiro de 2012.

XIONG, J. *et al.* **Microstructure and properties of polyurethane nanocomposites reinforced**

with methylene-bis-ortho chloroaniline-grafted multi-walled carbon nanotubes. Composites Part A: applied science and manufacturing, v. 39, p. 904-910, 2008.

YANG, Y.; BOOM, R.; IRION, B. *et al.* **Recycling of composite materials.** Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 51, n. 0, p. 53–68, 2012.

YUYAN, L.; GUOHUA, S.; LINGHUI, M. **Recycling of carbon fibre reinforced composites using water in subcritical conditions.** Materials Science and Engineering: A, v. 520, n. 1-2, p. 179-183, 2009.

ZHANG, Z. Z.; SONG, H.J.; MEN, X. H.; LUO, Z. Z. **Effect of carbon fibers surface treatment on tribological performance of polyurethane (PU) composite coating.** Wear, v. 264, p. 599-605, 2008.