

CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPÓSITO POLIMÉRICO REFORÇADO COM FIBRAS DE CARBONO VISANDO A RECUPERAÇÃO DAS FIBRAS DE CARBONO*

Thiago Ribeiro Abdou¹
Jorge Alberto Soares Tenório²
Denise Croce Espinosa Romano³

Resumo

O presente trabalho visa caracterizar um compósito polimérico de matriz epóxi reforçado com fibras de carbono HTS40 E13 3k TohoTenax® para avaliar o potencial de reutilização das fibras de carbono. As técnicas de caracterização utilizadas foram a microscopia eletrônica de varredura para análise superficial do compósito antes e depois da degradação térmica, análise por *Energy Dispersive Spectroscopy* para verificar os elementos químicos presentes no produto final e a termogravimetria para determinar a influência da temperatura e do tempo de tratamento na degradação da matriz polimérica. O presente estudo mostra que a matriz polimérica do compósito utilizado inicia o processo de degradação a 250°C e que a 500°C é possível obter um material de reforço intacto e livre da matriz polimérica com apenas traços residuais da resina e o tempo de tratamento térmico em um patamar isotérmico não influencia a taxa de degradação.

Palavras-chave: Fibra de carbono; Material compósito; Degradação térmica.

CHARACTERIZATION OF CARBON FIBER REINFORCED COMPOSITE FOCUSING ON THE RECOVERING OF CARBON FIBER

Abstract

This study aims to characterize a polymeric composite of epoxy matrix reinforced with HTS40 E13 3k TohoTenax® carbon fiber to assess the potential of reusing the carbon fibers. The techniques of characterization used were scanning electron microscopy for surface analyses of the composite - before and after the thermal degradation-, analysis by energy dispersive spectroscopy to verify the chemical elements present in the final product and thermogravimetry to determine the influence of temperature and time treatment in the degradation of the polymer matrix. The present study shows that the degradation process of the polymer matrix used starts at 250°C and at 500°C it is possible to obtain an intact and free polymer matrix reinforcing material with traces of residual resin and the degradation treatment time does not influence the rate of degradation.

Keywords: Carbon fiber; Composite material; Thermal degradation.

¹ Engenheiro de Materiais, mestrando, departamento de engenharia metalúrgica e de materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, doutor, professor titular, departamento de engenharia química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

³ Engenheira Metalurgista, doutora, professora associada, departamento de engenharia química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Material Compósito Polimérico Fibroso

Os materiais compósitos, em especial aqueles com fibras de carbono, têm sido empregados cada vez mais no mercado aeroespacial, automotivo, de turbinas eólicas, entre outros, uma vez que engenheiros buscam por alternativas para minimizar o peso dos componentes e maximizar a resistência mecânica.

A cada ano, a Europa e os Estados Unidos produzem em torno de 1 milhão de toneladas de compósito polimérico [1], enquanto que o Brasil é responsável pela produção de 130 mil toneladas de compósito polimérico tendo cerca de 10% de perda no processo produtivo [1]. O custo de descarte dessas perdas, que são encaminhadas para aterros sanitários como resíduo Classe 2, é de R\$ 90 milhões ao ano [1].

Quando um material é constituído pela união de uma matriz polimérica e fibras, este é denominado de material compósito fibroso. A matriz polimérica é responsável pela forma geométrica do produto final, proteção contra agentes externos, resistência a produtos químicos, manter a orientação do material de reforço e transferir a solicitação do carregamento aos elementos de reforços que são as fibras. A finalidade das fibras, dentre outras, é de conferir ao compósito resistência mecânica [2,3].

1.2. Matriz Polimérica

A matriz polimérica, que comumente é confundida com o termo resina, constitui-se pela combinação de uma resina e aditivos, este último podendo ser: agentes de cura, iniciadores ou endurecedores e promotores de cura ou aceleradores. A resina pode ser referida tanto ao polímero em si quanto a matriz polimérica. Ao sofrer a cura, a matriz polimérica adquire propriedades mecânicas e resistência química visando à confecção do material compósito [2]. As resinas mais utilizadas em compósitos são as resinas poliéster, epóxi e viniléster [2,4,5].

Alguns compósitos, que utilizam fibras de vidro como material de reforço são formados com resinas termoplásticas. As resinas termoplásticas são aquelas que amolecem e fluem sob efeito de temperatura e pressão [2,5]. No entanto, os compósitos poliméricos comerciais feitos a partir de fibra de carbono utilizam resina termofixa como polímero para a matriz. A Figura 1 mostra uma molécula da resina mais utilizada comercialmente em compósitos poliméricos reforçados com fibra de carbono; a resina epóxi.

Quando ocorre a cura em polímeros termofixos, é formada uma estrutura tridimensional devido às ligações cruzadas que foram estabelecidas entre as cadeias poliméricas do termofixo. Esta estrutura é, no entanto, insolúvel e infusível, ou seja, uma vez curada, a resina termofixa não poderá retornar ao estado líquido com o aumento da temperatura. Porém, estudos mostram que é possível promover uma reação química capaz de reduzir as macromoléculas em oligômeros [2,6-9]. Alguns exemplos de termofixos são as resinas epóxi, poliéster insaturado, viniléster e fenólica [2,4,5].

Os termofixos apresentam propriedades mecânicas e elásticas superiores aos termoplásticos. Em contra partida, comparados com os materiais metálicos, sua faixa de temperatura de utilização é mais baixa [2,4].

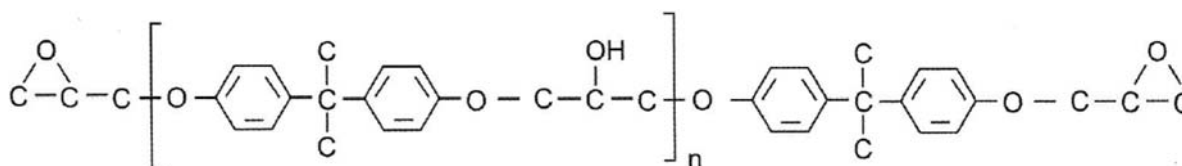


Figura 1. Representação de uma molécula de resina epóxi [2, 11].

1.3 Material de Reforço – Fibra de Carbono

A fibra de carbono é produzida através de uma matéria-prima precursora. Dentro as mais utilizadas estão a poliacrilonitrila (PAN), o Rayon e o piche mesofásico, no entanto, por questões econômicas, a PAN é a mais utilizada dentre todas. As fibras de carbono encontradas comercialmente são desenvolvidas a partir da PAN como matéria-prima [2, 10].

As fibras de carbono têm se tornado valorizadas pela indústria de materiais compósitos, não somente devido à baixa densidade e elevada resistência mecânica como é mostrado por um comparativo com outros materiais na Tabela 1, mas também devido ao módulo de elasticidade e resistência a deformação. Na fabricação de compósitos estruturais, essas propriedades são um atrativo, fazendo com que a fibra de carbono seja o material de reforço predominante nesta aplicação [2].

Tabela 1. Propriedades Mecânicas de Fibras comparadas com materiais metálicos [2].

Material	Densidade (g.cm ⁻³)	Resistência à tração (MPa)	Resistência específica 10 ³ (Nmkg ⁻¹)	Módulo de elasticidade (GPa)	Módulo específico 10 ³ (Nmkg ⁻¹)
Aço-carbono 1020 recozido	7,86	400	50,9	210	26,7
Aço <i>maraging</i> 300	7,86	2000	254,5	210	26,7
Alumínio	2,63	600	228,1	73	27,8
Titânio	4,61	1900	412,1	115	24,9
Fibra de vidro-E	2,54	3448	1357,5	72	28,3
Fibra de vidro-S	2,48	4585	1848,8	85	34,3
Fibra de carbono- HT	1,77	3400	1920,9	238	134,5
Fibra de carbono- HM	1,80	2350	1305,6	358	198,9
Fibra de aramida	1,44	2760	1916,7	62	43,1
Fibra de aramida- HM	1,44	2760	1916,7	117	81,3
Boro	2,60	3500	1346,2	420	161,5
Fibra de alumina (Al ₂ O ₃)	4,00	2000	500,0	470	117,5
Fibra de carbeto de silício (SiC)	3,40	2300	676,5	480	141,2

As propriedades da fibra de carbono são adquiridas após o processo de conversão da fibra PAN em fibra de carbono [2].

1.4 Técnicas de Análise Térmica – Termogravimetria (TG)

As técnicas de análise térmica podem avaliar se a matriz de um sistema polimérico termofixo foi bem curada, ou seja, se o processo de cura foi feito de tal forma a garantir a formação das ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas da resina [2].

Outras finalidades compreendem a prática das técnicas de análise térmica, como, determinar frações volumétricas de matriz e reforço, teor de vazios (poros), temperatura de transição vítrea da resina e perda de rigidez com o aumento da temperatura. Em alguns casos industriais, esses aspectos devem ser constatados no controle de qualidade [2].

O ensaio de termogravimetria consiste em submeter uma amostra a um aquecimento controlado por uma taxa de aquecimento pré-estabelecido, dada em $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Com isso, é possível avaliar a perda de massa de uma amostra em função da temperatura ou tempo. Para se avaliar a influência do tempo sobre a perda de massa, a amostra é submetida a uma isoterma, ou seja, por um determinado tempo a temperatura é mantida constante [2].

Com este ensaio, é possível analisar a estabilidade térmica de um material polimérico. Também pode ser usado para o estudo da cinética de degradação, analisar copolímeros e determinar o teor de umidade e de aditivos [2]. Este ensaio pode ser realizado em atmosfera inerte ou ao ar. Esta técnica pode ser utilizada quando se deseja comparar a eficiência de cura de duas matrizes termofixas [2].

A Figura 2 representa uma curva termogravimétrica. É possível observar as variações de massa em função da temperatura, sendo m_i a massa inicial da amostra e m_f a massa final. A temperatura correspondente ao início da degradação do material, ou seja, início da perda de massa, é definida por T_i .

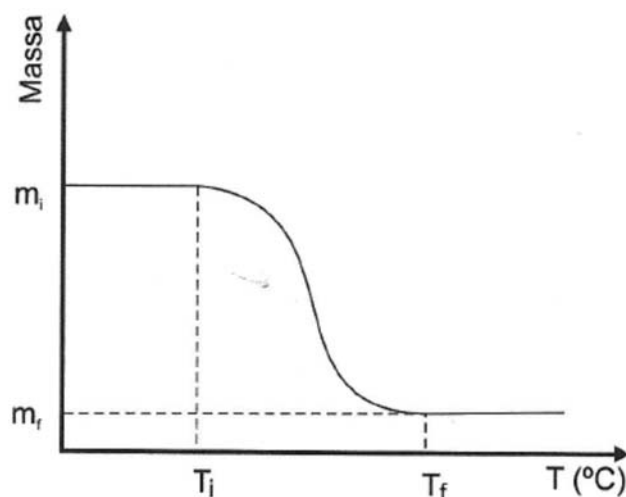


Figura 2. Curva termogravimétrica típica [2].

1.5 Objetivos

Os objetivos do presente trabalho estão descritos a seguir:

- Verificar a degradação da matriz polimérica do compósito em meio inerte.
- Avaliar a perda de massa do compósito em função da temperatura
- Avaliar a perda de massa do compósito em função do tempo.
- Verificar a integridade superficial da fibra de carbono após degradação do compósito visando a reutilização da fibra de carbono.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Compósito Polimérico

Para o presente trabalho, foram adquiridas amostras de compósitos poliméricos reforçados com fibra de carbono por doação da empresa Alltec Materiais Compostos. As amostras do compósito são provenientes de descartes da linha de produção da empresa. Os descartes eram placas de 30 cm de comprimento, 15 cm de largura e 5 mm de espessura e, para melhor manuseio, algumas delas foram cortadas, com o auxílio de uma guilhotina, em tiras transversais de 5 cm de largura e 15 cm de comprimento.

A matriz polimérica das amostras era composta de resina epóxi e a fibra de carbono utilizada no compósito corresponde ao HTS40 E13 3k da fabricante Toho Tenax.

2.2 Ensaio de Termogravimetria

Para analisar a degradação da matriz polimérica do compósito, este ensaio foi realizado com uma balança termogravimétrica Netzsch STA 449 F1. A amostra foi cortada, com auxílio de uma serra manual, em um pedaço de aproximadamente 3 x 3 x 5 mm devido às dimensões do recipiente que vai sobre a balança termogravimétrica, onde a amostra será colocada. O ensaio ocorreu com um aquecimento controlado, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, da temperatura ambiente (20°C) até 500 °C. Ao atingir a temperatura final, esta foi mantida por uma hora. O aquecimento foi feito sob condições de atmosfera inerte (N₂), com um fluxo de gás de 20 mL/min.

2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - EDS

A análise e estudo morfológico da superfície da fibra de carbono pós degradação foi realizada usando as técnicas de microscopia de varredura com o equipamento Phenom Pro X fabricado pela Phenom World. Foi também realizada uma inspeção no compósito antes da etapa de degradação da matriz polimérica, a fim de que fosse possível constatar posteriormente a degradação da matriz. Nos dois casos foi feita também uma estimativa dos componentes químicos presentes na superfície analisados através do método de *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Termogravimétrica

As curvas do ensaio de TG foram traçadas em função da temperatura e tempo. A Figura 3 mostra a variação da massa, em porcentagem, em função do tempo (curva verde), e representado pela curva vermelha, está o aumento da temperatura (em °C) em função do tempo.

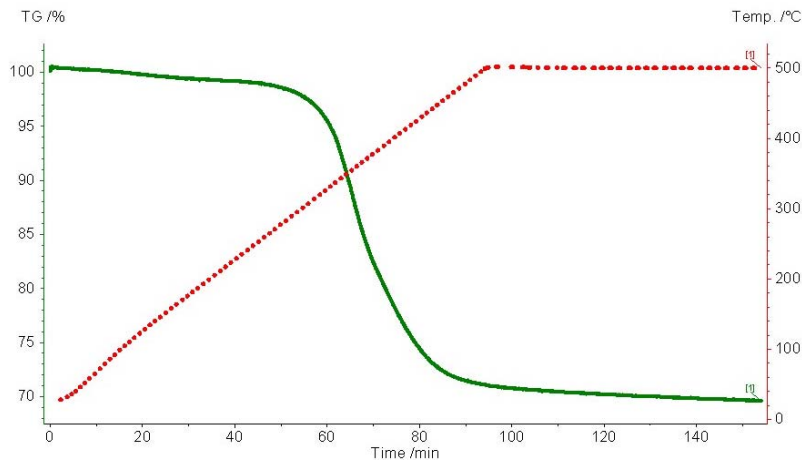


Figura 3. Curva termogravimétrica.

Pela Figura 3 é possível constatar que, a partir do momento em que houve estabilização da temperatura em 500°C (curva vermelha), a taxa da perda de massa (curva verde) diminuiu quase tendendo a zero. Isso sugere que, em um patamar de uma isoterma, a perda de massa é reduzida, necessitando de um novo aporte de energia para que se continue a degradação da matriz polimérica.

A Figura 4 mostra uma curva da derivada da massa pelo tempo, com $d(m)/d(t)$ no eixo Y e Tempo (min) no eixo X. Também foi inserida, em função do tempo, a variação da temperatura no eixo Y da direita. Pela Figura 3 é possível notar novamente que, no instante em que a temperatura se estabilizou em 500 °C, a derivada se manteve igual a zero.

Analisando as curvas mostradas na Figura 4, pode-se estimar a faixa de temperatura em que a perda de massa do compósito foi iniciada. Rebatendo-se um ponto da curva da derivada (curva vermelha) referente ao início da inclinação da curva sobre a curva da variação da temperatura, é possível determinar que o início de perda de massa ocorreu a partir de 250°C. De acordo com a literatura [12,13], uma amostra de resina epóxi (DGEBA) pura começa a sofrer perda de massa a partir de 300°C. Essa discrepância da temperatura pode ser explicada devido a regiões na matriz polimérica que, durante o processo de fabricação, não sofreram uma cura completa em sua estrutura, facilitando a perda de massa.

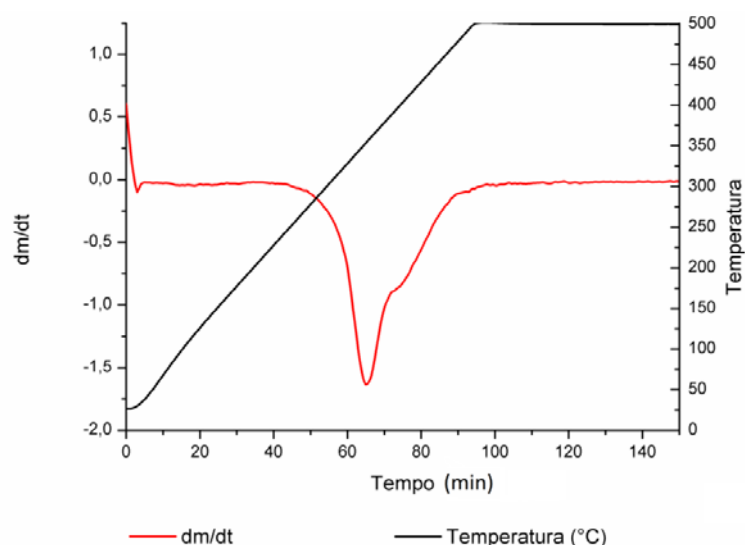


Figura 4. Curva da derivada da perda de massa (dm/dt) e variação da temperatura pelo tempo.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

A Figura 5 mostra a superfície de uma amostra do compósito. A região escolhida para análise foi próxima à região de corte da amostra, para que fosse possível capturar a imagem, uma vez que a matriz polimérica não é condutora. Na região representada na Figura 5 foi realizada uma análise por EDS nos pontos de 1 a 5 para verificar a composição química.

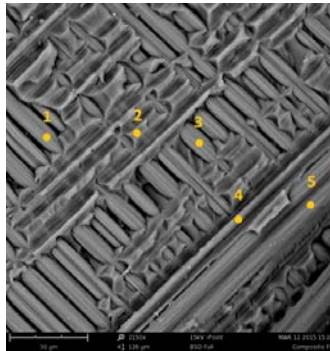


Figura 5. Compósito Polimérico. Aumento de 2150x e voltagem de 15kV

De acordo com a Figura 5, pode-se perceber que as fibras de carbono estão envoltas pela matriz polimérica e as fibras de carbono estão visíveis, pois justamente nessa região, houve uma ruptura do compósito, quebrando a matriz e permitindo que fosse possível capturar uma imagem pelo MEV.

Após esta amostra ter sido submetida à degradação térmica em meio inerte, uma nova análise superficial foi feita conforme mostram as Figuras 6 e 7.

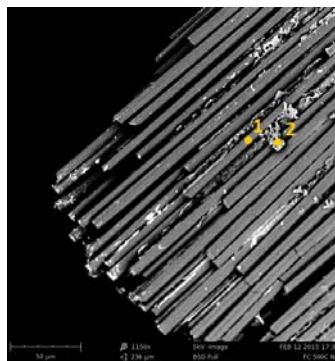


Figura 6. Imagem de elétrons retroespalhado obtida por MEV, fibras de carbono situadas na extremidade da amostra após ensaio termogravimétrico. Aumento de 1150x e voltagem 5 kv.

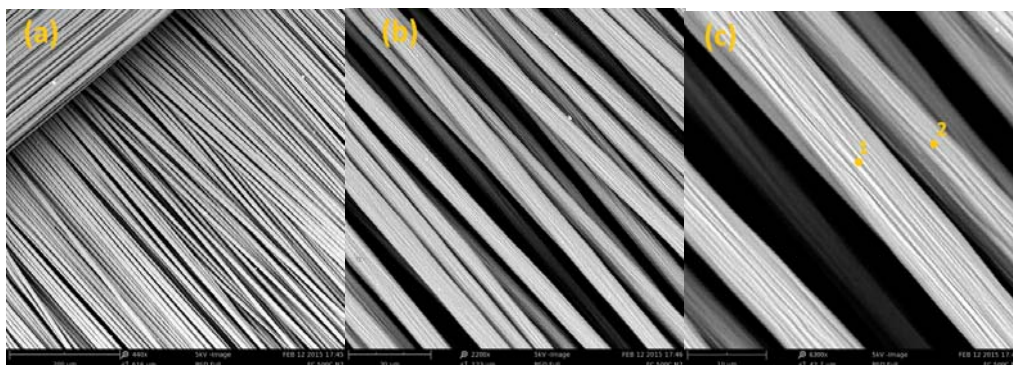


Figura 7. Imagem de elétron retroespalhado obtida por MEV, fibras de carbono situadas no meio da amostra (a) aumento de 440x e voltagem de 5kV (b) aumento de 2200x e voltagem 5 kV (c) aumento de 6300x e voltagem de 5 kV.

As regiões representadas pelas Figuras 6 e 7(c) também foram submetidas a análise de EDS em dois pontos cada. Os pontos (1 e 2) na Figura 6 foram escolhidos para analisar tanto a fibra quanto a matriz polimérica residual. No caso da Figura 7 (c), os pontos escolhidos (1 e 2) correspondem somente à fibra de carbono.

É visível que, na Figura 6, ainda há presença residual da matriz polimérica. No entanto, na região da Figura 7, há total ausência da matriz polimérica e a morfologia superficial das fibras de carbono permaneceu inalterada, como se pode comparar com a Figura 5, onde a amostra ainda não tinha sofrido degradação térmica.

A Tabela 2 mostra os resultados da análise por EDS. Cada ponto analisado forneceu dados sobre a quantidade de cada elemento químico presente.

Tabela 2. Resultados da análise por EDS.

	Ponto	Carbono (%)	Oxigênio (%)	Outros Elementos (%)
Figura 5	1	51,5	48,5	-
	2	53,6	46,4	-
	3	54,2	45,8	-
	4	30,1	69,9	-
	5	58,9	41,1	-
Figura 6	1	100	-	-
	2	31,6	56,1	12,3
Figura 7(c)	1	100	-	-
	2	100	-	-

A matriz polimérica é composta essencialmente por carbono e oxigênio, como mostra a Figura 1. A região representada pela Figura 5 mostra que, mesmo os pontos escolhidos sobre a fibra de carbono aparente, há quantidades de oxigênio, o que é esperado uma vez que a matriz polimérica envolve as fibras de carbono mesmo que visualmente não seja possível detectar. Após a queima da amostra do compósito, os pontos 1 da Figura 6 e os pontos 1 e 2 da Figura 7(c) revelam uma composição em que apenas carbono está presente, sugerindo que toda a matriz polimérica foi eliminada. Porém, a Figura 6, que contém resíduos da matriz polimérica, também apresenta outros elementos presentes. Como se trata de uma região próxima à extremidade da amostra, indica-se que nesta região houve contaminação do manuseio e do ferramental utilizado para preparação.

4 CONCLUSÃO

A partir dos ensaios realizados no presente trabalho, pode-se concluir que, ao aquecer um compósito polimérico reforçado com fibra de carbono até a temperatura de 500 °C em atmosfera inerte, ocorre a degradação da matriz polimérica, deixando o material de reforço, isto é, as fibras de carbono HTS40 E13 3k TohoTenax®, intactas, sem reagir com o meio e apresentam morfologia superficial igual às fibras do compósito antes da queima. Verifica-se que o início da degradação térmica ocorre a partir de 250°C e para que ocorra a eliminação total da matriz polimérica o aquecimento deve ultrapassar o patamar de 500 °C.

O tempo de tratamento, mantido em temperatura constante, não favoreceu a degradação e eliminação da matriz polimérica.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro a este trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Abmaco, Associação Brasileira de Materiais Compósitos. Compósitos 1 - Materiais, Processos, Aplicações, Desempenho e Tendências. São Paulo: Abmaco;2013.
- 2 Marinucci G. Materiais compósitos poliméricos: fundamentos e tecnologia. São Paulo: Artliber Editora; 2011
- 3 Callister Jr. WD. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 8ª Edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda; 2012.
- 4 Bunsell AR, Renard J. Fundamentals of Fibre Reinforced Composite Materials. Bristol: Institute of Physics Series in Materials Science and Engineering; 2005.
- 5 Chawla KK. Composite Materials Science and Engineering. 3ª Edição. New York: Springer; 2012.
- 6 Pimenta S, Pinho ST. Recycling Carbon Fibre Reinforced Polymers for Structural Applications: Technology Review and Market Outlook. Waste Management. 2011;31:378–392.
- 7 López FA, Rodríguez O, Alguacil FJ, García-Díaz I, Centeno TA, García-Fierro JL, et al. Recovery of Carbon Fibres by the Thermolysis and Gasification of Waste Prepreg. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2013;104:675-683.
- 8 Meredith J, Cozien-Cazuc S, Collings E, Carter S, Alsop S, Lever J, et. al. Recycled Carbon Fibre for High Performance Energy Absorption. Composites Science and Technology. 2012;72:688-695.
- 9 Morin C, Loppinet-Serani A, Cansell F, Aymonier C. Near- and Supercritical Solvolysis of Carbon Fibre Reinforced Polymers (CFRPs) for Recycling Carbon Fibers as a Valuable Resource: State of the art. The Journal of Supercritical Fluids. 2012;66:232–240.
- 10 Berardine RC, ALMACO Associação Latino-americana de Materiais Compósitos. Compósitos 5 Alto Desempenho. São Paulo: ALMACO, Associação Latino-americana de Materiais Compósitos;2013.
- 11 Chen KS, Yeh RZ. Pyrolysis Kinetics of Epoxy Resin in a Nitrogen Atmosphere. Journal of Hazardous Materials 1996;49:105-113
- 12 El Gouri M, El Bachiri A, Hegazi SE, Rafik M, El Harfi A. Thermal Degradation of a Reactive Flame Retardant Based on Cyclotriphosphazene and its Blend with DGEBA Epoxy Resin. Polymer Degradation and Stability 2009;94:2101-6.
- 13 Rodrigues GGM, de Paiva JMF, do Carmo JB, Botaro VR. Recycling of Carbon Fibers Inserted in Composite of DGEBA Epoxy Matrix by Thermal Degradation. Polymer Degradation and Stability. 2014;109:50-58.