

**REMOÇÃO DE RESÍNA EPÓXI PARA
RECICLAGEM DE FIBRA DE CARBONO POR
PROCESSO OXIDATIVO LEVE**

CERRO LARGO

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL – UFFS

**REMOÇÃO DE RESÍNA EPÓXI PARA
RECICLAGEM DE FIBRA DE CARBONO POR
PROCESSO OXIDATIVO LEVE**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ALLAN WASTOWSKI AIRES

CERRO LARGO – RS

2015

ALLAN WASTOWSKI AIRES

**REMOÇÃO DE RESINA EPÓXI PARA RECICLAGEM DE FIBRA DE
CARBONO POR PROCESSO OXIDATIVO LEVE**

Trabalho apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul, como parte das exigências do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Prof. Dr. Bruno Munchen Wenzel

CERRO LARGO - RS

2015

**REMOÇÃO DE RESINA EPÓXI PARA RECICLAGEM DE FIBRA DE
CARBONO POR PROCESSO OXIDATIVO LEVE**

Trabalho apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul, como parte das exigências do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Aprovado em de de .

Prof.. Dr. Diego Ricieri Manenti – UFFS

Prof. Dr.Fábio Cassol – UFFS

Prof. Dr. Bruno Munchen Wenzel
Orientador

CERRO LARGO – RS

SUMÁRIO

RESUMO

1. INTRODUÇÃO

2. OBJETIVOS

3. REFERENCIAL TEÓRICO

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Fibra de Carbono e Outros Materiais

4.2. Fatores Experimentais

4.3. Procedimento Experimental e Aparato

4.4. Variáveis de Resposta e Metodologia Analítica

4.5. Planejamento Experimental e Análise Estatística

5. RESULTADOS

5.1. Caracterização da fibra de carbono bruta

5.2. Experimentos preliminares

5.3. Planejamento experimental fatorial completo 2³ e análises de curvatura quadrática

5.4 Modelo de superfície de resposta e otimização do sistema

5.5. Caracterização das amostras tratadas

6. CONCLUSÕES

7. REFERÊNCIAS

RESUMO

Os materiais compósitos tem despertado grande interesse atualmente, principalmente os compósitos de fibra de carbono, devido sua versatilidade de usos e características estruturais. Nesse sentido, a investigação de práticas que proporcionem a reciclagem destes materiais são um segmento importante para o retorno de uma matéria prima onerosa, bem como o correto fechamento do ciclo de vida deste produto. Desta forma este trabalho visa estudar a influencia de algumas variáveis do pré-tratamento - como temperatura, concentração de ácido acético e tempo - em sistemas de remoção de resina epóxi, visando sua reciclagem, por processo oxidativo leve em condições de baixa temperatura. Além disto, pretende-se avaliar a eficiência da remoção de resina no reuso das soluções de pré-tratamento e tratamento. Para obtenção da remoção mássica do composito foram realizadas analises gravimétricas e termogravimétricas para determinação do teor de resina do compósito. Ainda análises de MEV/EDS complementaram na obtenção dos compostos obtidos e suas respectivas frações mássicas. A avaliação dos efeitos por meio da análise de variância, revelou que as variáveis concentração de ácido acético e temperatura, bem como a interação entre si influenciam significativamente a remoção de resina epóxi. A análise de curvatura quadrática mostrou que há uma relação de primeira ordem entre a eficiência de remoção e os parâmetros que nele interagem. A superfície de resposta determinou as melhores condições para a concentração e temperatura no pré-tratamento, sendo 477,7 g/L de ácido acético e 60 °C, enquanto que o tempo não teve influência no pré-tratamento. O reuso das soluções provou que ambas podem ser reaproveitas em um sistema de escala industrial, pois sua eficiência não se altera significativamente para as repetições apresentadas.

Palavras-Chave: Compósitos; fibra de carbono; reciclagem.

ABSTRACT

The composites have aroused great interest today, especially composites of carbon fiber, because of its versatility structural uses and characteristics, in this sense, the research practices that provide recycling of such materials are an important segment for returning a major raw material, as well as the correct closure of the life cycle of the product. Therefore this study aims to study the influence of some variables pretreatment resin removal systems epoxy by mild oxidation process under low temperature conditions, and to evaluate the resin removal efficiency in the reuse of the pretreatment solutions and treatment. To obtain the mass removal system were performed gravimetric analysis and thermogravimetric analysis to determine the content of the composite resin. Still SEM/EDS analysis complemented in obtaining the compounds obtained and their mass fractions. Evaluation of the effects by the analysis of variance revealed that the variables acetic acid concentration and temperature as well as the interaction between themselves significantly affect the removal of epoxy resin. The quadratic curve analysis showed that there is a first-order relationship between removal effectiveness and the parameters that interact with it. The response surface determined the best conditions for the concentration and temperature of the pretreatment, and 477.7 g / l acetic acid and 60 ° C, while the time had no effect on the system. The reuse of proven solutions that both can be reaproveitas on an industrial scale system because its efficiency does not change significantly for the repetitions presented.

1. INTRODUÇÃO

A atual necessidade de materiais com características cada vez mais específicas para os diversos segmentos de mercado e a grande pressão da legislação ambiental têm impulsionado a sociedade a buscar tecnologias de reciclagem e reutilização de materiais para seus processos, tornando seus produtos competitivos e ambientalmente corretos. Nesse sentido, pesquisas devem ser desenvolvidas e suas descobertas aproveitadas, de forma a tornar processos industriais de reciclagem de materiais cada vez mais desenvolvidos em tecnologia e operantes com alta eficiência.

A reciclagem e reuso de materiais poliméricos como fibra de carbono, utilizada em compósitos de alta resistência, bem como as diversas resinas utilizadas nesses, são fruto de grandes investigações para empresas no ramo automobilístico, náutica, aeronáutica, materiais esportivos dentre muitos outros, pois representam, atualmente, um segmento de mercado que amplia muito suas aplicações. Segundo Xu *et al.* (2013), sem um processo eficiente, os resíduos de compósitos com fibra de carbono e resina epóxi podem trazer uma grande pressão ambiental, sendo que estas soluções representam um recurso valioso para fechar o ciclo de vida destes produtos.

No intuito de fomentar pesquisas para determinação de formas de reciclagem e reuso destes materiais, diversos autores apresentam técnicas capazes de proporcionar um material reutilizável com características e propriedades que variam muito comparada com materiais virgens. Para Pickering (2006) são quatro os principais métodos estudados: reciclagem mecânica (Palmer *et al.*, 2009); pirólise (Jiang *et al.*, 2007); gasificação em leito fluidizado (Zheng *et al.* 2009) e, reciclagem química (Yamada *et al.*, 2010).

O processo de reciclagem mecânica é eficaz na trituração e mistura das fibras em um novo composto, no entanto, suas propriedades dificilmente se mantêm (Kouparitsas *et al.*, 2002). A pirólise já é uma técnica que resulta em produtos com cadeias carbônicas

entre C5-C20. Estas cadeias possuem um valor energético agregado, capaz de ser usado como óleo combustível (Meyer *et al.*, 2009).

Pickering *et al.* (2000) usa a fluidização com sucesso na produção de fibras limpas, no entanto, no processo de recuperação as fibras, através de uma oxidação parcial, mas com perdas relativas às suas propriedades. Por fim a reciclagem química surge como uma alternativa, pois seu método oferece um melhor controle das reações e uma temperatura baixa, evitando que outras reações indesejadas ocorram (Oliveux *et al.*, 2015). A reciclagem química consiste na remoção da resina epóxi do material, possibilitando a reutilização da fibra de carbono para fabricação de novo material compósito.

Apesar das técnicas de reincorporação das fibras ainda necessitarem de maiores estudos, são tecnologias para uma reciclagem da fibra e resina, onde as propriedades estruturais da fibra se conservem após o tratamento que devem ser foco da maioria de estudos futuros, pois são materiais que representam um grande nicho ecológico, com alto potencial de reciclagem, tanto para fibra, como para resina. Neste contexto percebe-se que há necessidade de estudos adicionais no processo de reciclagem química, principalmente por meio de condições oxidativas moderadas e em baixas temperaturas.

Como forma de nortear as investigações, observamos Li *et al.* (2012) ao realizar o processo de remoção de resina através da reciclagem química utilizando ácido acético para pré-tratamento, seguido de um tratamento com peróxido de hidrogênio e acetona. O autor revela que a remoção é superior a 90% e a resistência permanece em torno de 95% para as fibras de carbono original.

Desta forma o presente trabalho visa estudar algumas variáveis do pré-tratamento, dentre elas concentração de ácido acético, temperatura e tempo, as quais influenciam no posterior tratamento e, conseqüentemente, na remoção de resina epóxi em compósitos de fibra de carbono. Ainda, investigou-se a variação na eficiência de remoção da resina com a reutilização das soluções nas etapas de pré-tratamento e tratamento.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é determinar as melhores condições de pré-tratamento, visando maximizar a remoção de resina epóxi em compósitos de fibra de carbono em um processo oxidativo leve, em temperaturas intermediárias, possibilitando a reciclagem da mesma.

Dentre os objetivos específicos, podemos citar:

- Investigar o efeito das variáveis temperatura, concentração de ácido acético e tempo de pré-tratamento na remoção de resina epóxi em compósitos de fibra de carbono em um planejamento experimental completo com pontos centrais;
- Propor e validar um modelo de superfície de resposta;
- Determinar a eficiência de remoção de resina com reúso das soluções de ácido acético para pré-tratamento e, peróxido de hidrogênio e acetona para tratamento.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

A reciclagem química é um processo oxidativo em condições moderadas para a concentração e temperatura de operação. Essa técnica representa, principalmente, um menor gasto econômico e energético para implantação e operação de plantas em maiores escalas, pois representam sistemas de simples operacionalização e demandam menores quantidades de energia, comparado com os demais métodos de reciclagem. Ainda, a reutilização das soluções de pré-tratamento e tratamento motivam o processo de reciclagem de fibra de carbono e resina epóxi, o que proporciona uma maior sustentabilidade para o projeto.

A reciclagem ocorre através de duas etapas, a primeira é um pré-tratamento com ácido acético e a segunda um tratamento com uma solução de acetona e peróxido de hidrogênio. Ambas etapas ocorrem em razões mássicas e concentrações bem definidas, assim como temperatura e tempo são controladas para avaliação das melhores condições de operação. As etapas de remoção de resina epóxi em compósitos com fibra de carbono pode ser observado na Figura 1.

Segundo Li *et al.*(2012) o pré-tratamento em ácido acético expande as camadas e aumenta a área superficial, beneficiando a difusão da solução de tratamento e acentuando a degradação. Essa expansão é importante pois, conforme o autor, se a interação entre as camadas de fibra for maior que a interação entre as camadas de resina, as fibras podem ser danificadas.

A solução de tratamento - peróxido de hidrogênio e acetona - ocorre na razão mássica 2:1, condição na qual Li *et al.* (2012) remove cerca de 90% da resina epóxi a 60°C e 30 minutos. Para o autor, a degradação apenas com peróxido ou acetona não ocorre de forma eficiente, mas a incorporação de peróxido na acetona, ou o contrário, acentuam consideravelmente a taxa de degradação, devido efeito sinérgico entre as soluções.

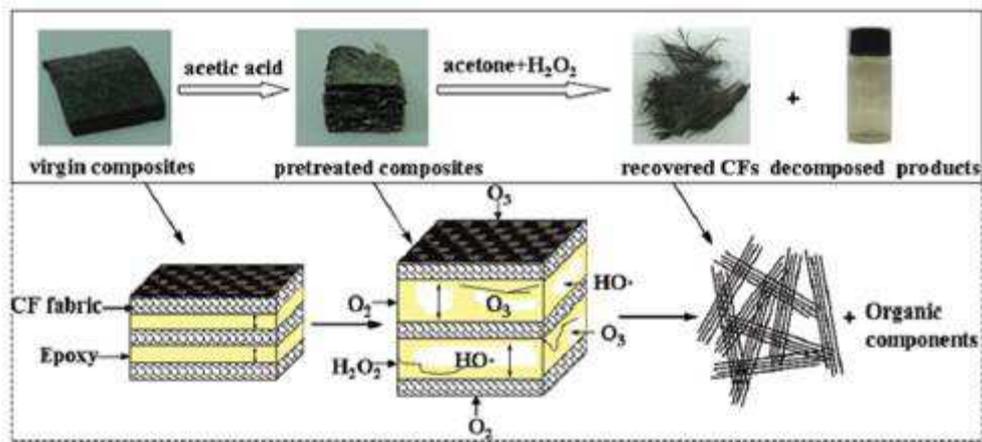


Figura 1 - Etapas da decomposição de compósitos de fibra de carbono e resina epóxi em solução de ácido acético para pré-tratamento e peróxido de hidrogênio/acetona para tratamento.

Fonte: Li *et al.* (2012).

Esse efeito sinérgico pode estar associado a geração de triperóxido de triacetona ou diperóxido de diacetona (Pickering, 2006), que são capazes de emitir ozônio (O_3) ou oxigênio (O_2) durante o aquecimento e colisão (Bai *et al.*, 2010). Mas são os radicais hidroxílas ($OH\cdot$) os principais agentes oxidantes na remoção de resina epóxi em compósitos de fibra de carbono.

Xu *et al.* (2013) apresenta que a remoção da resina epóxi ocorre em cinco partes: iniciação, difusão, decomposição oxidativa, dissolução e separação. Salienta que a transferência de massa é chave do sistema, considerando um sistema de decomposição entre sólido e líquido. O esquema das etapas propostas para remoção de resina epóxi podem ser observados abaixo, na Figura 2.

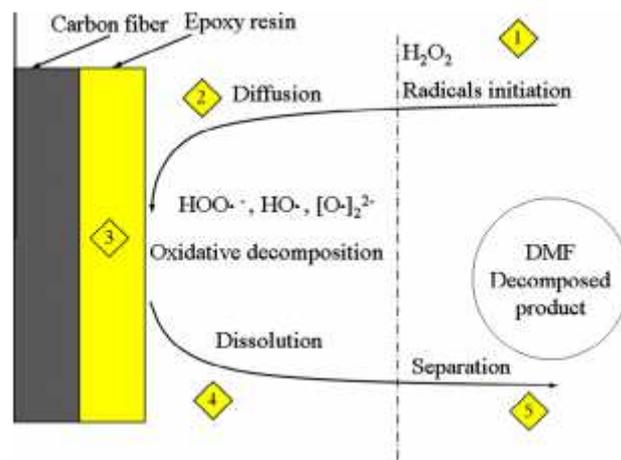


Figura 2 – Etapas para remoção de resina epóxi através de peróxido de hidrogênio e dimetil formaldeído.

Fonte: Xu *et al.* (2013).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Fibra de Carbono e Outros Materiais

Os experimentos foram realizados utilizando fibra de carbono em estado de dormência (refrigerada), de forma a evitar que parâmetros da resina e fibra fossem alterados durante a execução do planejamento experimental e demais investigações. Uma imagem do compósito pode ser observada na Figura 3.



Figura 3 – Amostra de fibra de carbono com resina epóxi em temperatura ambiente.

O compósito foi fabricado pela empresa *TCR Composites*, após ser adquirido pelo Centro de Tecnologias da UFRGS foi cedida à UFFS, Campus Cerro Largo, sobre condições de refrigeração, as quais foram mantidas durante toda a experimentação.

A caracterização do material foi realizada por análises termogravimétricas (TGA/DSC) para determinação do teor de resina e, microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectrometria de energia dispersiva de raios-X (MEV/EDS) para conhecer os componentes e suas frações mássicas . Ambas análises realizadas na UFRGS,

Departamento de Materiais. Para determinação da remoção percentual mássica foi utilizada a técnica de gravimetria.

4.2. Fatores Experimentais

Foram realizados experimentos preliminares para determinação dos parâmetros experimentais e seus valores a serem investigados, sendo realizados para um peso de amostra entre 0,5 gramas e 1,5 gramas. Para que esses parâmetros estejam dentro de uma faixa aceitável de remoção, observamos também os dados apresentados por Li *et al.* (2012) para ajudar na tomada de decisão para os parâmetros e faixas que serão investigados. Sendo que o objetivo é investigar os fatores que influenciam o pré-tratamento e o reuso das soluções utilizadas para pré-tratamento e tratamento, em condições específicas.

O pré-tratamento, foi realizado com ácido acético P.A. (99,8%), com uma razão mássica 15:1 (g de solução/g de compósito) entre solução e compósito e diluído. Para o tratamento com peróxido de hidrogênio P.A. (35,5%) e acetona P.A. (95,0%), em uma razão de 2:1 de peróxido/acetona, e uma razão entre solução de tratamento e compósito de 20:1 (ml de solução/g de compósito). A etapa de tratamento foi executada a 80°C, com um tempo de experimento de 60 minutos. Estas condições para tratamento foram mantidas durante os experimentos de avaliação do reuso das soluções de pré-tratamento e tratamento.

Os resultados das análises preliminares nortearam a escolha das variáveis a serem estudadas e suas faixas de valores, bem como os dados apresentados por Li *et al.* (2012). Conforme apresentado no tópico 5.2. *Resultados das análises preliminares*, foi determinado que as variáveis a serem estudadas seriam temperatura, tempo e concentração de ácido acético – sendo que a razão mássica prevalece sempre inalterada. Variáveis estas relacionadas com o pré-tratamento. Desta forma, a verificação de diferentes concentrações para utilização do ácido acético no pré-tratamento representa a

diluição da solução inicial. Os valores selecionados para a realização de um planejamento experimental são os apresentados na Tabela 1 com os demais parâmetros e faixas.

Tabela 1. Parâmetros da etapa de pré-tratamento e níveis a serem investigados para o pré-tratamento na remoção de resina.					
Parâmetro	Símbolo	Unidade	Inferior (-1)	Centro (0)	Superior (1)
Concentração de ácido acético	C	g/L	238,9	318,5	477,7
Temperatura da solução	T	°C	30	45	60
Tempo de pré-tratamento	t	min	20	40	60

4.3. Procedimento Experimental e Aparato

Após a etapa de análises preliminares, realizadas sobre diferentes condições, o procedimento experimental foi padronizado para realização de experimento em função das variáveis investigadas. Para tanto foram utilizadas amostras com cerca de 1,0 g de compósito de fibra de carbono. Foram utilizados erlenmeyer de vidro 250 mL, tanto para pré-tratamento como tratamento, becker de 500 mL para secagem das amostras em estufa e cadinhos de porcelana para pesagem inicial e final das amostras. O banho Dubnhoff foi programado para garantir temperatura homogênea na solução e o controle de tempo.

O procedimento iniciou-se com a retirada do rolo de fibra de carbono do freezer, até que sua camada externa fique próxima da temperatura ambiente. Nesse momento as amostras de 1,0 g, aproximadamente, são separadas, sua umidade superficial é removida com a ajuda de papel toalha. Na sequência a amostra é encaminhada para o pré-

tratamento, então para o tratamento, sempre nas condições específicas - orientadas pelo planejamento experimental. Após o tratamento as fibras de carbono são encaminhadas a estufa a uma temperatura de 110 °C por duas horas e, por fim, pesadas para obtenção da massa final.

4.4. Variáveis de Resposta e Metodologia Analítica

A determinação da porcentagem de remoção de resina epóxi foi obtida, através das análises gravimétricas, sendo que a diferença de massa antes e depois do experimento são atribuídas à perda de resina epóxi. Assim, a fração mássica removida é comparada com a fração mássica da resina contida no compósito, revelando a porcentagem de remoção de resina do compósito.

O teor de resina do material bruto foi determinado por análise termogravimétrica (TGA), que revela as mudanças de massa da amostra ao longo de um período de aquecimento programado. A fração de resina é resultante da variação de massa após o aquecimento a cerca de 500 °C, quando o valor volta a ser constante, mesmo sobre maiores aquecimentos.

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) revelaram a forma e componentes estrutura da resina e fibra. Também, apresentaram a composição em termos dos demais componentes, auxiliando na determinação das características da fibra e da resina.

Para verificação da eficiência de remoção da resina durante o reuso das soluções de ácido acético para pré-tratamento e peróxido de hidrogênio e acetona para o tratamento, o procedimento para determinação da remoção é o mesmo usados nas situações anteriores.

4.5. Planejamento Experimental e Análise Estatística

O planejamento fatorial completo em dois níveis é realizado a partir das combinações das condições extremas de cada parâmetro, que servem para predição de um modelo, seja ele de primeira ou segunda ordem. Para verificação de modelos de segunda ordem é realizado o teste da curvatura quadrática.

As análises estatísticas também avaliam a interação dos parâmetros com o sistema e entre eles. Isso determina o número de parâmetros que influenciam o processo sobre as condições propostas, bem como o número de parâmetros para o modelo.

Por fim é obtida a superfície de resposta para remoção de resina epóxi segundo as condições ótimas, determinadas estatisticamente.

5. RESULTADOS

5.1. Caracterização da fibra de carbono bruta

A caracterização da fibra bruta pode ser observada na Figura 4, onde a TGA revela uma variação da massa do compósito que inicia aos 160 °C, aproximadamente, acentua próximo aos 300 °C, então estabiliza após os 450 °C. Essa variação representa a fração de resina no compósito, sendo encontrado um valor de 29,28% para o teor de resina.

Ainda na Figura 4 é possível verificar a curva diferencial da análise termogravimétrica (DSC), capaz de identificar as temperaturas de transição das reações e mudanças no sistema, e mudanças de estado. Onde podemos observar que o primeiro pico ocorre em torno dos 160 °C, após isto, a taxa de variação de massa ascende abruptamente.

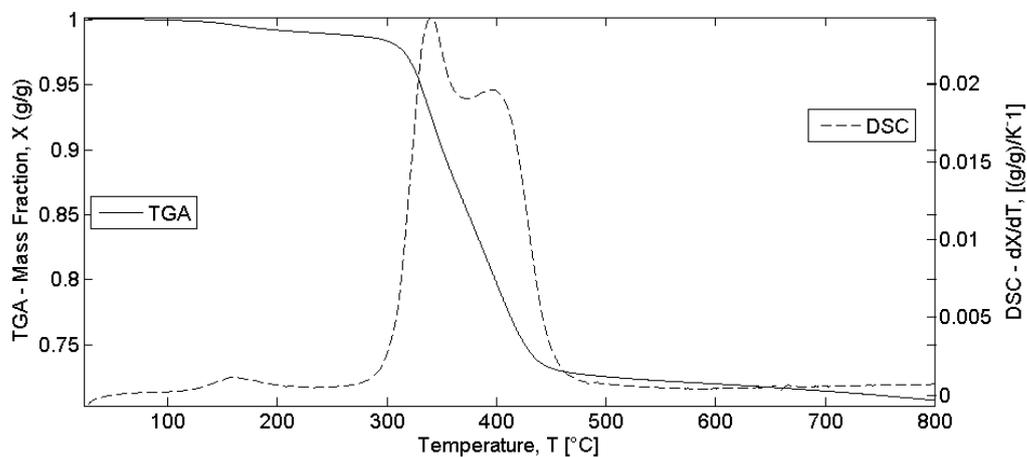


Figura 4 – TGA e DST da amostra bruta do compósito

A análise de MEV (Figura 5) possibilitou a visualização da estrutura do material compósito, bem como a análise de EDS revelou a composição em dois pontos distintos que estão apresentados na Tabela 2. O primeiro (1), em um filamento de fibra de carbono e, o segundo (2), na resina que cobre os filamentos, conforme pode ser observado na imagem da Figura 5.

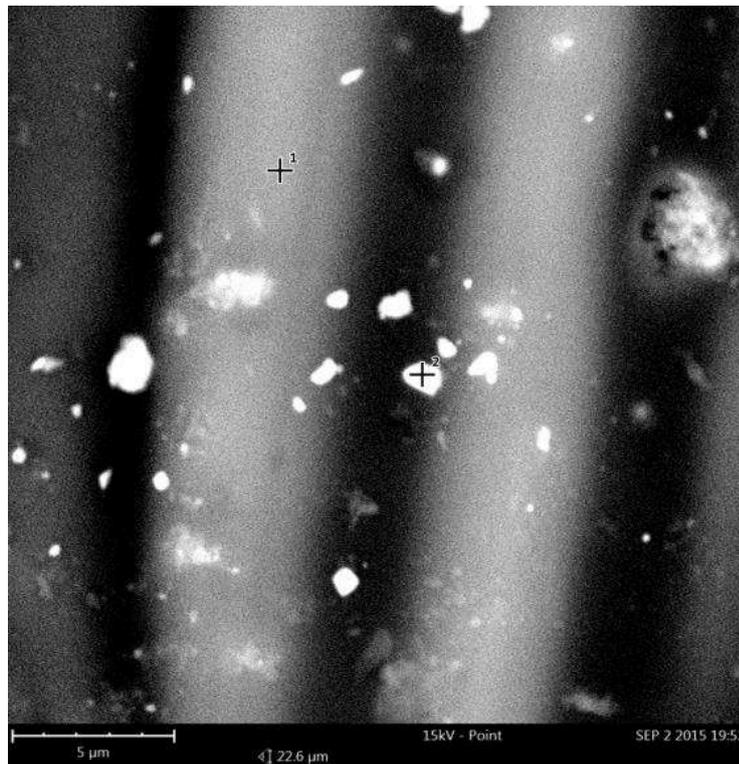


Figura 5 – Amostra bruta obtida por MEV.

O ponto 1 apresenta estrutura com 100% de carbono, o que condiz com a Figura 5, que apresenta um filamento da fibra. Já o ponto 2, por se encontrar sobre o pigmento de resina tem outros componentes estruturais. A presença de cálcio ocorre para sistemas de resina epóxi com carga, sendo que essa carga realça as propriedades da resina, como resistências térmicas, mecânicas, elétricas e químicas e/ou à chama (Huntsman, 2010).

Tabela 2. Frações mássicas dos compostos encontradas no compósito de fibra de carbono

Ponto	Composto	Símbolo	Fração Mássica (%)	Erro (%)
1	Carbono	C	100,0	0,5
2	Carbono	C	58,2	0,9
	Oxigênio	O	35,7	0,0
	Cálcio	Ca	6,1	0,0

Fonte: Análise realizada em laboratório da UFRGS.

5.2. Experimentos preliminares

As amostras analisadas na primeira etapa da experimentação tiveram sua massa na faixa de 0,5 gramas até 1,5 gramas, aproximadamente, e almejaram determinar a eficiência de remoção sobre diferentes faixas apresentadas por Li *et al.* (2012) para parâmetros como razão mássica entre solução e compósito, temperatura e tempo para pré-tratamento e tratamento. Esses dados são apresentados na Tabela 3.

Considerando que o teor de resina não sofre alterações ao longo de sua fabricação, é de se esperar que sua fração mássica não varie. No entanto a Tabela 3 apresenta valores superiores a 100 % para quatro das análises preliminares (amostras 3 a 6) indicando que, possivelmente ocorreram danos à estrutura da fibra, que se desprende do filamento e fica dissolvida na solução de tratamento. Para essas amostras a temperatura de pré-tratamento é maior que para as duas primeiras, o que reforça a ideia de que o parâmetro influencia o sistema de reciclagem (Li *et al.*, 2012; Xu *et al.*, 2013).

A temperatura de tratamento é mantida a mesma para as análises preliminares pois a investigação recai sobre o pré-tratamento. O valor é selecionado a partir das melhores condições para o tratamento, encontradas por Li *et al.* (2012).

Tabela 3. Parâmetros avaliados na etapa inicial da experimentação para remoção de resina epóxi em compósito de fibra de carbono.

	Unidad	Amostr	Amostr	Amostr	Amostr	Amostr	Amostr	
Parâmetro	e	a 1	a 2	a 3	a 4	a 5*	a 6*	
Pré-tratamento	Tempo	min	30	30	30	90	30	
	Temperatura	°C	25	25	80	80	40	
	Razão mássica	g/g	25:1	20:1	20:1	20:1	15:1/ 15:25	15:1/ 15:25
Tratamento	Tempo	min	60	60	60	120	60	
	Temperatura	°C	120	120	80	80	80	
	Razão mássica	g/g	25:1	20:01	20:1	20:1	20:1	20:1
Amostra	Massa inicial	g	0,4952	0,4960	1,4948	1,5015	1,4957	1,5258
	Massa final	g	0,3511	0,3558	1,0083	0,9261	1,0478	0,9389
	Remoção mássica	%	29,10	28,27	32,55	38,32	29,95	38,47
	Eficiência de remoção**	%	99,38	96,54	111,15	130,88	102,29	131,39

*Amostras diluídas na razão 15:25.

** Considerando o teor de resina 29,28% encontrado através do TGA.

O tempo investigado não teve uma importância acentuada inicialmente, no entanto longos períodos de tempo podem representar uma maior remoção. Se compararmos as amostras 3 e 4, que possuem condições idênticas para temperatura e

razão mássica, podemos ver que o pré-tratamento de 30 min para 90 min e o tratamento de 60 min para 120 min removeu cerca de 20 % a mais de massa do sistema.

A alteração na concentração do ácido acético revelou que é possível obter bons resultados para remoção de resina com teores menores que o encontrado em soluções P.A. (99,8%). As amostras 5 e 6 comprovam a eficiência do pré-tratamento em condições de diluição.

5.3. Planejamento experimental fatorial completo 2³ e análises de curvatura quadrática

O planejamento fatorial é utilizado para propor experimentos sobre determinadas condições, as quais são avaliadas estatisticamente para revelar relações das variáveis investigadas e as interações entre elas, além de permitir o teste da curvatura quadrática, que revela a necessidade ou não de um modelo de segunda ordem.

A Tabela 4 apresenta as condições as quais os parâmetros foram submetidos e seus valores experimentais e preditos pelo modelo (que será apresentado mais adiante), sobre um intervalo de confiança de 95%. Não foram realizadas réplicas para nenhuma corrida, exceto o do ponto central – corrida 7, que foi executado em triplicata.

Na Tabela 5 é apresentada uma análise de variância para determinação da significância dos efeitos – principais e interações, além do teste da curvatura quadrática. Utilizou-se a média as corridas 1, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11 e 13. Estas análises foram comparadas com o erro experimental associado, considerando os experimentos em triplicada no ponto central.

Tabela 4. Condições aplicadas para o planejamento experimental e seus valores de remoção experimental e predito.

Corrida	Fatores Codificados			X - Remoção de resina (%)	
	C	T	t	Experimental	Predito
1	1	1	1	108,8	96.32
2	1	1	0	102,5	89.01
3	1	1	-1	100,7	94.19
4	1	-1	1	100,5	69.01
5	1	-1	0	92,9	96.32
6	1	-1	-1	104,5	89.01
7	0	0	0	86,4	94.19
8	-1	1	1	102,5	69.01
9	-1	1	0	91,3	87.13
10	-1	1	-1	91,2	96.32
11	-1	-1	1	80,0	89.01
12	-1	-1	0	64,4	94.19
13	-1	-1	-1	70,2	69.01

Como pode ser observado na Tabela 5, os efeitos da concentração e temperatura são significativos ao nível de 95% de confiança. Também é possível verificar uma interação entre essas mesmas variáveis. A possível presença de uma curvatura quadrática na superfície de resposta não se mostrou significativa, sendo assim, o modelo adotado pode ser o de primeira ordem. A Equação 1 apresenta a expressão matemática para esse modelo, obtido a partir de regressão linear.

$$\hat{X} = 87,13 + 8.12C + 5.53T - 4.47CT \quad (1)$$

Essa expressão tem seus valores apresentados na Tabela 4, onde são comparados com os valores experimentais. Também para comparação, plotou-se um gráfico dos dados preditos pelo modelo versus os dados obtidos experimentalmente, conforme a Figura 6. O valor obtido para o coeficiente de determinação foi $R^2 = 0,8788$, o que representa uma boa correlação dos dados experimentais e preditos.

Tabela 5. Análise de variância (ANOVA) dos fatores e suas interações no modelo fatorial completo 2^3 e os resultados do teste de curvatura quadrática

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	F-valor	p-valor	Decisão*
C	53.6130	1	56.9422	0.0048	S
T	24.8865	1	26.4319	0.0143	S
t	6.7896	1	7.2112	0.0747	NS
C T	16.2165	1	17.2235	0.0254	S
C t	3.0876	1	3.2793	0.1678	NS
T t	1.9503	1	2.0714	0.2457	NS
C T t	1.2246	1	1.3007	0.3369	NS
Curvatura quadrática pura	0.0408	1	0.0434	0.8484	NS
Erro Experimental	2.8246	3			

Legenda:* Baseado em um nível de 95% de significância (nível de significância, $\alpha=0.05$): S – significante; NS – não-significante.

Fonte: o autor.

Ao analisarmos a diferença dos valores experimentais para os preditos, podemos verificar que esses não passam de 5%, conforme apresentado na Figura 7, o que permite maior credibilidade a correlação encontrada.

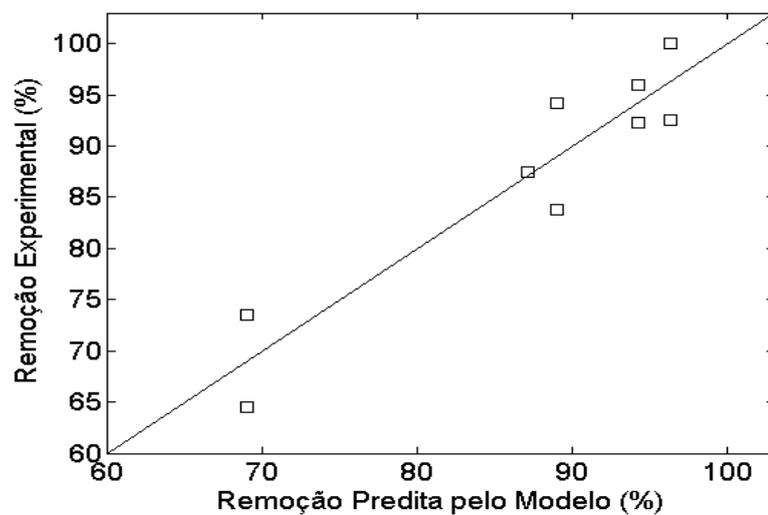


Figura 6. Comparação entre a remoção percentual predita pelo modelo e a obtida experimentalmente.

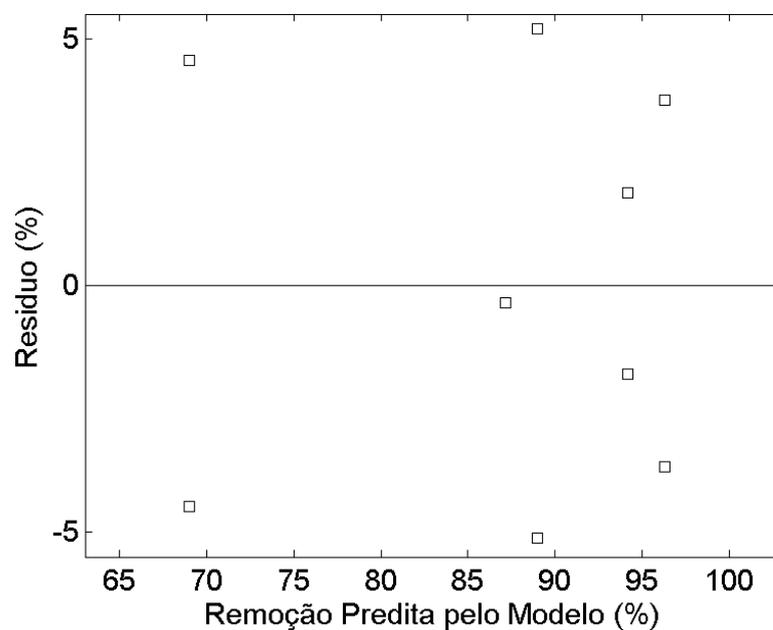


Figura 7. Resíduos em função da remoção predita pelo modelo.

5.4 Modelo de superfície de resposta e otimização do sistema

A determinação das melhores condições pode ser obtida através do modelo proposto. Considerando este um modelo linear de primeira ordem é possível constatar que as melhores condições para concentração e temperatura são as propostas pelo nível mais alto, conforme pode ser visto na tabela 6.

Tabela 6 - Resultados otimizados.

Variáveis		Valor*
Condições ótimas		
C	Concentração (g/L)	477,7 (+1)
T	Temperatura (°C)	60,0 (+1)
Valor da função ótima		
X	Remoção de resina (%)	96,3

Legenda: * valores reais e codificados

A conversão máxima predita pelo modelo foi de 96,3%, obtida nas condições mais severas, ou seja, 60°C e concentração de ácido acético de 477,7 g/L.

A Figura 7 apresenta uma superfície de resposta para a remoção percentual de resina.

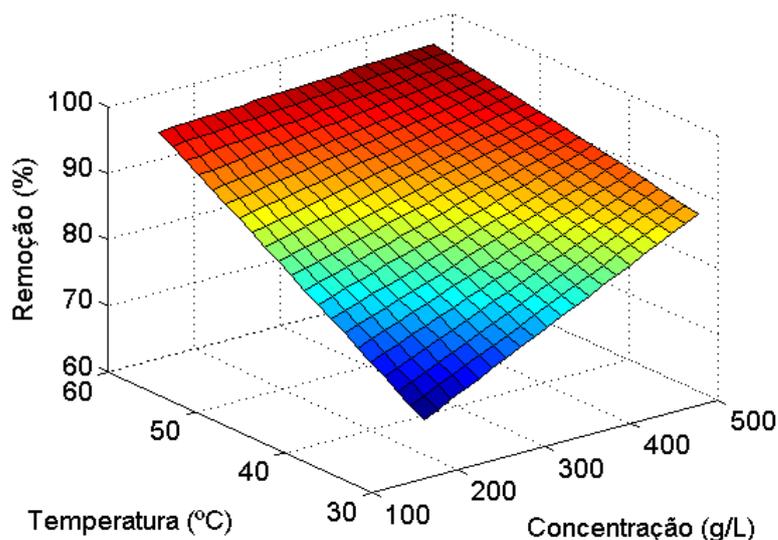


Figura 8. Superfície de resposta para a interação da concentração e temperatura no sistema.

5.5. Caracterização das amostras tratadas

Na Figura 9, temos a TGA/DSC para uma das amostras tratadas. Essa amostra diz respeito a corrida 2, que tem os parâmetros concentração e temperatura na melhor situação encontrada, conforme apresentado na otimização do sistema. É possível observar no resultado da TGA dessa amostra que a perda de massa não é maior que 1%. Transformando esse valor para fração de resina, temos aproximadamente 3,42% de resina que permaneceu no compósito após o tratamento. Situação condizente com a eficiência de remoção encontra na otimização do sistema.

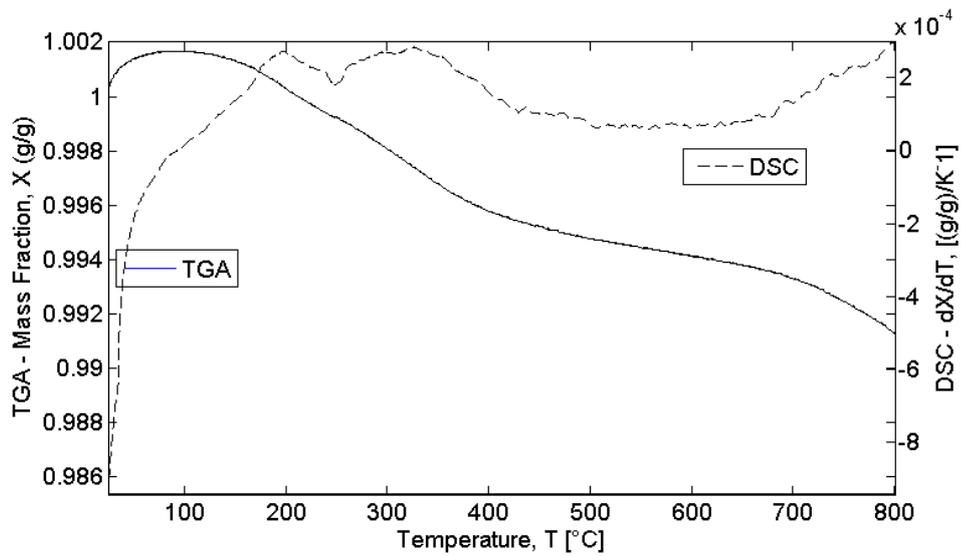


Figura 9. Análise de TGA realizada para uma amostra em condições ótimas de concentração e temperatura.

Uma análise MEV para essa amostra pode ser verificada na Figura 10. Sendo possível visualizar o filamento da fibra após o tratamento, o qual apresenta poucos indícios de resina em sua estrutura. Pode ser observada na Tabela 7 a composição dos pontos marcados na Figura 10 – da após o tratamento.

Ao comparar a fração mássica de uma amostra bruta contra uma tratada é possível verificar que a fração de carbono é 100% para os pontos sobre o filamento da fibra. Enquanto os pontos sobre a resina apresentam uma variação nas frações, o carbono aumenta sua fração de 58% para 64%, já o oxigênio e cálcio diminuem de 35% para 30% e de 6% para 4%, respectivamente.

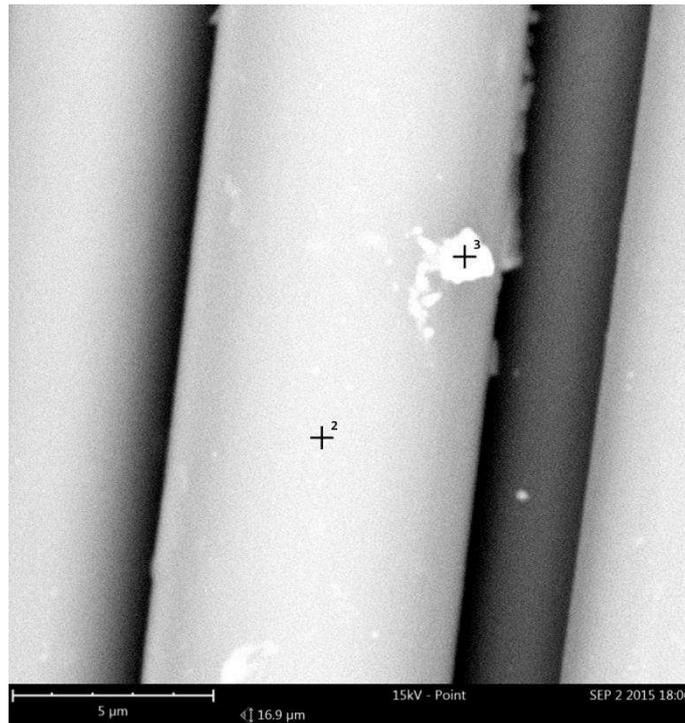


Figura 10. Análise de MEV para amostra nas condições favoráveis de remoção de resina.

Tabela 7. Frações mássicas dos compostos encontradas no compósito de fibra de carbono para condições ótimas de concentração e temperatura.

Ponto	Composto	Símbolo	Fração Mássica (%)	Erro (%)
2	Carbono	C	100,0	0,5
3	Carbono	C	64.6	0.9
	Oxigênio	O	30.6	0.0
	Cálcio	Ca	4.8	0.1

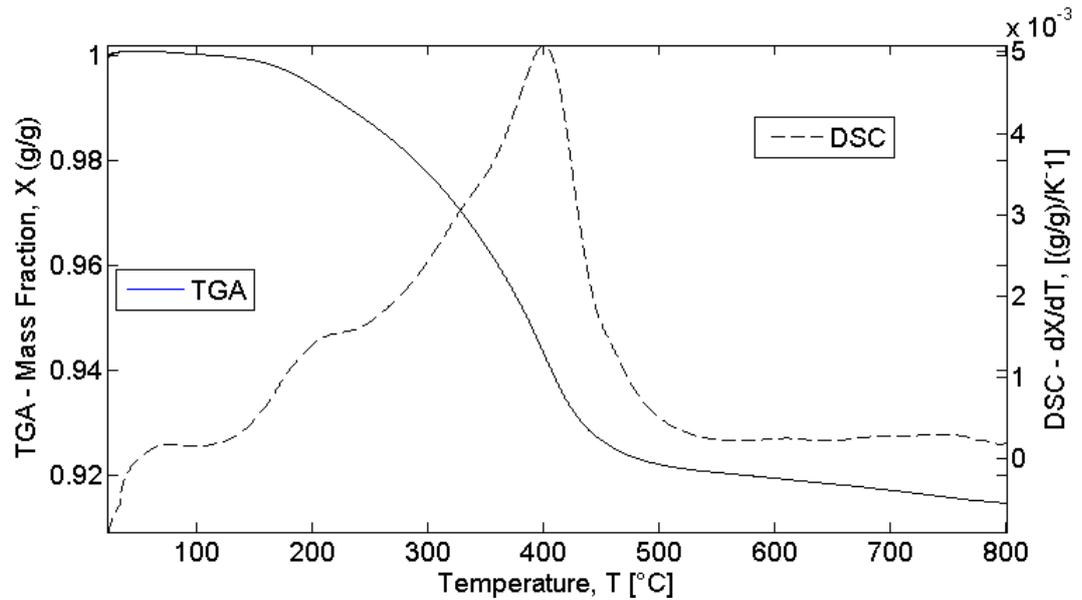


Figura 11. Análise de TGA realizada para uma amostra na pior condição para concentração e ótima condição para temperatura.

Para a pior condição de concentração e ótima temperatura, foi obtida uma perda de massa de 8,5%, advinda da resina ainda impregnada após o tratamento. Isto reforça a condição da concentração de ácido acético ser determinante na remoção de resina epóxi em compósitos de fibra de carbono. Os picos apresentados na DSC da Figura 11 podem confirmar o comportamento semelhante entre a amostra bruta e a tratada em más condições, revelando a presença de resina na amostra.

5.6. Reuso das soluções para pré-tratamento e tratamento

As condições de pré-tratamento estabelecidas para o reuso do ácido acético levaram em consideração a otimização do sistema apresentado acima. Enquanto os parâmetros para estudo do reuso do peróxido de hidrogênio/acetona são mantidos os mesmos utilizados para realização do planejamento experimental, conforme apresentado na Tabela 8.

Foram realizadas 14 repetições com a mesma solução de ácido acético. Os resultados na eficiência de remoção podem ser observados na Tabela 9. Enquanto a Figura 12 apresenta o gráfico de eficiência de remoção, sua linha de tendência e correlação com os dados experimentais.

Tabela 8. Condições estabelecidas para os parâmetros do pré-tratamento e tratamento das soluções para reuso.

Etapa	Parâmetro	Unidade	Valor
Pré-tratamento	Concentração	g/L	477,7
	Temperatura	°C	60
	Tempo	min	60
Tratamento	Razão mássica	g/g	20:1
	Temperatura	°C	80
	Tempo	min	60

Tabela 9. Eficiência de remoção no reuso da solução de pré-tratamento.

Repetições	Remoção Percentual (%)		Rem. Perc. Média(%)	Teor de resina (%)	Eficiência de remoção (%)
	Amostra 1	Amostra 2			
1	31,84	32,97	32,40	29,28	110,7
2	30,96	31,23	31,09	29,28	106,2
3	33,72	32,65	33,19	29,28	113,3
4	30,40	31,65	31,02	29,28	105,9
5	31,92	31,93	31,92	29,28	109,0
6	31,63	32,26	31,94	29,28	109,1
7	31,44	31,18	31,31	29,28	106,9
8	30,15	30,93	30,54	29,28	104,3
9	28,37	30,63	29,50	29,28	100,8
10	28,97	31,20	30,08	29,28	102,7
11	31,46	31,53	31,49	29,28	107,6
12	26,15	23,88	25,01	29,28	85,4
13	31,66	31,52	31,59	29,28	107,9
14	29,35	29,49	29,42	29,28	100,5

É possível verificar que eficiência de remoção através da comparação entre a fração mássica removida do sistema ao longo do procedimento experimental comparada com a fração mássica de resina, obtida através de análise termogravimétrica. Não é afetada de forma significativa durante o reuso da solução de ácido acético. Isto pode ser evidenciado pela não ocorrência de reação química durante a etapa de pré-tratamento, facilitando o reuso desta solução. Ao mesmo tempo, várias repetições apresentaram uma remoção percentual acima de 100%, o que pode representar alguns danos na estrutura da fibra recuperada.

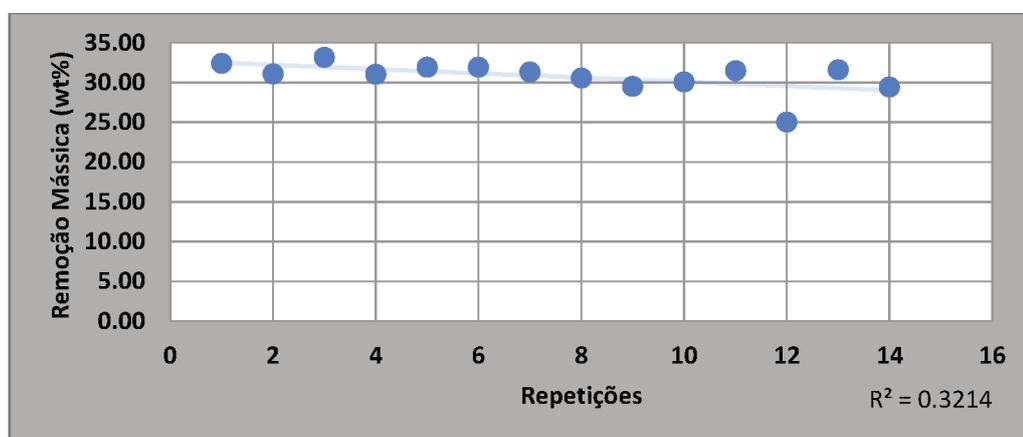


Figura 12: Eficiência de remoção de resina com reuso da solução.

Para avaliação do reuso da solução de tratamento, foram realizadas 18 repetições utilizando a mesma solução, conservada com a ajuda de um refluxo. A eficiência de remoção pode ser vista na Tabela 10.

A Tabela 10 apresenta os dados para eficiência de remoção da resina epóxi, onde podem ser observadas variações de eficiência durante as repetições. Os dados são plotados na Figura 13 e revelam um leve declínio da remoção com o reuso da solução.

Tabela 10. Eficiência de remoção no reuso da solução de tratamento.

Repetições	Remoção Percentual(%)		Rem. Perc. Média (%)	Teor de resina (%)	Eficiência de remoção (%)
	Amostra 1	Amostra 2			
1	31,64	32,56	32,10	29,28	109,6
2	31,04	30,47	30,76	29,28	105,0
3	30,88	31,33	31,10	29,28	106,2
4	30,33	30,55	30,44	29,28	104,0
5	30,85	29,21	30,03	29,28	102,6
6	30,08	30,64	30,36	29,28	103,7
7	30,91	29,66	30,29	29,28	103,4
8	30,19	28,22	29,21	29,28	99,7
9	24,69	28,37	26,53	29,28	90,6
10	29,39	29,71	29,55	29,28	100,9
11	30,19	28,95	29,57	29,28	101,0
12	29,68	29,59	29,64	29,28	101,2
13	28,72	29,55	29,14	29,28	99,5
14	28,60	27,83	28,21	29,28	96,4
15	28,40	28,16	28,28	30,28	93,4
16	28,82	28,04	28,43	31,28	90,9
17	29,38	27,40	28,39	32,28	87,9
18	22,82	26,37	24,59	33,28	73,9

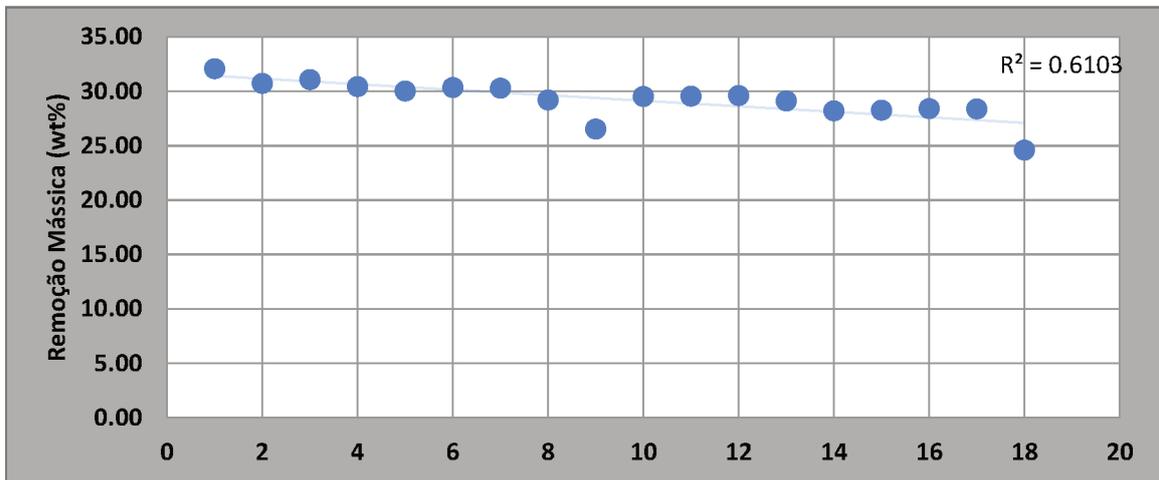


Figura 13- Eficiência de remoção de resina com reuso da solução para tratamento.

A taxa de decaimento da eficiência, tanto para o reuso do pré-tratamento como tratamento, ficaram muito próximas, conforme a expressão obtida e apresenta nas Figuras 12 e 13. O que nos leva a concluir que ambas as soluções podem ser reutilizadas sem afetar drasticamente o processo global.

6. CONCLUSÕES

A investigação dos parâmetros que influenciam o pré-tratamento do compósito de fibra de carbono com resina epóxi, revelaram que a eficiência do processo é dependente da concentração e temperatura adotadas, assim como da interação entre esses dois parâmetros. Para tanto foi possível determinar uma expressão para essa relação por meio da análise de curvatura quadrática, que não foi significativa, indicando que uma relação de primeira ordem é suficiente para descrever este tratamento.

O reuso de soluções para pré-tratamento e tratamento não influenciaram significativamente na eficiência da remoção de resina epóxi em compósitos de fibra de carbono. O que sugere que seu reuso é uma alternativa na implantação e operação de sistemas de reciclagem de fibra de carbono.

A melhor condição encontrada para a concentração e temperatura no pré-tratamento foram 477.7 g/L de ácido acético e 60 °C, proporcionando uma eficiência de 96,3% na remoção de resina. A variável tempo não se mostrou significativa no intervalo estudado.

7. REFERÊNCIAS

Bai Y. P.; Wang Z.; Feng L.Q.; Chemical recycling of carbon fibres reinforced epoxy resin composites in oxygen in supercritical water. *Mater Des* 2010;31:999–1002.

HUNTSMAN. Guia de manuseio seguro. Disponível em <http://www.maxepoxi.com.br/pdf/guia_de_manuseio_seguro_2011.pdf>. Visitado em 7 de novembro de 2015, às 20h43min.

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. *Thermochim Acta* 2007; 454:109–15.

Kouparitsas C. E.; Kartalis C. N.; Varelidis P. C.; Tsenoglou C. J.; Papaspyrides C. D. Recycling of the fibrous fraction of reinforced thermoset composites. *Polym Compos* 2002;23:682–9.

Li, J.; Xu, P-L; Zhu, Y-K; Ding, J-P; Xuea, L-X and Wang Y-Z. A promising strategy for chemical recycling of carbon fiber/thermoset composites: self-accelerating decomposition in a mild oxidative system. *Green Chem.*, 2012, 14, 3260–3263.

Meyer L. O.; Schulte K.; Grove-Nielsen E. CFRP-recycling following a pyrolysis route: process optimization and potentials. *J Compos Mater* 2009;43:1121–32.

Oliveux G.; Luke; Dandy O.; Leeke, G. A. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties. / *Progress in Materials Science* 72 (2015) 61–99.

Palmer J.; Ghita O. R.; Savage L.; Evans K. E. Successful closed-loop recycling of thermoset composites. *Composites Part A* 2009;40:490–8.

Pickering S. J.; Kelly R. M.; Kennerley J. R.; Rudd C. D.; Fenwick N. J. A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites. *Compos Sci Technol* 2000;60:509–23.

Pickering S. J. Recycling technologies for thermoset composite materials – current status. *Composites Part A* 2006;37:1206–15.

Yamada K.; Tomonaga F.; Kamimura A. Improved preparation of recycled polymers in chemical recycling of fibre-reinforced plastics and molding of test product using recycled polymers. *J Mater Cycles Waste Manage* 2010;12:271–4.

Xu, P.; Li, J.; Ding, J. Chemical recycling of carbon fibre/epoxy composites in a mixed solution of peroxide hydrogen and N,N-dimethylformamide. *Composites Science and Technology* 82 (2013) 54–59.

Zheng Y. H.; Shen Z. G.; Ma S. L.; Cai C. J.; Zhao X. H.; Xing Y. S. A novel approach to recycling of glass fibres from nonmetal materials of waste printed circuit boards. *J Hazard Mater* 2009;170:978–82.