



REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE COMPÓSITO DE PA6/FIBRAS DE CARBONO PARA REFORÇO DE PA6: INFLUÊNCIA DA SEQUÊNCIA DE PROCESSAMENTO

A. M. C. Souza^{1*}; A. S. Silva¹, B.B. Ramos¹; M. R. Silva¹

1 Centro Universitário FEI, Av. Humberto de Alencar Castelo Branco, 3972, São Bernardo do Campo, São Paulo, 09850-901.

*amcsouza@fei.edu.br

RESUMO

Este estudo avaliou a possibilidade de reaproveitamento de resíduos de compósitos de poliamida 6 (PA6) reforçados com fibras curtas de carbono sem e com recobrimento de óxido de grafeno (GO), como reforço para PA6. Os corpos de prova foram obtidos por extrusão seguida de injeção ou por injeção direta, mantendo a concentração do resíduo em 30% em massa. Os compósitos obtidos foram caracterizados por ensaios de DSC, resistência à flexão e impacto. A incorporação do resíduo à matriz polimérica de PA6 não afetou a sua porcentagem de cristalinidade mas resultou em aumento do módulo de elasticidade em flexão, da resistência à flexão e numa redução da resistência ao impacto da PA6. O GO promoveu um aumento considerável do módulo de elasticidade em flexão e da resistência à flexão, mas um decréscimo na resistência ao impacto em comparação ao compósito sem a incorporação de GO. A extrusão prévia afetou somente as propriedades do compósito contendo GO.

Palavras-Chave: Poliamida 6, fibra de carbono, compósitos, reciclagem, resíduos.

INTRODUÇÃO

A economia circular representa um conceito que alia o progresso econômico com uma utilização mais eficiente dos recursos naturais, por meio da implementação de novos modelos de negócios e pela otimização dos processos de fabricação, reduzindo a dependência de matéria-prima virgem. Há uma priorização de insumos mais duráveis, recicláveis e renováveis (1).

A cadeia de produção de plásticos constitui um exemplo da necessidade de aprimoramento do sistema de economia circular. Embora a maioria dos materiais plásticos sejam tecnicamente 100% recicláveis, o aumento do uso desse material e a gestão inadequada dos resíduos plásticos pós-consumo e pós-industriais resultam em impactos ambientais significativos (2,3).

Uma vez que reciclagem mecânica é considerada a melhor forma de reciclar polímeros por utilizar menos recursos e energia (4), uma das alternativas

para o uso de resíduos poliméricos seria a sua reutilização no desenvolvimento de novas blendas e compostos poliméricos (5), agregando valor a este resíduo.

Entretanto, há um desafio relacionado à reciclagem e reutilização de polímeros, visto que, ao serem submetidos ao processo de reciclagem mecânica, podem perder propriedades em comparação ao produto original (6)

Em trabalho recente desenvolvido por Damacena e colaboradores (7), foram produzidos compósitos de poliamida 6 (PA6) reforçados com fibras curtas de carbono cuja superfície foi recoberta com óxido de grafeno (GO) em concentrações de 0,05 a 0,5% em massa de GO. O revestimento de 0,5% em massa de GO nas fibras de carbono mostrou-se eficaz no aumento da interação entre PA6 e as fibras de carbono. Os resultados mostraram aumento na rigidez e na resistência à tração e flexão e uma diminuição na resistência ao impacto quando comparado ao compósito não modificado. Como estes compósitos foram obtidos por injeção, foram gerados resíduos deste processo incluindo os galhos de injeção e peças defeituosas, que foram utilizados neste trabalho.

Portanto, este trabalho teve como propósito verificar a viabilidade de reaproveitar os *resíduos de compósitos de poliamida 6 reforçados com fibras curtas de carbono, sem e com recobrimento de GO, como reforço para PA6*, contribuindo assim para a preservação do meio ambiente e a promoção de uma economia circular.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram:

- Poliamida 6 Ultramid® B27 (PA6), fornecida pela Basf na forma de grânulos, com densidade de 1,12 a 1,15 g/cm³ e temperatura de fusão de 220 °C;
- Resíduos do processo de moldagem por injeção do compósito de PA6 com 7,5% de fibras curtas de carbono sem e com recobrimento de GO (PAFC) e (PAFCGO), respectivamente.

Preparação dos compósitos

Inicialmente, os resíduos dos compósitos PAFC e PAFCGO foram moídos em moinho de facas Mecanofor MF230 R. Tanto a PA6 virgem quanto o resíduo

PAFC e PAFCGO moído foram secos em estufa a vácuo VacuCell 111 a 100°C por 12 horas. Os compósitos PA6/(PAFC) – 70/30 e PA6/(PAFCGO) – 70/30 foram obtidos por meio de duas sequencias de misturas diferentes: por extrusão seguida de injeção de corpos de prova ou por injeção direta dos corpos de prova de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 – Composição (%) em massa dos componentes dos compósitos e sequencia de processamento.

Código	PA6 virgem (%)	Resíduos PAFC (%)	Resíduos PAFCGO (%)	Processamento
PA6	100	-	-	Injeção direta
PA/PAFC (I)	70	30	-	Injeção direta
PA/PAFC (E + I)	70	30	-	Extrusão seguida de injeção
PA/PACFGO (I)	70	-	30	Injeção direta
PA/PACFGO (E + I)	70	-	30	Extrusão seguida de injeção

A extrusão dos compósitos foi realizada utilizando uma extrusora de rosca dupla corrotacional Thermocientific Haake Rheomex modelo PTW 6, com temperaturas variando de 235 a 240°C ao longo do cilindro e rotação da rosca de 200 rpm. O filamento foi resfriado em tanque de água, granulado e seco à vácuo a 100°C por 12 horas. Os corpos de prova foram então injetados utilizando uma injetora Battenfeld HM 60/350 (perfil de temperatura no cilindro: 190-250°C; pressão de injeção: 700 bar; temperatura do molde: 50°C).

Caracterização Térmica e Mecânica

Os ensaios de DSC foram realizados utilizando o equipamento Q20 da TA Instruments em atmosfera de nitrogênio. Amostras com variação de massa entre 10 e 13 mg foram retiradas da região central da superfície de fratura dos corpos de prova de impacto. Estas amostras foram aquecidas de 25°C a 250°C com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. O grau de cristalinidade (X_c) da PA6 foi calculado conforme a Equação 1.

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ \times \omega} 100\% \quad (1)$$

Sendo ΔH_m o calor de fusão da PA6 obtido no ensaio DSC, ΔH_m° o calor de fusão do polímero 100% cristalino de 230J/g para a PA6 (8) e ω a fração em massa de PA6 nos compósitos.

Os ensaios de flexão foram realizados numa Máquina Universal de Ensaio Instron 5567 seguindo a norma ASTM D-638. Foram avaliados 3 corpos de prova por composição. A célula de carga utilizado foi de 5 kN, com velocidade de 1,3 mm/min, distância entre os apoios de 50 mm.

Os ensaios de impacto Charpy foram realizados em corpos de prova entalhados (ângulo de 45° e 2 mm de profundidade) utilizando o equipamento Instron Ceast Italy Modelo 9050 seguindo a norma ASTM D 6110 e com pêndulo de 5,4 J. Foram ensaiados 5 corpos de prova de cada composição.

Os resultados dos ensaios mecânicos foram validados por meio de análises de variância ANOVA fator duplo com repetição considerando duas fontes de variação: a presença de GO e o tipo de processamento para a obtenção dos compósitos (extrusão seguida da injeção e injeção direta).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir os resultados da caracterização térmica e mecânica dos compostos obtidos serão apresentados.

Caracterização Térmica - DSC

Os valores de temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade ($\%X_c$), obtidos por DSC, da PA6 presente nos compósitos, podem ser vistos na tabela 2.

Tabela 2 - Resultados dos ensaios de DSC durante o 1º aquecimento.

Composição	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PA6	217,2 / 224,2	90,7	39,4
PA/PAFC (I)	219,4 / 224,2	86,7	38,6
PA/PAFC (E+I)	219,7 / 224,5	83,7	37,3
PA/PACFGO (I)	216,1 / 222,6	89,1	39,6
PA/PACFGO (E + I)	217,2 / 223,3	87,0	38,7

Pode-se observar que tanto a incorporação do resíduo de PAFC quanto o de PAFCGO não influenciaram no valor da porcentagem de cristalinidade da PA6. Um pequeno aumento na temperatura de fusão da PA6 é observado com a incorporação do resíduo PAFC.

Ensaio de Flexão

As Figuras 1 e 2 apresentam os resultados da resistência à flexão e do módulo em flexão, respectivamente. Os resultados são validados por meio de análise de variância (ANOVA) fator duplo com repetição apresentadas na Tabela 3.

Figura 1 - Resultados do módulo em flexão.

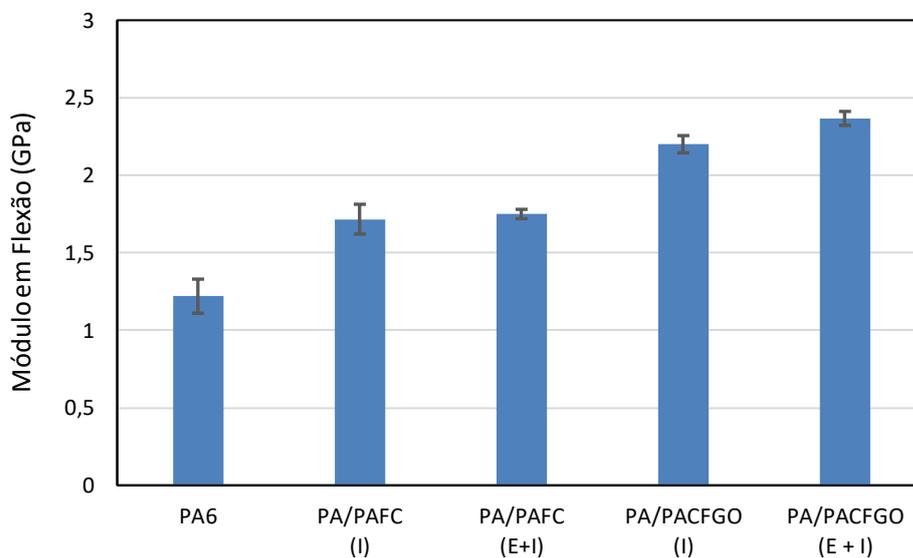


Figura 2 - Resultados da resistência à flexão.

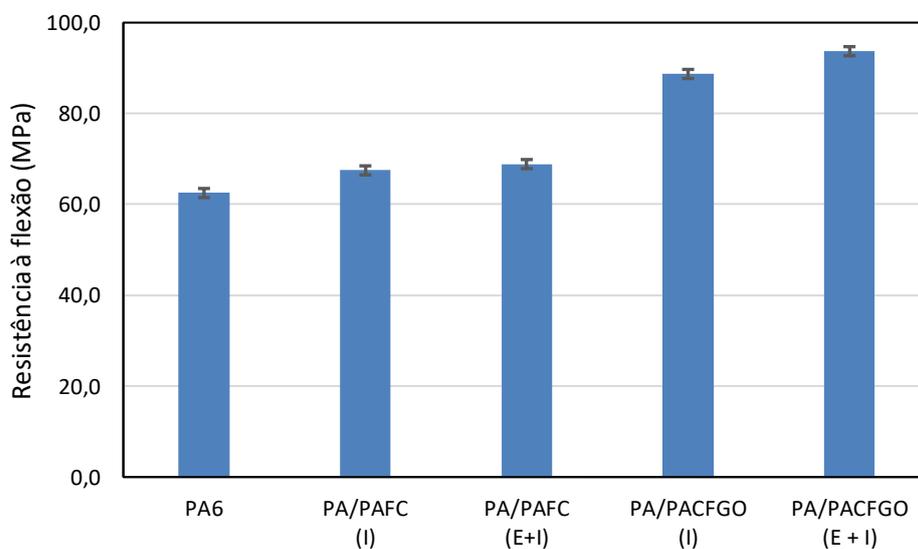


Tabela 3 - Resultados na análise via ANOVA fator duplo com repetição para os resultados dos ensaios de flexão.

Propriedade	Fonte de variação	F	Valor-P	F-crítico
Tensão Máxima em flexão	Presença de grafeno	359,22	0,00	5,32
	Processamento	6,92	0,03	5,32
	Interação	2,21	0,18	5,32
Módulo de Elasticidade em flexão	Presença de grafeno	237,77	0,00	5,32
	Processamento	7,86	0,02	5,32
	Interação	3,49	0,10	5,32

A incorporação tanto do resíduo de PAFC quanto o de PAFCGO resultaram num aumento da resistência à flexão e do módulo em flexão da PA6, indicando que a fibra de carbono atuou como carga de reforço nos compósitos obtidos.

A incorporação de GO promoveu um aumento significativo na resistência à flexão e do módulo em flexão em relação aos compósitos sem GO. Essa observação é suportada pela análise ANOVA, com $p < 0,05$, conforme evidenciado na Tabela 3 para a fonte de variação presença de grafeno.

Quanto ao efeito do processamento, observa-se que compósitos contendo ou não incorporação de GO que passaram por extrusão prévia demonstraram maior resistência à flexão e módulo em flexão em comparação aos compósitos obtidos por injeção direta. A análise ANOVA confirma esta afirmação com $p < 0,05$, conforme evidenciado na Tabela 3 para a fonte de variação processamento. Provavelmente, o processo de extrusão prévia promoveu uma mistura mais efetiva, resultando num compósito com fibras distribuídas mais homogeneamente.

Ensaio de Impacto Charpy com Entalhe em V

A Figura 3, apresenta os valores de resistência ao impacto Charpy. Os resultados da análise de variância (ANOVA) fator duplo com repetição são apresentados na Tabela 4.

Figura 3 - Resultados da resistência ao impacto.

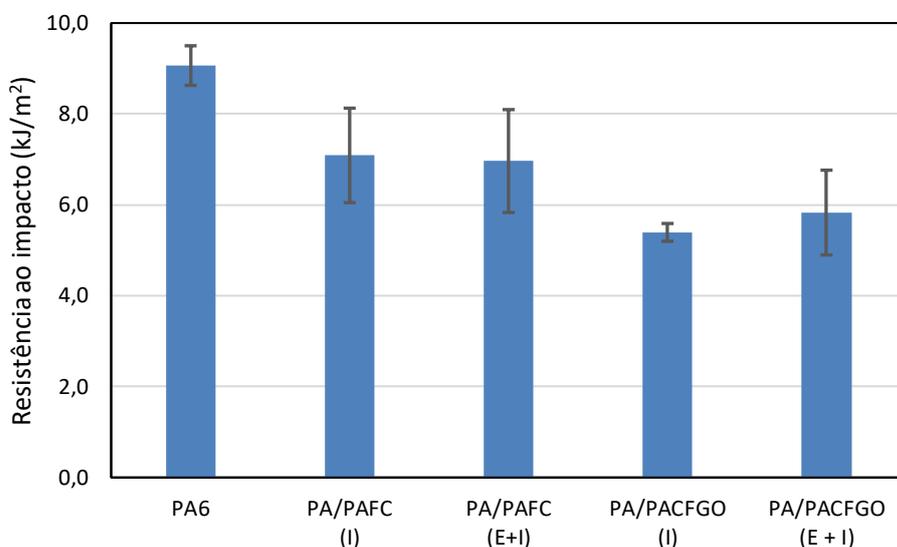


Tabela 3 - Resultados na análise via ANOVA fator duplo com repetição para os resultados de resistência ao impacto.

Propriedade	Fonte de variação	F	Valor-P	F-crítico
Resistência ao impacto	Presença de grafeno	12,23	0,00	4,49
	Processamento	0,15	0,70	4,49
	Interação	0,48	0,50	4,49

A incorporação tanto do resíduo de PAFC quanto o de PAFCGO resultaram num decréscimo da resistência ao impacto da PA6 provavelmente pelo efeito de ancoragem das cadeias, dificultando a mobilidade destas.

A incorporação de GO promoveu um decréscimo significativo na resistência ao impacto em relação aos compósitos sem GO, corroborando os resultados observados por Damacena e colaboradores (7). Essa diferença é significativa de acordo com a análise ANOVA, com $p < 0,05$, conforme evidenciado na Tabela 3 para a fonte de variação presença de grafeno.

Quanto ao efeito do processamento, observa-se que tanto para os compósitos contendo ou não incorporação de GO a extrusão prévia não afeta a resistência ao impacto dos compósitos. A análise ANOVA confirma esta afirmação com $p > 0,05$, conforme Tabela 3 para a fonte de variação processamento.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, resíduos de compósitos de poliamida 6 reforçados com fibras curtas de carbono sem (PA6/FC) e com recobrimento de óxido de grafeno (PA6/FCGO) foram incorporados à PA6 por extrusão seguida de injeção ou por injeção direta.

A adição de resíduo de PA6/FC ou PA6/FCGO em PA6 não promoveu alterações significativas na porcentagem de cristalinidade da PA6. No entanto, resultou num aumento do módulo de elasticidade em flexão e da resistência à flexão e num decréscimo da resistência ao impacto.

O resíduo de PA6/FCGO promoveu um aumento considerável do módulo de elasticidade em flexão e da resistência à flexão, além de um decréscimo na resistência ao impacto em comparação ao compósito sem a incorporação de GO.

O processo de extrusão prévia mostrou-se eficaz para aumentar a rigidez e a resistência à flexão dos compósitos, mas não altera a resistência ao impacto. Esses resultados foram estatisticamente comprovados, reforçando a validade das observações feitas.

Foi possível demonstrar que esses resíduos podem ser eficazmente utilizados como reforço em PA6 pura, contribuindo assim para a redução da quantidade de resíduos e para a promoção de uma economia circular.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FEI, à CAPES-PROAP e ao CNPq (Processos: 405522/2021-5; 142319/2023-6; 116752/2023-8) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. GRAFSTROM, J.; AASMA, S. Breaking circular economy barriers. JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION. v. 292, p.126002, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126002>
2. KOLLURU, S.; THAKUR, A.; TAMAKUWALA, D.; KUMAR, V.V.; RAMAKRISHNA, S.; CHANDRAN, S. Sustainable recycling of polymers: a comprehensive review. POLYMER BULLETIN, v. 81, p. 9569, 2024. <https://doi.org/10.1007/s00289-024-05195-z>
3. VALERIO, O.; MUTHURAJ, R.; CODOU, A. Strategies for polymer to polymer recycling from waste: Current trends and opportunities for improving the

- circular economy of polymers in South America. CURRENT OPINION IN GREEN AND SUSTAINABLE CHEMISTRY, v. 25, p. 100381, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100381>
4. MARIS J, BOURDON S, BROSSARD JM, CAURET L, FONTAINE L, MONTEBAULT V. Mechanical recycling: compatibilization of mixed thermoplastic wastes. POLYMER DEGRADATION AND STABILITY. v. 147. p. 245, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.001>
 5. SAIWARI S, YUSOH B, THITITHAMMAWONG A. Recycled Rubber from Waste of Natural Rubber Gloves Blending with Polypropylene for Preparation of Thermoplastic Vulcanizates Compatibilized by Maleic Anhydride. JOURNAL OF POLYMERS AND THE ENVIRONMENT. v. 27, p.1141, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01413-2>
 6. EVENS, T.; BEX, GJ.; YIGIT, M., DE KEYZER, J., DESPLENTERE, F.; VAN BAEL, A. The Influence of Mechanical Recycling on Properties in Injection Molding of Fiber-Reinforced Polypropylene. INTERNATIONAL POLYMER PROCESSING, v. 34 (4), p. 398, 2019. <https://doi.org/10.3139/217.3770>
 7. DAMACENA, L.H.C.; FERREIRA, E.H.; RIBEIRO, H.; FECHINE, G.J.M., SOUZA, A.M.C. High-performance hierarchical composites based on polyamide 6, carbon fiber and graphene oxide. POLYMER COMPOSITES, v. 44 (6), p.3387, 2023. <https://doi.org/10.1002/pc.27328>
 8. BLAINE, R. L. Polymer heat of fusion, TA instruments,109. Lukens drive, new castle, DE 19720, USA.

REUSE OF PA6/CARBON FIBER COMPOSITE SCRAPS FOR PA6 REINFORCEMENT: INFLUENCE OF PROCESSING SEQUENCE

ABSTRACT

This study evaluated the possibility of reusing scraps from polyamide 6 (PA6) composites reinforced with short carbon fibers with and without graphene oxide (GO) coating as reinforcement for PA6. The specimens were obtained by extrusion followed by injection or direct injection, maintaining the residue concentration at 30% by weight. The composites obtained were characterized by DSC, flexural strength, and impact tests. Incorporating the residue into the PA6 polymer matrix did not affect its percentage of crystallinity. Still, it increased the flexural modulus, flexural strength, and a reduction in the impact strength of PA6. GO promoted a considerable increase in the flexural modulus and flexural strength but decreased impact strength compared to the composite without incorporating GO. Prior extrusion affected only the properties of the composite containing GO.

Key words: Polyamide 6, carbon fiber, composites, recycling, scraps.