



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

GABRIEL NICOLAI

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO TERMOQUÍMICO DE
RECICLAGEM PARA COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS
DE CARBONO**

**DEVELOPMENT OF A THERMOCHEMICAL RECYCLING PROCESS FOR
CARBON FIBER REINFORCED COMPOSITES**

Campinas – São Paulo

2021

GABRIEL NICOLAI

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO TERMOQUÍMICO DE
RECICLAGEM PARA COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS
DE CARBONO**

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Estadual de Campinas como parte
dos requisitos exigidos para obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

Coorientador: Prof. Dr. Manoel Orlando Alvarez Méndez

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO GABRIEL NICOLAI, E ORIENTADA
PELOS PROFESSORES DR. OSVALDIR
PEREIRA TARANTO E DR. MANOEL
ORLANDO ALVAREZ MÉNDEZ.

Campinas – São Paulo

2021

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 130993/2019-0

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8207-2363>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

N542d Nicolai, Gabriel, 1995-
Desenvolvimento de um processo termoquímico de reciclagem para compósitos reforçados com fibras de carbono / Gabriel Nicolai. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Osvaldir Pereira Taranto.
Coorientador: Manoel Orlando Alvarez Méndez.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Compósitos. 2. Fibras de carbono. 3. Degradação térmica. 4. Reciclagem - Industria. I. Taranto, Osvaldir Pereira, 1963-. II. Méndez, Manoel Orlando Alvarez, 1977-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development of a thermochemical recycling process for carbon fiber reinforced composites

Palavras-chave em inglês:

Composites

Carbon fibers

Thermal degradation

Recycling - Industry

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Osvaldir Pereira Taranto [Orientador]

Raphael Soeiro Suppino

Aparecido dos Reis Coutinho

Data de defesa: 03-03-2021

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/2887471642818981>

Folha de aprovação da Dissertação de Mestrado do aluno GABRIEL NICOLAI, e aprovada em 03 de março de 2021 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto – Presidente e Orientador

FEQ/ UNICAMP

Videoconferência

Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino

FEQ/ UNICAMP

Videoconferência

Prof. Dr. Aparecido dos Reis Coutinho

UNINOVE/ São Paulo

Videoconferência

A Ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

DEDICATÓRIA

*Dedico este estudo à minha família,
em especial aos meus pais e
à minha namorada.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus.

Aos meus pais, pelo apoio incondicional, por toda compreensão e carinho que sempre deram a mim, tornando possível esta conquista.

A minha namorada, pela amizade, companheirismo, carinho, paciência e amor, estando presente em momentos de conquistas e incertezas durante esta jornada.

Aos meus orientadores, Prof. Osvaldir e Prof. Manoel, sou grato pela orientação. Em especial ao Prof. Manoel, que me orienta há anos e é um dos principais responsáveis pela realização desde trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos, Johmar, Harrson, Mariana, Adriano, Mariana, Raul e Karine, que nunca hesitaram em me ajudar.

Ao colega da UNIMEP, Augusto Paes Villas Bôas, que me ajudou na realização de diversas etapas, contribuindo para a solução de desafios enfrentados durante a execução deste trabalho.

A UNICAMP pela oportunidade concedida, ao LRAC pelo apoio a realização dos experimentos, a UNIMEP pelo fornecimento dos equipamentos necessários às etapas de reciclagem e laminação, a EMBRAER pelo fornecimento da matéria prima e a UNISO, em especial a Prof^a. Ana Carolina de Oliveira Plens e ao técnico Diego, por disponibilizar o laboratório para a realização dos ensaios de tração.

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - (nº Processo: 130993/2019-0).

“Sinta-se envergonhado em morrer até que você tenha conquistado alguma vitória para a humanidade”.

Horace Mann

RESUMO

Materiais compósitos, reforçados com fibras de carbono de matrizes poliméricas, tiveram um aumento significativo em sua demanda e utilização em processos de produção nos últimos anos, com destaque nas indústrias aeroespaciais e automotivas, tornando substitutos às estruturas metálicas. No entanto, quando os compósitos atingem seu fim de vida útil (EoL – *end-of-life*) ou apresentam falhas durante processo de fabricação, são enviados para aterros ou incineradores como destino, tornando impossível recuperar a fibra de carbono. A reciclagem é uma das alternativas de gerenciamento de resíduos, pois permite obter fibras de carbono com menor consumo de energia e menor risco ambiental. Entre as formas de reciclagem, destaca-se a degradação termoquímica, a qual torna possível recuperar fibras com boas propriedades mecânicas, diminuindo a quantidade de resíduos produzidos. Este projeto teve como objetivo desenvolver um processo termoquímico de reciclagem para compósitos provenientes da EMBRAER, a fim de recuperar a fibra de carbono, compreender quais são as características e mecanismos de reação que ocorrem durante a degradação térmica dos compósitos e avaliar a influência dos parâmetros de processo de reciclagem, tais como temperatura e banho térmico, na qualidade da fibra reciclada. A cinética de degradação térmica de fibras *prepreg* (FPI) foi estudada por meio de análises termogravimétricas sob atmosfera inerte. Os resultados obtidos forneceram condições de definir parâmetros de processo para a realização de ensaios de reciclagem de fibras de carbono e indicativos da ocorrência de mecanismos reacionais do tipo difusão tridimensional e autocatálise. Foram realizadas laminações a vácuo nos materiais reciclados e ensaios de tração quantificaram suas tensões de ruptura. Caracterizações morfológicas e superficiais indicaram que as fibras recicladas produzidas tiveram sua matriz polimérica removida de forma significativa, mas com preservação das tramas do tecido, facilitando a aderência da resina para uma nova formação de compósito. Foi possível obter condições de reciclagem que permitem produzir fibras de carbono recicladas que podem ser testadas em aplicações similares ao de uma fibra de carbono comercial.

Palavras-chave: compósitos; fibras de carbono; degradação térmica; reciclagem.

ABSTRACT

Carbon fiber-reinforced composite materials from polymeric matrices have seen in recent years a significant increase in their demand and use in production processes, especially in the aerospace and automotive industries, as a substitute for metal structures. However, when composites reach their end-of-life (EoL) or present some failure during the manufacturing process, they are sent to landfills or incinerators as a destination, making it impossible to recover the carbon fiber. Recycling is one of the alternatives for waste management because it allows obtaining carbon fibers with low energy consumption and less environmental risk. Among the recycling methods, thermochemical degradation stands out because it makes it possible to recover carbon fibers with good mechanical properties, therefore reducing the amount of waste produced. This project aimed to develop a thermochemical recycling process of the composites discarded by EMBRAER to recover the carbon fiber, understand characteristics and mechanisms of reaction that occur during the thermal degradation of composite, and assess the influence of recycling process variables such as the temperature and the thermal bath on recycled carbon quality. The thermal degradation kinetics study of prepreg fibers (PIF) was realized by thermogravimetric analyzes under an inert atmosphere. The results allowed us to obtain parameters that can be used in tests of carbon fiber recycling and those parameters indicate that during thermal degradation two kinds of mechanism are more prominent being them the diffusion-type and autocatalysis-type. Vacuum laminations were performed on the recycled materials and tensile tests were made to quantify their tensile stresses. Morphological and surface characterizations indicated that the recycled carbon fibers had a significant removal of their polymeric matrix with preservation of the weave of the fabric facilitating the adhesion of the resin for a new composite formation. These results allow us to conclude that was possible to achieve recycling processes conditions that can be used to produce recycled carbon fiber to be used in similar applications of commercial carbon fiber.

Keywords: composites; carbon fibers; thermal degradation; recycling.

Lista de Figuras

Figura 3.1 - Tipos de compósitos baseados em seus reforços	29
Figura 3.2 - Exemplos de compósitos em função da geometria do reforço	29
Figura 3.3 – Esquema de um processo de laminação manual	31
Figura 3.4 - Esquema de um processo de laminação a vácuo	32
Figura 3.5 - Esquema de um processo de laminação por transferência de resina	32
Figura 3.6 - Estrutura do sistema de reciclagem para materiais compósitos.....	34
Figura 3.7 - Esquema gráfico de uma Análise Termogravimétrica.....	39
Figura 3.8 - Bolha de nucleação e crescimento de bolhas em função da energia livre	46
Figura 3.9 - Formatos geométricos para representação da contração geométrica. a) cilíndrica b) esférica.....	46
Figura 3.10 – Esquema de difusão unidimensional em um plano. A e B são reagentes, AB é a interface do produto, l é a espessura da interface e x é a distância média da interface Q para AB.....	47
Figura 3.11 - Diagrama esquemático para determinação do mecanismo cinético	49
Figura 3.12 - $f(\alpha)/f(0,5)$ em função de α para alguns mecanismos de reação	52
Figura 4.1 - Ilustração da determinação dos parâmetros térmicos das curvas TG e DTG.....	58
Figura 4.2 - Esquema da reciclagem termoquímica: forno mufla (à esquerda) e sistema de banho térmico com controle de temperatura da água (à direita)	61
Figura 4.3 - Suporte utilizado para as fibras <i>prepreg</i> submetidas ao processo de reciclagem termoquímica.....	62
Figura 4.4 - comparativo entre a amostra <i>prepreg</i> e a fibra de carbono recuperada após reciclagem termoquímica	63
Figura 4.5 - Principais materiais utilizados no processo de laminação à vácuo.....	64
4.6 - Laminação a vácuo das fibras de carbono recicladas.....	65
Figura 4.7 - Corpo de prova do compósito após laminação a vácuo, cura total da resina e corte da placa.....	66
Figura 4.8 - Máquina de tração universal utilizada nos ensaios de tração	67
Figura 4.9 - corpos de prova após ensaios de tração	67
Figura 5.1 - Análise termogravimétrica dos materiais compósito, fibra <i>prepreg</i> e resina, sob atmosfera inerte e a taxa de 10 K/min. (a) Curva TG; (b) Curva DTG.....	71

Figura 5.2 - Ajuste linear na faixa de degradação para determinação dos parâmetros cinéticos das amostras prepreg e compósito em condições não isotérmicas	74
Figura 5.3 - Análise termogravimétrica, sob atmosfera inerte, em condição isotérmica a 600 °C durante 120 minutos para os materiais compósito e resina e durante 90 minutos para o material prepreg	75
Figura 5.4 - Análise termogravimétrica do material prepreg, sob atmosfera inerte e a taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 50 $K \cdot min^{-1}$ - curva TG	76
Figura 5.5 - Análise termogravimétrica derivativa do material Prepreg, sob atmosfera inerte e a taxas de 5, 10, 20 e 50 $K \cdot min^{-1}$ curva DTG.....	78
Figura 5.6 - Conversão das curvas normalizadas na faixa de temperatura para aplicação dos métodos isoconversionais	79
Figura 5.7 - Figura de Friedman para as amostras de <i>prepreg</i> sob atmosfera inerte e em taxa de aquecimento de 5, 10, 20 e 50 $K \cdot min^{-1}$	80
Figura 5.8 - Retas isoconversionais obtidas pelo método de Friedman para as amostras de prepreg sob atmosfera inerte e em taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 50 $K \cdot min^{-1}$	80
Figura 5.9 - Retas isoconversionais obtidas pelo método FWO para as amostras de prepreg sob atmosfera inerte e em taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 50 $K \cdot min^{-1}$	81
Figura 5.10 - Retas isoconversionais obtidas pelo método KAS para as amostras de prepreg sob atmosfera inerte e em taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 50 $K \cdot min^{-1}$	81
Figura 5. 11 - Análises isoconversionais (a aplicação dos métodos Friedman, FWO, KAS e Vyazovkin) do processo de pirólise não isotérmica de amostras de prepreg para obtenção do comportamento da energia de ativação	84
Figura 5.12 - Análise combinada de curvas referentes a degradação não isotérmica da amostra prepreg em atmosfera inerte sob taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 50 $K \cdot min^{-1}$	85
Figura 5.13 - Comparação das funções $f(\alpha)$ (linhas sólidas) normalizadas a $\alpha=0,5$ correspondentes a alguns modelos cinéticos ideais com a equação reduzida de Séstak-Berggren (pontos) e os valores das constantes $n = 1$ e $m = -1$, para degradação não isotérmica da amostra <i>prepreg</i>	85
Figura 5.14 - Função $z(\alpha)$ para determinação do mecanismo de reação	88
Figura 5.15 - Função $y(\alpha)$ para determinação do mecanismo de reação	88
Figura 5.16 - Predição do modelo cinético D3 e dados experimentais referentes a conversão em função da temperatura para a amostra prepreg	90

Figura 5.17 - Predição do modelo cinético da reação competitiva I e dados experimentais referentes a fração mássica em função da temperatura para a amostra prepreg.....	92
Figura 5.18 - Análises preditivas de degradação isotérmica da amostra prepreg em intervalos de tempo de 60 minutos para temperaturas entre 250 °C e 430 °C.....	93
Figura 5.19 - Simulações de predição da degradação térmica da amostra prepreg em termos de conversão em função do tempo. Eixo de temperatura (linha pontilhada) e eixo de conversão (linha cheia).....	94
Figura 5.20 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para a resposta razão de voláteis.....	99
Figura 5.21 - Médias marginais com os limites de confiança da razão de voláteis em função do banho térmico e da temperatura de degradação.....	100
Figura 5. 22 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para a resposta razão de carbono fixo	102
Figura 5.23 - Médias marginais com os limites de confiança da razão de carbono fixo em função do banho térmico e da temperatura de degradação.....	103
Figura 5.24 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para a resposta Grau de Burn-Off .	105
Figura 5.25 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para a resposta Tensão	108
Figura 5.26 - Comparativo entre a qualidade da remanufatura em compósitos de FCR em níveis inferior e superior de temperatura	109
Figura 5.27 - Perfil de desejabilidade apresentada como superfície de contorno para a resposta Tensão.....	109
Figura 5.28 - Médias marginais da tensão em função das variáveis estudadas.....	110
Figura 5.29 - Predição média da tensão em função do banho térmico e da temperatura de degradação	111
Figura 5.30 - Comparação entre a angulação das tramas na fibra de carbono comercial (esquerda) e da fibra reciclada (direita).....	113
Figura 5.31 - Curvas de tensão-deformação obtidas nos ensaios de tração das amostras F650B0, F625B1, F700B0 e FNOVA.....	114
Figura 5. 32 - Esquema de curva tensão-deformação comparativa entre fibra frágil, matriz dúctil e compósito reforçado com fibras alinhadas e expostas a tensão uniaxial.....	115
Figura 5. 33 - Espectros de difração de raios X para a FPI e os reciclados F650B0 e F625B1	116
Figura 5. 34 - MEV das amostras prepreg (topo), F650B0 (esquerda) e F625B1 (direita) com magnitude de 50 x	117

Figura 5. 35 - MEV das amostras prepreg (topo), F650B0 (esquerda) e F625B1 (direita) com magnitude de 200 x	117
Figura 5.36 - Comparativo do MEV entre a amostra F650B0 (imagens à esquerda) e F625B1 (imagens à direita) nas magnitudes de 5000 x (topo), 10000 x (central) e 20000 x (fundo)..	118
Figura 5.37 - Espectroscopia de infravermelho na fibra prepreg (topo) e nos reciclados F650B0 e F625B1 (fundo)	121
Figura 5.38 - molécula de tetraglicidil metileno dianilina (TGMDA)	122

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Comparativo das características e tipos de materiais entre as resinas termorrígidas e termoplástica.....	25
Tabela 3.2 - Comparação entre os processos de reciclagem para compósitos	37
Tabela 3.3 - Mecanismos cinéticos como função da conversão e em sua forma integral	48
Tabela 3.4 - Sumário dos principais métodos cinéticos isoconversional e de ajuste linear	53
Tabela 4.1 - Matriz de planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central.....	62
Tabela 5.1 - Análise imediata da fibra prepreg recebida da EMBRAER.....	70
Tabela 5.2 - Parâmetros térmicos de degradação inicial e final, ponto de inflexão e massa residual dos materiais avaliados nos experimentos de TG	72
Tabela 5.3 - Parâmetros cinéticos da degradação térmica e coeficiente de correlação da prepreg e do compósito, sob atmosfera inerte a aquecimento de $10 K.min^{-1}$	73
Tabela 5.4 - Parâmetros cinéticos e coeficiente de correlação dos materiais <i>prepreg</i> e compósito, sob isoterma de 600 °C de 2 h	75
Tabela 5.5 - Parâmetros térmicos de degradação inicial e final, ponto de inflexão e massa residual da prepreg avaliados nos experimentos de TG	77
Tabela 5.6 - Parâmetros termoquímicos e valores de ajuste linear ou resíduos quadrados referentes aos métodos isoconversionais avaliados.....	82
Tabela 5.7 - Parâmetros cinéticos e de otimização da análise combinada para amostra prepreg	85
Tabela 5.8 - Valores de energia de ativação para a amostra prepreg pelo método CR.....	87
Tabela 5.9 - Valores de α_N^∞ e α_M^∞ para os dados experimentais de TG considerando cada taxa de aquecimento.....	89
Tabela 5.10 - Valores do fator pré-exponencial para cada taxa de aquecimento, considerando o modelo cinético D3 e $E_a = 150,03 kJ.mol^{-1}$	89
Tabela 5.11 - Parâmetros cinéticos de reações competitivas determinados para a prepreg	91
Tabela 5.12 - Condições de temperatura inicial (Ti), temperatura final (To), taxa de aquecimento (β) e tempo (min) das simulações de predição dinâmica da amostra prepreg	94
Tabela 5.13 - Fatores utilizados no planejamento experimental e seus respectivos níveis	96
Tabela 5.14 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 com cinco repetições para cada condição, com pontos centrais (C), para os experimentos de reciclagem termoquímica do compósito.....	96
Tabela 5.15 - Matriz de planejamento experimental e resposta razão de voláteis	98
Tabela 5.16 - Efeitos estimados para a resposta razão de voláteis	98

Tabela 5.17 - Análise de variância dos efeitos correspondentes à razão de voláteis	100
Tabela 5.18 - Matriz de planejamento experimental para a resposta razão de CF	101
Tabela 5.19 - Efeitos estimados para a resposta razão de CF	102
Tabela 5.20 - Análise de variância dos efeitos correspondentes à razão de CF	103
Tabela 5.21 - Matriz de planejamento experimental e resposta Grau de Burn-Off.....	104
Tabela 5.22 - Efeitos estimados para a resposta Grau de Burn-Off	105
Tabela 5.23 - Análise de variância dos efeitos correspondentes ao Grau de Burn-Off.....	107
Tabela 5.24 - Matriz de planejamento experimental e resposta Grau de Burn-Off.....	107
Tabela 5. 25 - Efeitos estimados para a resposta Tensão	108
Tabela 5.26 - Grau de Burn-Off e desvio médio para as duas melhores condições de reciclagem em relação a resposta Tensão e para a nova condição de 700 °C sem banho	112
Tabela 5.27 - Comparativo do ensaio de tração e módulo de elasticidade para as amostras F650B0, F625B1 e F700B0.....	112
Tabela 5.28 - Massa percentual dos elementos químicos presentes nas amostras FPI, F650B0 e F625B1	120
Tabela 5.29 - Relação entre os picos determinados e o grupo funcional característico ao número de onda.....	122

NOMENCLATURA

Letras Latinas

A	Fator pré-exponencial	min^{-1}
c, n, m	Constantes empíricas da Equação de Sesták-Bergreen	-
\bar{d}	Diâmetro médio do cristalito	nm
E_a	Energia de ativação	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
F	Teste de <i>Fischer</i>	-
k	Constante de velocidade de reação	min^{-1}
K	Constante associada a autocatálise	-
R	Constante universal dos gases ideais	$\text{m}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
t	Tempo	min
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$ ou K
x	Expoente da expressão de Arrhenius	-
y, z	Funções especiais da expressão de Málek	-

Letras Gregas

α	Grau de conversão da degradação térmica	-
β	Taxa de aquecimento	$\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$
ε	Erro residual	-
θ	Ângulo de difração	$^{\circ}$
π	Aproximação da integral da expressão de Arrhenius	-
σ	Comprimento de onda incidente	nm

Subscritos

A	Referente ao coeficiente angular
$Calc$	Referente ao valor obtido experimentalmente
Cat	Referente à reação de autocatálise
FPI	Referente à fibra pré-impregnada
FR	Referente à fibra de carbono recuperada
i	Referente ao instante inicial
j, k	Referente a diferentes taxas de aquecimento

<i>L</i>	Referente ao coeficiente linear
<i>máx</i>	Referente ao valor máximo
<i>m</i>	Graus de liberdade da regressão linear
<i>M</i>	Referente a função especial <i>y</i>
<i>n</i>	Graus de liberdade do erro residual
<i>N</i>	Referente a função especial <i>z</i>
<i>o</i>	Referente ao instante final
<i>P</i>	Referente ao ponto de inflexão
<i>r</i>	Relativo ao erro residual
<i>R</i>	Relativo à regressão linear
<i>t</i>	Referente a um instante qualquer
<i>Tab</i>	Referente ao valor tabelado

Sobrescritos

∞	Referente ao valor máximo
----------	---------------------------

Siglas

<i>ASTM</i>	American Society for Testing and Materials
<i>BO</i>	Grau de <i>Burn-Off</i>
<i>CF</i>	Teor de carbono fixo
<i>COMP</i>	Compósito curado e pintado
<i>FPI</i>	Fibra pré-impregnada (<i>prepreg</i>)
<i>FWHM</i>	Largura a meia altura do pico de difração
<i>mín</i>	Minimização da expressão
<i>MQ</i>	Média quadrática
<i>RES</i>	Resina epóxi
<i>Vol</i>	Teor de material volátil

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVOS.....	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1	Compósitos	23
3.1.1	Matrizes de compósitos	23
3.1.2	Reforços da matriz.....	25
3.1.3	Classificação de compósitos.....	28
3.2	Processos de fabricação de compósitos com matrizes poliméricas	30
3.2.1	Laminação por contato	30
3.2.2	Laminação a vácuo	31
3.2.3	Laminação por transferência de resina	32
3.3	Reciclagem de materiais compósitos	33
3.3.1	Reciclagem mecânica	35
3.3.2	Reciclagem química	35
3.3.3	Reciclagem térmica	36
3.3.4	Comparação entre os métodos de reciclagem de compósitos.....	37
3.4	Degradação térmica	38
3.4.1	Cinética de degradação térmica.....	40
3.4.2	Métodos isoconversionais	42
3.4.3	Mecanismos de reação.....	45
3.4.4	Métodos de ajuste linear	50
3.4.5	Estudo da cinética de degradação térmica em compósitos.....	53
4	MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1	Materiais	56
4.2	Procedimentos experimentais	56
4.2.1	Métodos termogravimétricos	56
4.2.2	Reciclagem termoquímica do compósito	60
4.2.3	Laminação a vácuo	63
4.2.4	Ensaio de tração	65
4.2.5	Caracterizações	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
5.1	Caracterização inicial.....	70
5.2	Cinética de degradação térmica	70

5.2.1	Cinética de degradação térmica dos diferentes materiais	70
5.2.2	Análise da cinética de degradação térmica da <i>prepreg</i>	76
5.2.3	Simulação de predição dinâmica da degradação térmica	93
5.3	Reciclagem termoquímica do compósito.....	95
5.3.1	Análise imediata	97
5.3.2	Grau de <i>Burn-Off</i>	104
5.3.3	Resistência à tração	107
5.3.4	Nova condição de reciclagem e resistência à tração de fibra de carbono comercial.....	111
5.4	Caracterizações comparativas entre as fibras de carbono recicladas e a fibra pré-impregnada.....	115
5.4.1	Difração de raios X.....	115
5.4.2	Análise morfológica - MEV	116
5.4.3	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia	120
5.4.4	Análise ATR-FT-IR.....	121
6	CONCLUSÕES.....	124
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	126
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

1 INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos de matriz polimérica e reforçados com materiais fibrosos apresentaram aumento significativo em processos produtivos no que se refere a sua demanda e utilização, especialmente nas indústrias aeronáutica e automobilística, atuando como um substituto às estruturas metálicas (JORGE, 2014). O aumento em sua produção e consumo global é devido às suas boas propriedades mecânicas, como menor peso em relação aos metais, alta durabilidade, elevada resistência e alta flexibilidade em seu formato (NAQVI et al., 2018).

A tecnologia das fibras de carbono, que ganhou destaque nos últimos anos, visa utilizar tais materiais como reforços à matriz polimérica de compósitos, em razão de possuírem alto desempenho, baixo custo e módulo de elasticidade apropriado para suas aplicações (MORGAN, 2005). Contudo, os resíduos da produção e as peças de compósitos reforçados com fibras de carbono em fim de vida útil (EoL – *end-of-life*), ou em não conformidade, não possuem uma destinação sustentável, sendo que normalmente estes materiais são enviados para aterros ou incineradores como destinação final (JOB, 2010).

Os processos de reciclagem e reutilização de fibras de materiais compósitos são campos ainda em desenvolvimento dentro das indústrias. Contudo, por se tratar de um material com alto valor de mercado, a fibra de carbono é um material que possui grande interesse em ser recuperado via reciclagem, e isso se torna viável desde que não haja grandes alterações em suas características mecânicas, como módulo de elasticidade e resistência a tração. Portanto, a reutilização da fibra de carbono reciclada se mostra viável por se tratar de um material nobre que pode ser obtido a um custo muito inferior ao da fibra original, viabilizando sua utilização em aplicações que não comportam o uso de fibra nova pelo seu alto custo (RIBEIRO et al., 2016).

A reciclagem é uma alternativa potencial no gerenciamento de resíduos, pois a partir dela é possível obter fibras de carbono com menor consumo de energia e promovendo redução em danos ambientais. No entanto, a reciclagem de materiais compósitos necessita de atenção integrada, pois os resíduos ou subprodutos do processo podem possuir características que os tornem prejudiciais à saúde e/ou ao meio ambiente. Portanto, a rota tecnológica para reciclagem de materiais compósitos deve prover um desenvolvimento sustentável (ASMATULU; TWOMEY; OVERCASH, 2014).

Entretanto, na literatura pesquisada observa-se a escassez de processos de reciclagem conduzidos em escala industrial que reutiliza a fibra de carbono como um produto de engenharia com alto valor agregado. Isto caracteriza a não obtenção de um processo que apresente

resultados satisfatórios, tanto do ponto de vista de qualidade dos produtos obtidos, quanto do custo de processamento e geração de resíduos. Portanto, a proposta desta pesquisa é a recuperação da fibra de carbono presente em materiais compósitos provenientes da indústria aeronáutica e sua posterior caracterização. Além da busca por uma rota de reciclagem da fibra de carbono, a fibra obtida foi caracterizada com o intuito de avaliar qualitativamente e quantitativamente suas propriedades mecânicas e morfológicas. Propostas de aplicações deste material em processos e/ou produtos foram consideradas e uma comparação entre o material reciclado e uma fibra de carbono comercial foi realizada.

Finalmente, este projeto visou desenvolver um trabalho integrado, aproveitar a experiência de pesquisadores de instituições de renome nacional e internacional, no sentido de colaborar com as pesquisas em desenvolvimento na Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP e no Laboratório de Materiais Carbonosos da UNIMEP.

2 OBJETIVOS

O presente projeto tem por objetivo geral desenvolver uma proposta de processo de reciclagem de compósitos reforçados com fibras de carbono por via termoquímica, bem como realizar caracterizações que permitam avaliar a qualidade da fibra de carbono reciclada.

Os objetivos específicos são:

- Avaliar a cinética de degradação térmica de material compósito polímero/fibra de carbono, por meio de estudos cinéticos, em balança termogravimétrica sob atmosfera inerte;
- Propor mecanismos de reação a partir da cinética de degradação térmica obtida para o compósito polímero/fibra de carbono, a fim de determinar condições para os fatores avaliados no planejamento experimental do processo de reciclagem;
- Investigar a influência do banho térmico e temperatura no processo de reciclagem termoquímica;
- Comparar, a partir de ensaios mecânicos, fibras de carbono tratadas nas melhores condições de reciclagem com uma fibra de carbono comercial, a fim de obter suas características mecânicas mais significativas;
- Caracterizar as fibras de carbono recuperadas do processo de degradação termoquímica e compará-las com o compósito antes do tratamento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 COMPÓSITOS

Compósitos são formados por misturas de dois ou mais materiais, sendo eles: polímeros, reforços fibrosos e, em alguns casos, agentes de enchimento e insertos metálicos. A grande vantagem é que essa mistura pode conferir propriedades físicas e químicas superiores se comparado com seus componentes independentes (NGO, 2020).

A essência do termo compósito faz parte do mundo natural, pois diversos compósitos considerados naturais são formados por uma mistura de componentes, como por exemplo a madeira, que consiste em fibras de celulose envolta por resina. Além disso, desde os primórdios da humanidade, tem-se buscado otimizar os materiais, selecionando-os e combinando-os de forma a extrair melhores propriedades e características entre eles. Entretanto, a evolução significativa de materiais compósitos se deu em tempos mais recentes, em que a Ciência dos Materiais deu suporte e ampliou suas aplicações em Engenharia.

Embora os compósitos sejam muitas vezes fabricados em combinação com outros materiais, todos possuem essencialmente uma matriz e reforços em comum. Apesar disso, outros materiais são necessários pois conferem melhores propriedades ao compósito, como em casos que há peças em que se utiliza núcleos de espuma para reduzir peso e custo; inserções de metal também são utilizadas para facilitar a fixação de outros componentes. No entanto, tais combinações dificultam o processo de reciclagem dos componentes do material compósito (BARBERO, 2018).

3.1.1 Matrizes de Compósitos

A princípio, pode se escolher qualquer material como matriz de um compósito. Entretanto, geralmente ele é de base cerâmica, metálica, de carbono ou polimérica, sendo essa última a mais presente em nível comercial. Os materiais comumente utilizados como matriz polimérica são as resinas termorrígidas e as resinas termoplásticas (LEVY NETO e PARDINI, 2016).

Resinas termorrígidas são polímeros que sofrem reação química ou cura e mudam da fase líquida – geralmente viscosa – para a fase sólida. Para tanto, é necessário a adição de um segundo material – agente de cura ou catalisador – ou a presença de calor para acelerar o início da reação química ou de cura. Nesta fase, as cadeias moleculares e uma rede de reticulação são

formadas, fazendo com que o material se solidifique num estado termorrígido, que é permanente e irreversível. As resinas termorrígidas mais empregadas são a poliéster e a epóxi (SEO; PARK, 2004).

Por outro lado, os termoplásticos são uma classe de resinas com elevada massa molecular, capazes de gerar longas cadeias lineares e, em casos particulares, podendo apresentar ramificações. A grande vantagem dessas resinas em relação às termorrígidas é que elas podem ser recicladas e, portanto, são capazes de serem fundidas em uma nova conformação desses componentes quando descartados. Além disso, esta possibilidade permite que se regenere uma região na qual houve trincas ou fissuras. Entretanto, os reforços utilizados são apenas particulados ou fibras de vidro, uma vez que não podem ser utilizados em aplicações estruturais, como na indústria aeroespacial (NGO, 2020; LEVY NETO e PARDINI, 2016).

De forma geral, a matriz de um compósito é importante para diversas funções que conferem desempenho ao material, como na adesão do reforço, formato do produto, distribuição de cargas, proteção do reforço contra danos químicos e mecânicos. Ademais, é o componente dominante em propriedades como resistência ao impacto, temperatura de serviço, comportamento viscoelástico e propriedades transversais (ALEKSENDRIC; CARLONE, 2015).

A Tabela 3.1 apresenta um comparativo das características e principais materiais utilizados entre as matrizes termorrígidas e termoplásticas.

Tabela 3.1 - Comparativo das características e tipos de materiais entre as resinas termorrígidas e termoplástica

Resina	Características	Principais materiais
Termorrígida	Cura por transformação química	
	Armazenamento com refrigeração	
	Processamento simples	Epóxi
	Perecível	Poliéster
	Baixas temperaturas de uso	Poliamida
	Resistente, rígida e frágil	Fenólica
	Altamente flexível	
	Excelente aparência estética	
Termoplástica	Não pode ser reciclado e remoldado após cura	
	Baixa densidade	
	Alta rigidez e dureza	
	Processamento complexo	
	Elevadas temperaturas de uso	
	Baixa tenacidade	Carbeto de silício
	Resistente a alto impacto	Óxido de alumínio
	Baixa tolerância a dano	Nitreto de silício
Acabamentos esteticamente superiores		
Fabricação ecologicamente correta		
Geralmente é mais caro do que termorrígido		
Pode ser reciclado e remoldado se aquecido		

Adaptado de: NGO, 2020)

3.1.2 Reforços da Matriz

Os reforços podem ser constituídos de fibras contínuas, fragmentadas ou em micro pedaços. Embora cada forma possua aplicações específicas, todas visam melhorias nas propriedades mecânicas do compósito. Dentre os tipos de reforços, os classificados como fibrosos geralmente são os mais empregados e entre eles estão as fibras de carbono e vidro, os quais são aplicados em diversas áreas, tais como aviação, medicina, construção, eletrônica, agricultura, recreação, automotiva, entre outras. Outros tipos de reforços que também podem ser utilizados são os particulados (compostos minerais), tecidos (aramida) e barramentos metálicos (ASMATULU; TWOMEY; OVERCASH, 2014).

3.1.2.1 Fibra de vidro

As fibras de vidro são uma das mais utilizadas como reforço, principalmente em razão de seu baixo custo. Também, possuem boa resistência a tração, baixa condutividade térmica, isolamento elétrico, incombustibilidade, inércia química quando associado com diferentes plásticos e possibilidade de reciclagem. A sílica é o componente predominante em todos os tipos de fibras de vidro. Elas se dividem em três grupos distintos, que são classificados em função das distintas composições químicas de três tipos de vidros (PEEBLES, 2000). São eles:

- VIDRO E (55,2% SiO_2 ; 14,8% Al_2O_3 ; 7,3% B_2O_3 ; 3,3% MgO ; 18,7% CaO);
- VIDRO C (65% SiO_2 ; 4% Al_2O_3 ; 5% B_2O_3 ; 3% MgO ; 14% CaO ; 8,8% Na_2O);
- VIDRO S (65% SiO_2 ; 35% Al_2O_3).

O processo de fabricação da fibra de vidro envolve três etapas: pelotização do vidro, aquecimento até a fusão e fiação. É importante que as características de superfície da fibra não possuam defeitos, pois, por mínimos que sejam, podem afetar de forma negativa sua resistência à tração. Além disso, para formação de compósitos são recomendados o uso de uma matriz de plástico (CALLISTER, 2009). Os filamentos obtidos após a fusão podem receber diferentes tipos de tratamento para um fim específico. A título de exemplo, se os filamentos forem trançados, a aplicação de um material lubrificante se faz necessária, auxiliando o processo de trama da fibra e sendo eliminado após a queima. Algumas fibras de vidros recebem um recobrimento de agentes ligantes que facilitam a adesão da matriz polimérica em etapa posterior (PEEBLES, 2000).

Uma de suas limitações é referente a sua elevada rigidez, não atendendo a algumas aplicações como membros estruturais em áreas aeronáuticas e de construção civil. Suas aplicações exigem temperaturas, em geral, inferiores a 200 °C; caso contrário, grande parte dos polímeros começam a se degradar. Caso seja utilizada a matriz de poliamida, a temperatura pode ser aumentada para 300 °C. Dentre as diversas aplicações utilizando fibras de vidro, estão: carcaças de transportes automotivos e marítimos, tubulações de plástico, recipientes de armazenamento e pisos industriais (CALLISTER, 2009).

3.1.2.2 Fibra de Aramida

O tecido de aramida é uma fibra orgânico-sintética formada por processos de fiação, a partir de um estoque de poliamida. Essas fibras possuem elevada resistência mecânica, módulo de elasticidade, compressibilidade e leveza. Além disso, tem tons amarelados e resistem tanto

a degradações térmicas quanto químicas, sofrendo degradação com a exposição direta à radiação ultravioleta (CALLISTER, 2009).

Os tecidos de aramida comerciais mais conhecidos são o Kevlar® e o Nomex®, patenteados pela empresa DuPont. Compósitos com reforços de aramida são produzidos a partir de matrizes termorrígidas, como a epóxi e o poliéster. Ele possui empregabilidade principal no setor de blindagem balística, em que se exige elevada quantidade de energia absorvida pelo compósito durante um disparo balístico. Além disso, é encontrada em artigos esportivos, pneus, carcaças de mísseis e vasos de pressão (CALLISTER, 2009; MONTEIRO et. al, 2016).

3.1.2.3 Fibra de Carbono

Fibra de carbono é, por definição, um material que contém pelo menos 90% de carbono em sua composição (BARBERO, 2018). É formada por um trançado de fios finos com diâmetro em faixas que variam desde 5 a 15 μm . Esses fios são produzidos por um processo de pirólise controlada de precursores orgânicos (HUANG, 2009).

A produção das primeiras fibras foi produzida e patenteada por Thomas Edison para uso em lâmpadas elétricas. No entanto, a produção em grande escala comercial das fibras de carbono teve início na década de 1960, com aplicações voltadas para o mercado aeroespacial, tendo em vista que esse mercado necessitava de insumos com elevado módulo de elasticidade e baixo peso. Em contraste, atualmente os Estados Unidos apresentam o consumo de 60% da produção mundial de fibras de carbono, enquanto o Japão é responsável por 50% da produção mundial (LEVY NETO e PARDINI, 2016).

Em aplicações da fibra de carbono em materiais compósitos, é utilizada uma terceira fase, além do reforço fibroso e da matriz, com propriedades e microestruturas distintas em relação ao cerne da matriz, e possui o efeito de adesão interfacial das fibras. Essa interface é conhecida como *sizing*. Ela é de extrema importância, e falhas na resistência mecânica pode resultar da má distribuição de tensão ou da falta desse recobrimento no reforço fibroso. A interface é produzida com a aplicação de uma fina camada do polímero, que tem o efeito de manter os fios coesos. Normalmente, possui concentrações inferiores a 1 % da massa total do compósito (NOHARA et al., 2007).

A fibra de carbono tem sido utilizada como reforço à matriz polimérica de materiais compósitos devido, principalmente, ao seu alto módulo de elasticidade e resistência a tração, sendo essas duas propriedades as mais importantes da fibra de carbono. Vale ressaltar que a elevada resistência desse tipo de fibra se dá em razão de seus filamentos serem de tamanhos

reduzidos, o que assegura redução em defeitos e menor área, aumentando sua capacidade de resistência (CONROY; HALLIWELL; REYNOLDS, 2005).

Uma das formas de classificar as fibras de carbono é baseado em seu módulo de elasticidade e resistência a tração. Outra maneira de classificá-las é baseado em sua temperatura de tratamento, sendo precursora da classificação baseada em elasticidade e resistência, uma vez que a temperatura influencia diretamente na qualidade final da fibra. O tratamento térmico das fibras do tipo 1 (alta elasticidade), 2 (alta resistência) e 3 (baixa elasticidade e baixa resistência) ocorrem, respectivamente, acima de 2000 °C, 1500 °C e 1000 °C (LEVY NETO; PARDINI, 2016).

A gama de aplicações da fibra de carbono como reforço em compósitos é bastante pronunciada, estando presente na fabricação de materiais esportivos, construção civil, produtos de pesca, indústria automotiva, fuselagem de aviões, próteses, equipamentos radiológicos, maquinaria têxtil, instrumentos musicais etc. As diversas aplicações são possíveis, também, devido às suas boas propriedades, como leveza, flexibilidade, resistência à fadiga e ao calor, isolante de radiações eletromagnéticas, baixa expansão térmica (SUDO; SHIMIZU, 1992; LUO, 2010; WAZIR; KAKAKHEL, 2009). Segundo a Zoltek, empresa que produz fibras de carbono, a demanda global para fibras de carbono irá de 46.000 toneladas em 2011 para 140.000 toneladas em 2020. No entanto, enquanto estes materiais fornecem diversas vantagens, seu aumento no volume de aplicações inevitavelmente acarreta um aumento de resíduos produzidos (ZOLTEK CORPORATION, 2018).

3.1.3 Classificação de compósitos

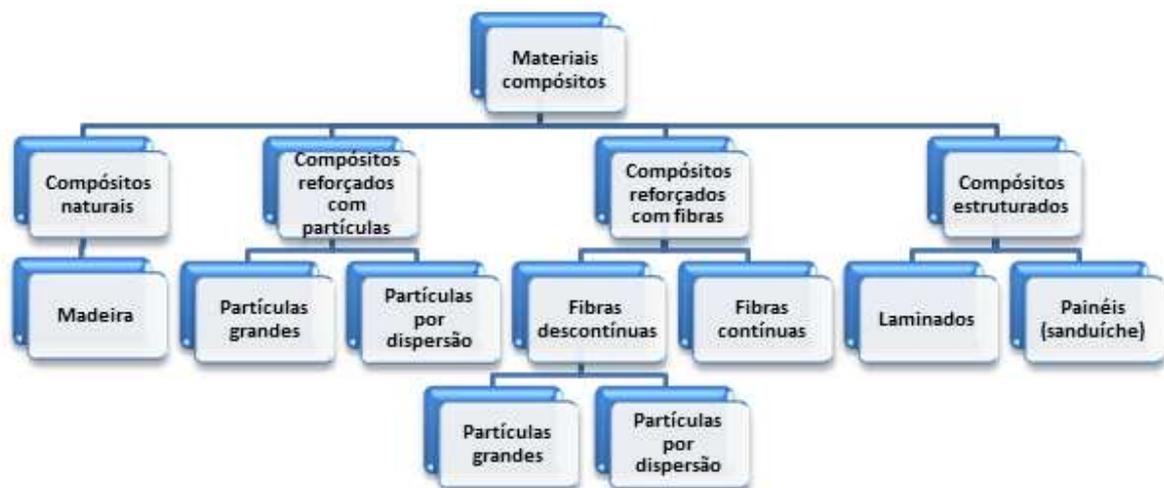
As classificações dos diferentes compósitos dependem dos tipos de matriz, reforços utilizados e de suas geometrias. Com relação aos tipos de reforços, pode haver compósitos particulados, compósitos reforçados com fibras, compósitos estruturais e compósitos naturais (YANG et al., 2011).

Os reforços particulados possuem formas e tamanhos variados e são distribuídos aleatoriamente, mas com dimensões aproximadamente iguais em todas as direções. Por essa razão, são denominados como quase-isotrópicos. Os compósitos reforçados com fibras, podem ser utilizadas fibras descontínuas, em que a distribuição pode ser aleatória (também consideradas quase-isotrópicas) ou unidirecional, ou fibras contínuas, com geometrias unidirecional, bidirecional ou multidirecional. A desvantagem em fibras descontínuas é que permitem aplicações que exigem baixas resistências mecânicas, enquanto as fibras contínuas

são utilizadas quando se requer alta resistência e rigidez (LEVY NETO; PARDINI, 2016). Por fim, os compósitos estruturais podem ser painel e laminado, sendo esse último geralmente de fibra de carbono, em que os filamentos são agrupados e a matriz permite a transmissão da carga, conferindo a conformabilidade da estrutura desejada.

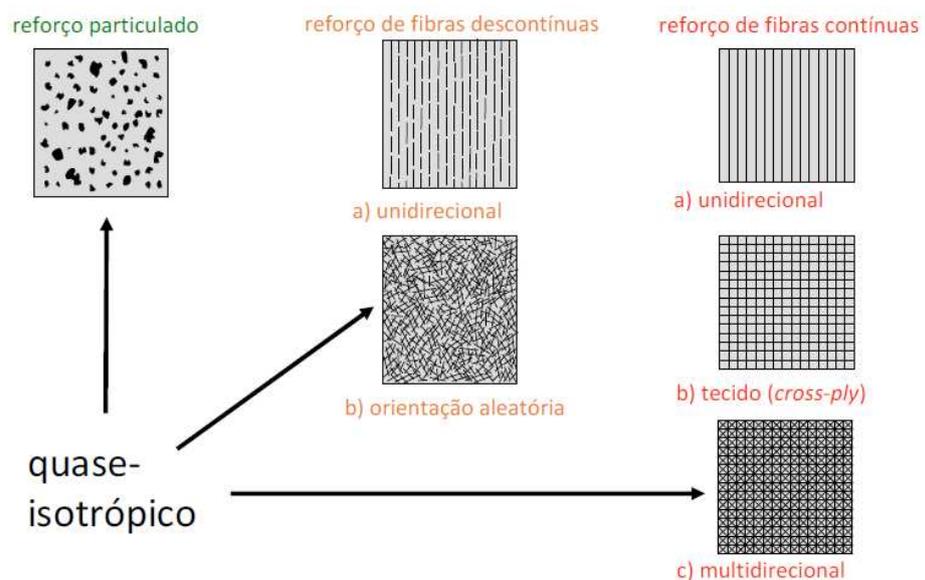
As figuras 3.1 e 3.2 apresentam resumidamente os diferentes tipos compósitos baseados em seus reforços e geometrias.

Figura 3.1 - Tipos de compósitos baseados em seus reforços



Adaptado de: CALLISTER; RETHWISCH, 2016

Figura 3.2 - Exemplos de compósitos em função da geometria do reforço



Extraído de: LEVY NETO; PARDINI, 2016

3.2 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS COM MATRIZES POLIMÉRICAS

O processo de manufatura de compósitos pode ser realizado a partir de diversos métodos, sendo mais empregado em matrizes poliméricas, tendo em vista que não exigem altas pressões de moldagem e ocorrem em temperaturas inferiores a 300 °C. Além disso, estima-se que cerca de 50 – 60% do custo total é destinado ao processo de fabricação do compósito. Portanto, essa é uma etapa que gera atenção significativa na comunidade científica e industrial (LEVY NETO, PARDINI, 2016).

Nos últimos 40 anos, diversos processos de manufatura de compósitos foram desenvolvidos, dentre eles a laminação por contato, laminação por compressão, laminação à vácuo, laminação rotacional, laminação por transferência de resina, pultrusão, entre outros. Como neste processo o material e a estrutura são formados simultaneamente, quaisquer defeitos induzidos influenciam na resistência e rigidez do produto. As características em comum nesses processos são a alocação dos reforços em um molde, a união da resina e fibras em temperatura e pressão específicas para curar a matriz, e a remoção do molde após processo de cura (GROH, 2021).

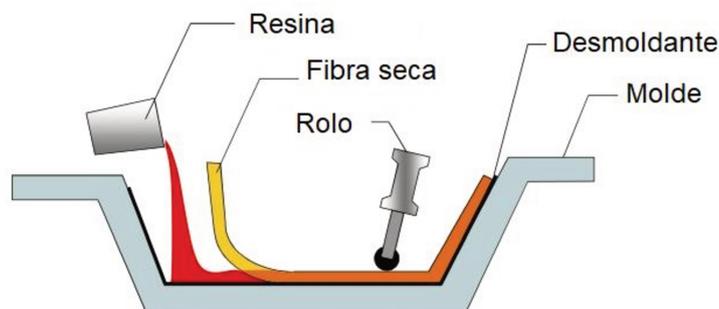
3.2.1 Laminação por contato

Essa é a laminação mais rudimentar, embora continue sendo a mais utilizada mundialmente. A resina é impregnada manualmente em um reforço, camada por camada, que é posicionado em um molde e ela é distribuída em toda a superfície do reforço com um rolo, sendo que o excesso da resina é removido com uma espátula. Isso ajuda a evitar a formação de bolhas de ar, que pode comprometer as características mecânicas do compósito formado. Após finalizar a etapa de banhar a resina na fibra, o sistema é envolvido por uma embalagem plástica, o ar interno é removido e o processo de cura do laminado ocorre sob pressão atmosférica (GROH, 2021; NGO, 2020).

Como esse processo acontece, geralmente, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, a qualidade é dependente exclusivamente da habilidade da força de trabalho. Em razão disso, a limitação da pressão externa faz com que não se tenha controle quanto a espessura dos laminados. Portanto, é difícil garantir laminados com alta qualidade, o que impede a aplicação de laminados manuais na indústria aeroespacial, por exemplo (NGO, 2020).

As matrizes mais comumente utilizadas em laminações manuais são as resinas termorrígidas, como resina epóxi e poliéster, enquanto os reforços são as fibras de carbono, vidro ou Kevlar (ZANATTA, 2021). A Figura 3.3 apresenta um esquema na laminação manual.

Figura 3.3 – Esquema de um processo de laminação manual



Extraído de: (GROH, 2021)

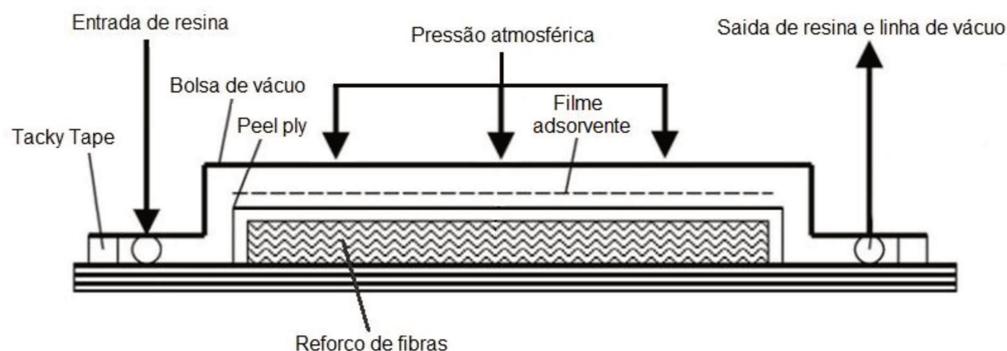
3.2.2 Laminação a vácuo

Com o aumento da demanda em produção de compósitos, a indústria e a comunidade científica passaram a utilizar processos de manufaturas alternativos, como forma de substituir a laminação manual (NGO, 2020). Um deles é a laminação a vácuo, que é um aprimoramento da laminação manual. A etapa de impregnação da resina é a mesma, entretanto, a peça a ser produzida é selada no molde em uma bolsa plástica, onde são conectados tubos, mangueiras e válvulas, além da bomba de vácuo.

Quando a bomba é acionada, o ar é removido do interior gerando uma pressão interna inferior a pressão atmosférica normal, o que auxilia na compactação da peça e minimiza a formação das bolhas de ar. Ademais, filmes absorventes são utilizados na remoção do excesso de resina durante a penetração da resina entre as camadas da fibra. Por fim, a cura da resina para formação do compósito pode ser finalizada em estufa. Combinando este processo com uma cura em autoclave, é possível obter compósitos com elevada qualidade.

Vale destacar que outra forma de remover as bolhas da matriz é adicionar a mistura resina/agente de cura em um sistema de vácuo antes de sua impregnação na fibra. Essa etapa tem como objetivo remover as bolhas de ar e aumentar o contato entre a resina e o agente de cura, acelerando o processo de catálise, tendo em vista que a reação entre resinas termorrígidas e o agente de cura são exotérmicas (FARIA, 2021). A Figura 3.4 apresenta um esquema da laminação à vácuo.

Figura 3.4 - Esquema de um processo de laminação a vácuo



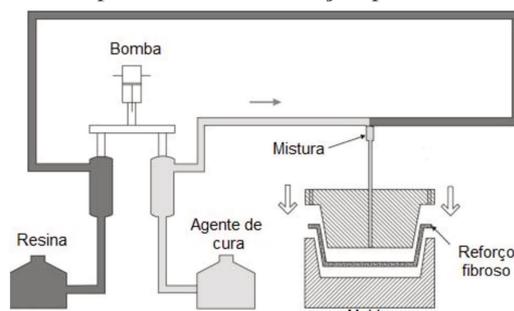
Extraído de: NGO, 2020

3.2.3 Laminação por transferência de resina

Na laminação por transferência de resina (LTR), o reforço seco é colocado no molde aquecido, com controle de temperatura, e esse é fechado. Posteriormente, a resina e o agente de cura são medidos e misturados e, em seguida, a mistura é bombeada para o molde sob baixa ou média pressão, percorrendo caminhos predefinidos pela superfície do reforço. Geralmente, são utilizadas resinas de baixa viscosidade, a fim de garantir sua permeação através das camadas das fibras rapidamente, antes da formação do gel ou do processo de cura finalizar. Esse tipo de processo é aplicado em peças de compósitos espessas (FARIA, 2021; NGO, 2020).

Há também a laminação por transferência de resina assistida à vácuo (LTRAV), que difere da técnica anterior essencialmente por não precisar bombear a resina ou manter o molde aquecido ou em alta pressão. Neste caso, a pressão negativa auxilia a permeação da mistura resina/agente de cura entre a superfície do reforço e suas diversas camadas. Esta técnica requer ferramentas de baixo custo e torna possível a produção de peças complexas e de maneira econômica (GROH, 2021). A figuras 3.5 apresenta um esquema da laminação por LTR.

Figura 3.5 - Esquema de um processo de laminação por transferência de resina



Extraído de: NGO, 2020

3.3 RECICLAGEM DE MATERIAIS COMPÓSITOS

A política de gerenciamento de resíduos da União Europeia (UE) propôs a redução de impactos causados pelos resíduos no meio ambiente e promoção do uso de resíduos como recurso. Desta forma, o descarte se torna o último recurso de tratamento, sendo prioritárias a prevenção, reutilização e reciclagem, bem como outras formas de recuperação (WITIK et al., 2013).

Os tratamentos de resíduos mais convencionais aplicados, como a disposição dos resíduos compósitos em aterros e incineradores, estão sendo restringidos sob várias medidas legislativas (WITIK et al., 2013). Portanto, há um aumento expressivo em pesquisas que visam reciclar e reutilizar componentes presentes em compósitos. No entanto, até o momento não foi possível transformar a reciclagem de materiais compósitos em escala industrial (DENG et al., 2020; TURNER; PICKERING; WARRIOR, 2011).

Segundo Witik et al. (2013), a dificuldade na reciclagem é devida aos seguintes fatores:

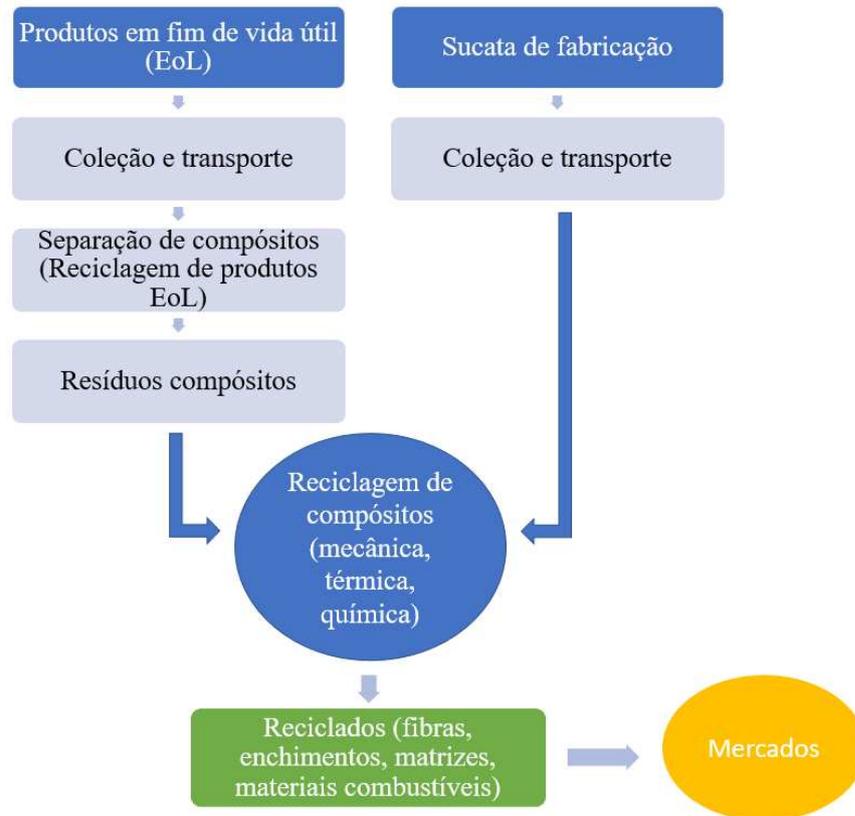
- os compósitos podem apresentar polímeros termorrígidos reticulados em suas matrizes, os quais não podem ser remodelados e/ou reciclados;
- raramente os compósitos consistem apenas de reforço e matriz em sua constituição, o que promove variabilidade entre os resíduos e dificulta a generalização nos processos avaliados;
- a identificação de diferentes composições é desafiadora.

De maneira geral, todo processo de reciclagem envolvendo materiais de engenharia é constituído por uma série de operações interdependentes e que são imprescindíveis para que o processo seja completado (YANG et al., 2012). A Figura 3.6 ilustra tal cadeia de operações.

Existem predominantemente duas formas distintas de recuperar as fibras de materiais compósitos, sendo elas: reciclagem térmica e/ou química. Adicionalmente, há a reciclagem mecânica, na qual a fibra não é recuperada em si (SCHINNER; BRANDT; RICHTER, 1996).

Em processos de recuperação de fibras, geralmente são empregados processos térmicos e/ou químicos agressivos a fim de destruir a matriz. No fim do processo, as fibras são coletadas e a matriz pode ser recuperada em termos energéticos liberados durante o processo. Em razão da alta estabilidade térmica e química das fibras de carbono, os compósitos reforçados com estas fibras se mostram adequados para processos de recuperação de fibras, pois não apresentam

Figura 3.6 - Estrutura do sistema de reciclagem para materiais compósitos



Adaptado de: YANG et al., 2012

degradações significativas em termos de suas propriedades mecânicas (PIMENTA; PINHO, 2010).

Em certos casos, é possível obter fibras recuperadas com superfícies limpas e propriedades mecânicas comparáveis com fibras virgens de mesma classe. Entretanto, alguns defeitos de superfície, como matriz residual, ou degradação mecânica, ocorrem dependendo da condição de reciclagem (SCHINNER; BRANDT; RICHTER, 1996).

Após recuperação, o desenvolvimento de novas formas de aplicação para a fibra reciclada é também um desafio, pois poucos trabalhos no mundo têm sido realizados sobre o tema. Ao obter-se uma fibra recuperada com boas qualidades mecânicas, as aplicações podem tomar as mais variadas formas possíveis, como peças para a própria indústria que produziu os resíduos, como é o caso da indústria aeronáutica, que poderia utilizar as fibras recicladas para produzir peças de menor responsabilidade mecânica nas aeronaves ou ferramentais para a montagem das aeronaves (PIMENTA; PINHO, 2010).

Nas indústrias automobilísticas, as fibras recicladas podem ser utilizadas como peças de acabamento para reduzir peso e melhorar a absorção de impactos. Também são úteis como

estruturas para reduzir peso dos automóveis e promover redução no consumo de combustível (BACKWELL, 2018). Ainda como aplicação em materiais compósitos, as fibras de carbono recicladas podem ser utilizadas na produção de próteses para atletas e deficientes físicos, materiais esportivos, instrumentos musicais e na área biológica, como próteses para partes de animais que são fraturadas, sem as quais eles morreriam. (PIMENTA; PINHO, 2010).

3.3.1 Reciclagem mecânica

A reciclagem mecânica não tem por finalidade a recuperação do reforço fibroso. Ela consiste na trituração do compósito em diferentes tamanhos de partículas de blocos, na qual são obtidas fibras curtas, que podem ser reutilizadas como carga ou material de reforço em novos compósitos. Como resultado, a moagem gera uma parte em pó, rica em resina, e outra parte fibrosa, rica em fibras. Esse tipo de reciclagem é utilizado quando o reforço não apresenta elevado valor econômico, como no caso de fibras de vidro.

Geralmente, esse processo apresenta vantagens ambientais e econômicas quando comparado com os demais processos de reciclagem. Entretanto, há restrições para os tipos de reuso, tendo em vista que os produtos da trituração só podem ser incorporados em outros componentes como enchimentos ou reforços, não sendo possível a remanufatura do compósito, devido a perda considerável em seu desempenho mecânico (CASTRO et al., 2013). Outra aplicação presente para esse tipo de reciclagem é na indústria de construção, como enchimentos para madeiras artificiais e asfalto, ou como fontes minerais para cimento (PIMENTA; PINHO, 2010).

3.3.2 Reciclagem química

Na degradação química do polímero, são utilizados processos de solvólise, como por exemplo a hidrólise, em que a matriz é decomposta em seus monômeros originais, sendo possível obter uma matéria prima em potencial. Além disso, ácidos são utilizados, como o ácido nítrico, que é capaz de atuar como meio reativo em resinas epóxi de bisfenol-F e, também, recuperar a fibra de carbono limpa (PIÑERO-HERNANZ et al., 2008). Geralmente, a reciclagem química ocorre sob baixas temperaturas (< 350 °C) (SCHINNER; BRANDT; RICHTER, 1996).

Outro método de degradação química que vem sendo estudado com especial atenção é a partir de fluidos supercríticos, em especial a água supercrítica. Um fluido supercrítico é uma substância que se encontra em condições de temperatura e pressão acima de seu ponto crítico.

Esse método utiliza meios reacionais de baixo custo, não tóxicos, recicláveis e com potencial de recuperar fibras longas em excelentes condições, que podem ser reutilizadas em aplicações de alto nível. As características que conferem vantagem a água supercrítica frente a outros solventes orgânicos voláteis perigosos são: baixa viscosidade, elevadas difusividades mássica e térmica, além de considerável poder de solvatação (PIÑERO-HERNANZ et al., 2008; ALVES, 2015).

As fibras recicladas podem ser facilmente separadas da mistura solvente/matriz e lavadas, caso necessário, para obter fibras limpas. Como inconveniente, quando ácidos são utilizados, o resíduo do processo – mistura de ácido e polímero – possui difícil destinação (VERMA; BALASUBRAMANIAM; GUPTA, 2018).

3.3.3 Reciclagem térmica

A degradação térmica do compósito por pirólise é um processo de reciclagem gerado pela exposição do material a altas temperaturas, o que acaba por pirolisar a matriz polimérica, liberando compostos voláteis. Além disso, assim como na degradação química, após recuperação são obtidas fibras limpas com comprimentos longos e danos ambientais reduzidos quando comparado com os métodos usuais de tratamento. Devido à composição do polímero possuir predominantemente hidrocarbonetos, tais gases possuem elevado poder calorífico e podem ser reaproveitados para fornecimento de energia para o processo. Contudo, o processo de pirólise também pode gerar resíduos poluentes, pois o processo de degradação térmica dos polímeros (em geral resinas fenólicas) pode liberar moléculas que são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente (SCHINNER; BRANDT; RICHTER, 1996).

A oxidação por meio de um leito fluidizado é outro processo térmico de reciclagem, que consiste em queimar a matriz em uma atmosfera quente e rica em oxigênio. Durante a reciclagem, o compósito é reduzido a tamanhos de 25 mm de largura e é alimentado em um leito de sílica com malha metálica. Posteriormente, ar quente atravessa o leito e degrada a matriz, transportando os gases voláteis e os filamentos de fibra para dentro dessa corrente de ar e segregando-os dos componentes metálicos pesados. Por fim, a fibra é separada por um ciclone e a matriz é oxidada em um pós-combustor, em que a energia recuperada serve para alimentar o processo, promovendo uma integração energética (PIMENTA; PINHO, 2010).

Sabe-se que tanto a recuperação de fibras por via química, quanto por decomposição térmica, pode produzir compostos nocivos ao meio ambiente; faz-se necessário a utilização de processos de reciclagem que tratem não somente da recuperação do reforço fibroso, mas

também das emissões provenientes dos processos de reciclagem (SCHINNER; BRANDT; RICHTER, 1996).

3.3.4 Comparação entre os métodos de reciclagem de compósitos

A Tabela 3.2 apresenta as vantagens e desvantagens de cada processo de reciclagem em compósitos.

Tabela 3.2 - Comparação entre os processos de reciclagem para compósitos

Processo	Vantagens	Desvantagens
Reciclagem Mecânica	Recuperação da fibra e da resina	Degradação das propriedades mecânicas
	Não utiliza ou produz materiais tóxicos	Arquitetura da fibra desestruturada, grosseira e inconsistente
Reciclagem Química	Alto potencial de recuperação de material pela resina	Possibilidades de remanufatura são limitadas
	Alta retenção das propriedades mecânicas e do comprimento da fibra	Possível impacto ambiental visto que solventes tóxicos são utilizados
	Não utiliza solventes químicos	Baixa possibilidade de produção em escala
Pirólise	Possibilidade de recuperar matéria-prima química da resina	Baixa tolerância à contaminação
	Grande retenção das propriedades mecânicas	É comum a redução da adesão a resinas poliméricas
Leito Fluidizado	Processo bem estabelecido e documentado	Produção de gases tóxicos
	Não possui presença de carbonização sobre a fibra	Sensibilidade do reciclado aos parâmetros do processo
	Alta tolerância à contaminação	Possibilidade de deposição de carbonização sobre a fibra
		Impossibilidade de recuperação de material pela resina
		Arquitetura da fibra desestruturada ("fofa")
		Degradação do comprimento da fibra
		Degradação da resistência entre 25% e 50%

Extraído de: PIMENTA; PINHO, 2010

Na tentativa de recuperar as fibras de carbono de materiais compósitos, estudos de reciclagem química foram realizados (CHEN; WANG; NI, 2019; GASTELU et al., 2018;

NAQVI et al., 2018). Estes estudos apresentam resultados indicando que tal método é mais caro quando comparado à reciclagem térmica, produz grandes quantidades de resíduos líquidos e gasosos, possui difícil separação entre o reagente químico e a fibra de carbono recuperada, além da mistura entre ácido e polímero se tornar um resíduo do processo, o qual é de difícil destinação.

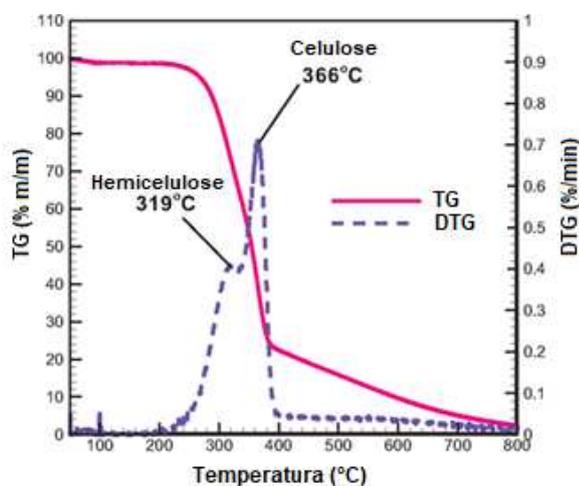
Por outro lado, o processo de pirólise possui a grande vantagem de ser possível preservar cerca de 90% das propriedades mecânicas na fibra recuperada quando comparado com a fibra original. Contudo, o processo de pirólise também pode gerar resíduos poluentes, pois o processo de degradação térmica dos polímeros (em geral resinas fenólicas) pode gerar moléculas que são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. Portanto, é importante avaliar os resíduos gerados durante a degradação térmica, com a finalidade de desenvolver um processo ambientalmente saudável, buscando alternativas de reaproveitamento para todos os produtos gerados (CHEN; WANG; NI, 2019; NAHIL; WILLIAMS, 2011; NAQVI et al., 2018).

3.4 DEGRADAÇÃO TÉRMICA

Define-se análise térmica a técnica que tem como finalidade estudar a alteração de alguma propriedade física de um material em função da temperatura (IONASHIRO, 1980). As principais técnicas utilizadas são: análise termogravimétrica (TG), termogravimetria derivativa (DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termodilatometria (SILVA; PAOLA; MATOS, 2007).

A TG é analisada a partir de um sistema computacional que possui uma balança térmica de elevada sensibilidade, que permite registrar as flutuações instantâneas na massa enquanto o material é submetido a variações de temperatura controladas. Há também um controlador de taxa de aquecimento, que permite a escolha da taxa desejada, até mesmo se for do interesse realizar análises isotérmicas em algum momento experimental (STODGHILL, 2017). Além disso, os sistemas TG apresentam fluxo de gases controlados que circulam no interior do sistema. Estes gases podem ser inertes, tais como N_2 e Ar, ou oxidantes, como CO_2 , ar sintético e vapor d'água, que podem reagir com o material degradado e formar compostos intermediários (BRAUN et al., 2006). Por fim, o comportamento da degradação térmica do material pode ser expresso em forma gráfica, conforme apresentado na Figura 3.7, que relacionada a Massa \times Temperatura ou Porcentagem de Massa \times Temperatura, sempre possuindo como base a massa inicial do material.

Figura 3.7 - Esquema gráfico de uma Análise Termogravimétrica



Extraído de: LIN; CHEN, 2017

A termogravimetria derivativa é obtida a partir da manipulação matemática da TG, tendo como finalidade registrar a derivada da massa em função do tempo. Isso permite visualizar os picos de temperatura na qual há eventos térmicos significativos, como em eventos de pirólise do material, evento este onde há degradação do material com liberação de gases voláteis para a atmosfera. Para aprofundar na análise destes eventos térmicos, os gases liberados podem ser analisados com objetivo de averiguar quais tipos de ligações estão sendo rompidas durante o aquecimento. Estas análises podem ser realizadas acoplando os analisadores termogravimétricos com analisadores de gases, como por exemplo Espectrômetro Infravermelho com Transformada de Fourier (TG-FTIR) e Espectrômetro de Massa (TRANCHARD et al., 2017).

A TG permite ainda obter parâmetros cinéticos que preveem o comportamento das curvas experimentais sob diferentes condições de aquecimento. Entre os parâmetros que podem ser obtidos estão: fator pré-exponencial, energia de ativação, constante de velocidade e ordem de reação (MARTÍN, 2018).

A degradação térmica de compósitos é uma técnica comumente aplicada em diversos processos industriais, com destaque nas indústrias aeronáutica e automobilística, e visa compreender mecanismos de reação, características da decomposição térmica, além dos produtos envolvidos durante o processo de pirólise (ZHANG et al., 2018).

Compósitos reforçados com fibra de carbono possuem potencial de aplicações que envolvem altas temperaturas, como impulsores, turbinas e tanques combustíveis. A partir desse conhecimento, é útil desenvolver um modelo quantitativo para testar a cinética de degradação térmica (HALBIG e CAWLEY, 2000). Segundo Rodrigues et al. (2014), outra característica

importante das análises de degradação térmica, como já mencionado, é a capacidade de avaliar a possibilidade de recuperação da fibra de carbono em resíduos de materiais compósitos, por meio de processos de pirólise, um dos focos do presente trabalho.

3.4.1 Cinética de degradação térmica

O principal objetivo ao estudar a cinética de reações no estado sólido é a determinação dos parâmetros termoquímicos, como energia de ativação e fator pré-exponencial, e do mecanismo de reação. A taxa de reação no estado sólido, da qual os modelos são derivados, é apresentada na Equação 3.1.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad 3.1$$

Em que:

$k(T)$ = constante de velocidade reação (min^{-1});

$f(\alpha)$ = função do mecanismo de reação (g/g).

A taxa constante de reação dependente da temperatura, $k(T)$, podem ser definidas por meio de equações do tipo Arrhenius, definida pela Equação 3.2.

$$k(T) = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad 3.2$$

Em que:

A = fator pré-exponencial (min^{-1});

E_a = energia de ativação ($J. \text{mol}^{-1}$);

R = constante dos gases ideais ($J. \text{mol}^{-1}. K^{-1}$);

T = temperatura (K).

Desta forma, a expressão resultante, substituindo-se a Equação 3.2 na Equação 3.1, é apresentada na Equação 3.3.

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}f(\alpha) \quad 3.3$$

No caso de medidas gravimétricas, α , grandeza que determina o grau de conversão da degradação do material de interesse, é definido pela Equação 3.4.

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_o} \quad 3.4$$

Em que:

m_i = percentual de massa inicial (%);

m_t = percentual de massa em um instante t (%);

m_o = percentual de massa final (%).

Quando medidas termogravimétricas da degradação de um material são utilizadas, há duas formas distintas de obtenção dos parâmetros cinéticos, sendo eles: degradação isotérmica e degradação não isotérmica. Para a degradação isotérmica, a Equação 3.3 é aplicada de forma satisfatória, apenas substitui-se a expressão de Arrhenius pela constante de velocidade de reação (k). No entanto, em casos de degradação não isotérmica, é mais usual a descrição da reação em termos da temperatura ao invés do tempo. Em razão disso, introduz-se o recíproco da taxa de aquecimento, conforme apresentado na Equação 3.5.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1} \quad 3.5$$

Em que:

$\frac{d\alpha}{dT}$ = é a taxa de reação não isotérmica;

$\frac{dT}{dt}$ = é a taxa de aquecimento, definida pela letra grega β .

Desta forma, substituindo a Equação 3.5 na Equação 3.3, a equação diferencial da taxa de reação para a degradação não isotérmica é apresentada na Equação 3.6 (KHAWAM; FLANAGAN, 2006).

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad 3.6$$

Diversos métodos analíticos foram propostos para determinar os parâmetros cinéticos de reações discretas em estado sólido, enquanto procedimentos de processos mais complexos são encontrados em menor número. Um dos mais comumente utilizados é o *Model-Free Analysis* (Análise de modelo livre), cuja hipótese é que em uma dada extensão de conversão, a taxa de reação é função apenas da temperatura, independente da taxa de aquecimento (β) e da pressão, essa última geralmente sendo desprezada na maioria dos métodos cinéticos utilizados

em análise térmica (YAN et al., 2012). De fato, esta consideração das análises livres de modelo pode ser facilmente validada a partir do rearranjo da Equação 3.6, a qual resulta na Equação 3.7.

$$\left[\frac{d \ln(d\alpha/dT)}{dT^{-1}} \right]_{\alpha} = -\frac{E_a}{R} \quad 3.7$$

As análises de modelo livres também são conhecidas como métodos isoconversionais e tem como princípio a realização de uma série de experimentos em distintas taxas de aquecimento. É possível descrever a cinética da reação a partir de uma série de equações cinéticas de etapa única, em que cada uma está associada a uma conversão na região de temperatura relacionada a esta conversão. Portanto, processos complexos podem ser detectados monitorando a variação da energia de ativação (E_a) com o aumento da conversão (α) (MOHORIC; KRAJNC; IEBENIK, 2009).

Outra forma de obtenção dos parâmetros cinéticos é a partir do ajuste linear dos dados experimentais levando em consideração os mecanismos de reação, $f(\alpha)$. Neste caso, os fenômenos envolvidos durante a reação são avaliados simultaneamente aos parâmetros cinéticos. Contudo, a hipótese da extensão de conversão dependente unicamente da temperatura não é levada em consideração nesse caso.

Resumidamente, os principais métodos utilizados para determinação dos parâmetros cinéticos são: método isoconversional diferencial (Friedman), métodos isoconversionais integrais (Flynn-Wall-Ozawa; Kissinger Akahira e Sunrose), método isoconversional não linear (modificação de Vyazovkin) e métodos de ajuste linear (Coats-Redfern; cinética combinada).

3.4.2 Métodos isoconversionais

Friedman (1964) introduziu o método isoconversional diferencial na análise cinética aplicando-se logaritmo na Equação 3.6, resultando na Equação 3.8.

$$\ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad 3.8$$

O autor assumiu a hipótese isoconversional e, a partir de quatro taxas de aquecimentos distintas, plotou dados de $\ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right)$ versus $1/T$ e obteve por meio métodos de minimização dos resíduos quadráticos retas para cada conversão adotada, nas quais foi possível obter os

coeficientes linear e angular, que correspondem respectivamente a $\ln[Af(\alpha)]$ e $-\frac{E_a}{RT}$. Pode-se notar que como o método utiliza a derivada numérica, na medida em que aumenta o passo ($\Delta\alpha$), o desvio em relação grau de conversão de reação instantânea aumenta significativamente. Segundo Friedman (1964) e Jankovic (2014), os valores de $\Delta\alpha$ recomendados devem estar entre os limites $0,01 \leq \Delta\alpha \leq 0,025$.

A vantagem do método de Friedman é a simplicidade de sua expressão e a fácil aplicabilidade para estimativa do comportamento da energia de ativação ao longo do grau de conversão da reação em estado sólido. Entretanto, sua limitação é que derivadas numéricas podem levar a erros sistemáticos e a uma possível discordância frente a outros métodos, como as integrais numéricas.

Distintamente do método diferencial, os métodos isoconversionais integrais utilizam a Equação 3.9 e empregam aproximações na integral do lado direito da equação, tendo em vista que não há solução analítica.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-(x)} dT \quad 3.9$$

Em que:

$g(\alpha)$ - função integral da conversão;

$$x = \frac{E_a}{RT}$$

Ozawa (1965) e, de modo independente, Flynn e Wall (1966) utilizaram a aproximação da integral proposta por Doyle (1961) e expressaram a taxa de reação em termos da taxa de aquecimento em função da temperatura e da função integral da conversão, $g(\alpha)$. Da mesma forma que a função do mecanismo de reação, a função integral foi assumida constante para mesma extensão de conversão. Por fim, a Equação 3.10 apresenta o método Flynn-Wall-Ozawa (FWO) em sua forma linearizada. Assim, para α sendo constante, o gráfico de $\ln \beta$ versus $1/T$, obtido a partir de dados experimentais de curvas TG sob diversas taxas de aquecimento, permite obter retas nas quais a inclinação pode ser utilizada para determinação da energia de ativação ao longo da conversão da reação.

$$\ln \beta = \ln \left(\frac{A E_a}{R g(\alpha)} \right) - 5,331 - 1,052 \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

A vantagem do método FWO é a menor propagação de erros quando comparado ao método de Friedman, por ser obtido por meio de uma integral numérica. No entanto, é recomendado empregar tal método para valores de $x = E_a/RT \geq 20$, pois em valores menores a aproximação diverge do valor real e erros sistemáticos mostram-se significativos, o que conduz a limitação de tal método (OZAWA, 1992).

Kissinger (1965) estabeleceu um método para determinar a energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial ao considerar que no ponto de máxima conversão, ou seja, no ponto de inflexão da curva TG (T_p), a derivada da taxa de reação (Equação 3.3) deve ser nula. A expressão obtida é apresentada na Equação 3.11.

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \left(\frac{A R}{E_a} \right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad 3.11$$

Akahira (1971) desenvolveu o método que ficou conhecido como Kissinger-Akahira-Sunrose (KAS), em razão de generalizar o conceito de Kissinger (1965) no método isoconversional, o que resultou na Equação 3.12.

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left(\frac{A E_a}{R g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad 3.12$$

O método KAS tende a concordar com o método FWO na maioria dos casos e tem a vantagem de ser utilizado de maneira prática para determinação da energia de ativação aparente (Equação 3.10), que costuma ser utilizada na escolha do mecanismo de reação que melhor se ajusta aos dados experimentais.

Por fim, Vyazovkin (1997) propôs um procedimento não linear rigoroso e avançado que é utilizado para calcular o valor de E_a com menores erros envolvidos no cálculo. Esse procedimento requer implementação de integrações em pequenos intervalos de conversão, $\Delta\alpha \approx 0,01$, em que a E_a é assumida constante. Os erros sistemáticos que são as principais limitações dos métodos anteriores apresentados são minimizados pelo método de Vyazovkin, que utiliza o conjunto de equações apresentados nas Equações 3.13 e 3.14.

$$J[E_a, T(t_\alpha)] = \int_{t_\alpha - \Delta\alpha}^{t_\alpha} \exp\left(-\frac{E_a}{RT(t_\alpha)}\right) dt \quad 3.13$$

$$\sum_{k=1}^n \left\{ \sum_{j \neq k}^n \left[\frac{J[E_{a,\alpha}, T_k(t_\alpha)]}{J[E_{a,\alpha}, T_j(t_\alpha)]} - n(n-1) \right] \right\} = \text{mín} \quad 3.14$$

Em que:

J = integral de temperatura;

j e k = diferentes taxas de aquecimento;

n = número total de taxas de aquecimento.

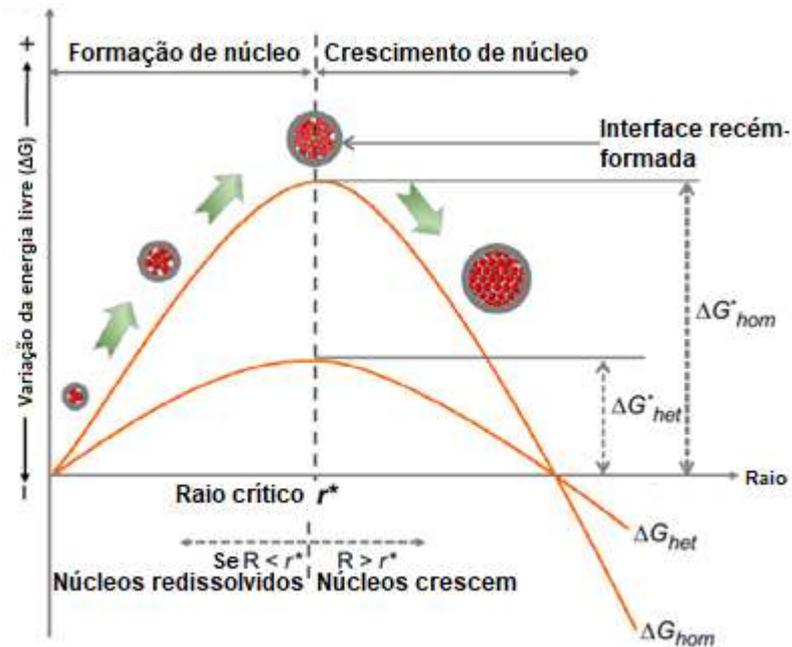
Geralmente o método de Vyazovkin mostra-se mais preciso do que os demais, apesar de exigir cálculos relativamente complicados. Felizmente, o uso correto de algoritmos e a ferramenta computacional adequada resolve o conjunto de equações e permite validar a eficácia dos demais métodos abordados.

3.4.3 Mecanismos de reação

Diversos mecanismos de reação são propostos para descrever o progresso da reação ao longo do tempo. Portanto, torna-se necessário conhecer o fenômeno determinante durante a degradação, ou seja, a etapa limitante da reação. Os principais modelos em processos de degradação térmica são: nucleação, contração geométrica, difusão e ordem de reação (HALIKIA; NEOU-SYNGOUNA; KOLITSA, 1998). Vale ressaltar que outros mecanismos complementares podem ser testados para ajuste, como por exemplo a autocatálise e cisão aleatória de cadeia polimérica (PEREJÓN et al., 2011).

Na nucleação, os sólidos possuem pontos com densidades energéticas flutuantes em que há minimização da energia de ativação. Nestes pontos, há formação aleatória de uma nova fase termodinâmica distinta, que possui a capacidade de crescer irreversivelmente em um núcleo de tamanho maior no interior do seio da fase estável que o gerou, produzindo desta forma um estado metaestável. A força motriz da nucleação é a diferença de energia entre dois sistemas (OKOLIEOCHA et al., 2015). A Figura 3.8 apresenta o mecanismo de formação e crescimento da bolha de nucleação e o crescimento em função da energia livre.

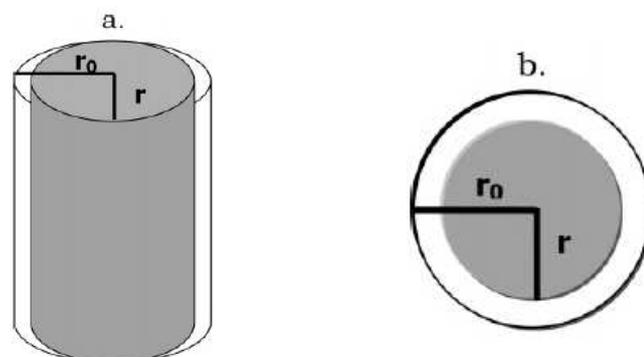
Figura 3.8 - Bolha de nucleação e crescimento de bolhas em função da energia livre



Adaptado de: OKOLIEOCHA et al., 2015

O mecanismo reacional de contração geométrica leva em consideração que a nucleação ocorre rapidamente. Portanto, neste caso a taxa de degradação é controlada pelo progresso da interface de reação em direção ao centro do sólido. O modelo matemático depende da forma do material, além do tipo de contração que ocorre, podendo ser: I) superficial, quando ocorre a contração da área; II) volumétrica, havendo a contração do volume do sólido em questão (KHAWAM; FLANAGAN, 2006). A Figura 3.9 apresenta de forma esquemática a contração volumétrica e superficial.

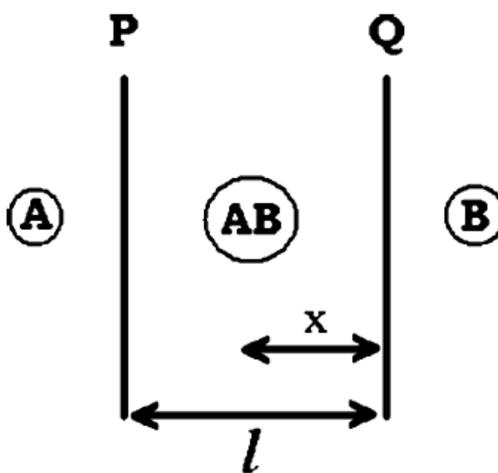
Figura 3.9 - Formatos geométricos para representação da contração geométrica. a) cilíndrica b) esférica



Extraído de: KHAWAM e FLANAGAN, 2006

O modelo de difusão tem como etapa limitante da degradação térmica a movimentação das moléculas através de redes cristalinas. Neste caso, a taxa de reação é controlada pela transferência de massa, com exceção de casos em que as reações são reversíveis ou quando há uma elevada liberação de gases pelo sólido ou consumo de calor. A Figura 3.10 apresenta esquematicamente os fenômenos de difusão.

Figura 3.10 – Esquema de difusão unidimensional em um plano. A e B são reagentes, AB é a interface do produto, l é a espessura da interface e x é a distância média da interface Q para AB.



Extraído de: KHAWAM e FLANAGAN, 2006

Há, também, modelos de ordem de reação que possuem formas semelhantes às utilizadas em reações homogêneas. A taxa de reação é proporcional a massa do material ou ao seu grau de conversão e , também há uma ordem de reação envolvida (integral ou fracionária). A desvantagem desses modelos é que muitas análises cinéticas acabam gerando um modelo baseado em ordens de reação sem significado físico (KHAWAM; FLANAGAN, 2006).

Na Tabela 3.3 são apresentadas as principais funções para determinação dos mecanismos de reação.

Após determinação do perfil de energia de ativação em função do grau de conversão da reação nos métodos isoconversionais, deve-se buscar o mecanismo de reação que melhor se ajusta aos dados experimentais. Para tanto, Málek (1992) desenvolveu um procedimento a fim de determinar o modelo cinético em condições não isotérmicas, o qual exige a avaliação de duas funções especiais, $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$, apresentadas nas Equações 3.15 e 3.16.

Tabela 3.3 - Mecanismos cinéticos como função da conversão e em sua forma integral

Mecanismo cinético e símbolo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
contração de área – R2	$(1 - \alpha)^{1/2}$	$2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$
contração de volume – R3	$(1 - \alpha)^{2/3}$	$3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$
nucleação aleatória e crescimento instantâneo de núcleo ($n \neq 1$) – An	$(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/n}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/n}$
difusão 2D – D2	$\frac{1}{-\ln(1 - \alpha)}$	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$
difusão 3D (eq. de Jander) – D3	$\frac{3(1 - \alpha)^{2/3}}{2[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
difusão 3D (eq. de Ginstling-Brounshtein) – D4	$\frac{3[(1 - \alpha)^{1/3} - 1]}{2}$	$\left(1 - \frac{2\alpha}{3}\right) - (1 - \alpha)^{2/3}$
reação de ordem n ($n \neq 1$) – Rn	$(1 - \alpha)^n$	$n[1 - (1 - \alpha)^{1/n}]$
Cisão aleatória de cadeia polimérica – L2	$2(\alpha^{1/2} - \alpha)$	$-2 \ln(\alpha^{1/2} - 1)$
Autocatálise - Cn	$(1 - \alpha)^n(1 + K_a\alpha)$	-

Adaptado de: PEREJÓN et al., 2011

$$y(\alpha) = \beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) e^x = Af(\alpha) \quad 3.15$$

$$z(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) [\pi(\alpha)T] = f(\alpha)g(\alpha) \quad 3.16$$

Em que:

 $\pi(\alpha)$ é aproximação da integral da temperatura.

Há diversas expressões para $\pi(\alpha)$, conforme discutido no tópico anterior. Dentre elas, sabe-se que a expressão racional de Senun e Yang (1977) provê resultados com elevada precisão e está apresentada na Equação 3.17. Simulações numéricas mostraram que o termo em colchetes na Equação 3.16 é proporcional ao quadrado da temperatura absoluta (MONTSERRAT; MÁLEK; COLOMER, 1997). Portanto, a expressão $z(\alpha)$ final é obtida na Equação 3.18.

$$\pi(\alpha) = \frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad 3.17$$

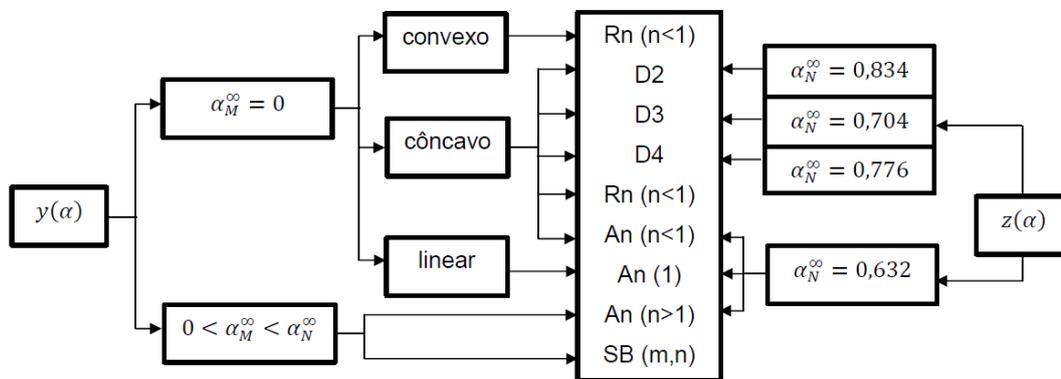
Em que:

$$x = \frac{Ea}{RT}$$

$$z(\alpha) \cong \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) T^2 \quad 3.18$$

A funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ são normalizadas no intervalo [0,1] e deve-se determinar os valores de α_N^∞ e α_M^∞ , que são, respectivamente, os graus de conversão quando as funções $z(\alpha)$ e $y(\alpha)$ são iguais a unidade. Posteriormente, deve-se seguir o diagrama apresentado na Figura 3.11 para determinação do melhor modelo. De maneira geral, a função $z(\alpha)$ depende do valor α_N^∞ , enquanto a função $y(\alpha)$ depende tanto do valor de α_M^∞ quanto do formato da curva, caso seu valor seja igual a zero.

Figura 3.11 - Diagrama esquemático para determinação do mecanismo cinético



Adaptado de: MÁLEK, 1992

Ao ter conhecimento do mecanismo cinético adequado, $f(\alpha)$, pode-se determinar o fator pré-exponencial ao derivar a Equação 3.6 em busca da condição de máximo da curva TG e assumir a aproximação de Senun e Yang para integral da temperatura da Equação 3.9. Após rearranjo, obtém-se a Equação 3.19.

$$A = - \frac{\beta x_{m\acute{a}x} e^{x_{m\acute{a}x}}}{T f'(\alpha_{m\acute{a}x})} \quad 3.19$$

Em que:

$$x_{m\acute{a}x} = \frac{Ea}{RT_{m\acute{a}x}}$$

$$f'(\alpha_{m\acute{a}x}) = \frac{df(\alpha_{m\acute{a}x})}{d\alpha}$$

Segundo Tranchard et al. (2017), compósitos reforçados com fibras de carbono possuem reações em múltiplos passos, o que exige a utilização de um *software* para determinar quais tipos e combinações de reações são ajustadas com maior precisão quando comparado aos dados experimentais. Moukhina (2012) desenvolveu uma maneira de prever qual tipo de reação é mais adequado a partir da observação do comportamento das curvas TG e DTG sob diferentes taxas de aquecimento. Os principais tipos de reação são: independentes, consecutivas e competitivas. O autor recomenda utilizar o *software NETZSCH Thermokinetics 3.1* para determinar quais tipos de reação melhor explicam o comportamento da taxa de reação, curva TG ou DTG.

3.4.4 Métodos de ajuste linear

Métodos de ajuste linear determinam o melhor mecanismo de reação e, simultaneamente, os parâmetros cinéticos, enquanto os métodos isoconversionais só determinam estes últimos, sendo necessária uma etapa adicional para encontrar o mecanismo que melhor descreve os dados cinéticos.

Coats e Redfern (1964) adotaram a função integral de conversão apresentada na Equação 10 e obtiveram, baseados no trabalho de funções especiais de Rainville por Sylvester, Pagano e Hall (1960), tendo como aproximação da integral no lado direito da Equação 3.10 $g(\alpha) = \exp(-x)/x^2$, a qual é válida para $20 \leq x \leq 50$ (JANKOVIC, 2014). Diferentemente dos métodos FWO e KAS, a equação de Coats-Redfern (Equação 3.20) exige que a linearização utilize a função integral da conversão, ou seja, é necessário assumir um mecanismo de reação e aquele que melhor se ajustar aos dados experimentais é o adequado para descrever a cinética de degradação térmica. Para tanto, plota-se um gráfico de $\ln [g(\alpha)/T^2]$ versus $1/T$ em busca do coeficiente de correlação mais próximo da unidade.

Contudo, a desvantagem desse método é que nem sempre a melhor correlação indica o mecanismo mais adequado, em razão da energia de ativação divergir em alguns casos quando

comparados aos métodos isoconversionais. Para evitar esse equívoco, aconselha-se aplicar pelo menos um dos métodos de análises livres para comparar ao valor de energia de ativação obtido por meio do método de Coats-Redfern (ZHANG et al., 2018). Além disso, outra limitação do método CR é não levar em conta variações da energia de ativação ao longo do grau de conversão da reação, sendo obtida uma energia de ativação aparente.

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left(\frac{A R}{\beta E a} \right) - \frac{E a}{RT} \quad 3.20$$

Outro modelo de ajuste linear é a cinética combinada, apresentado por Pérez-Maqueda, Criado e Málek (2003), que utiliza a expressão linearizada no formato da Equação 3.21. Além disso, os autores reconheceram que as expressões de $f(\alpha)$ propostas na literatura são modelos físicos idealizados e, apesar de descreverem muitos sistemas reais, não são adequados para todos os processos de reações sólidas. Tendo em vista essa consideração, os autores propuseram uma modificação na equação de Sestak-Berggren, obtendo-se o mecanismo de reação conforme apresenta a Equação 3.22 (SÁNCHEZ-JIMÉNEZ et al., 2009).

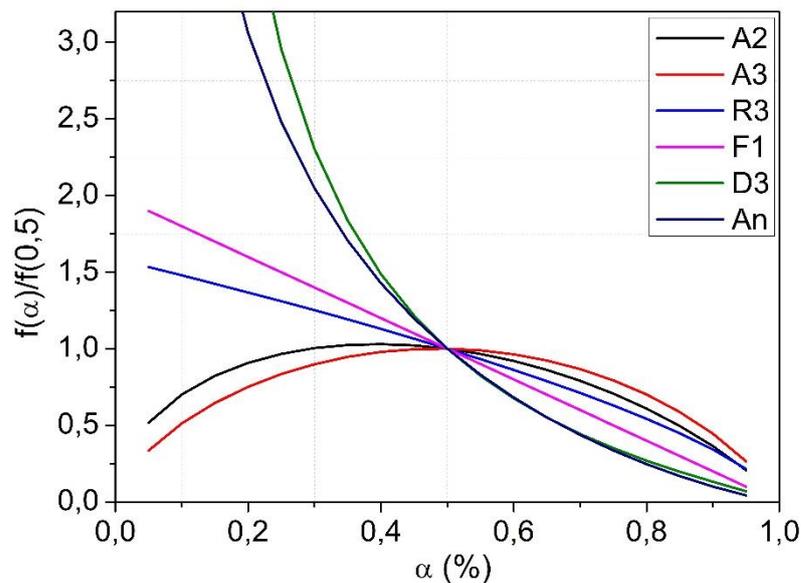
$$\ln \left(\frac{\beta d\alpha/dT}{f(\alpha)} \right) = \ln A - \frac{E a}{RT} \quad 3.21$$

$$f(\alpha) = c(1 - \alpha)^n \alpha^m \quad 3.22$$

Em que:

c , n e m = constantes empíricas.

É importante notar que a Equação 3.22 é destituída de sentido físico. No entanto, apesar de ser empírica, a função pode corresponder a qualquer uma das funções apresentadas na Tabela 3.3. Em razão disso, após determinação das constantes c , n e m , utiliza-se o gráfico de $f(\alpha)/f(0,5)$ versus α juntamente com a equação de Sestak-Berggren modificada para determinar o modelo físico mais próximo do obtido por meio da cinética combinada (SANCHEZ-JIMÉNEZ et al., 2009). A Figura 3.12 apresenta o formato da curva de algumas expressões $f(\alpha)/f(0,5)$ em função do grau de conversão da reação, retiradas da Tabela 3.3.

Figura 3.12 - $f(\alpha)/f(0,5)$ em função de α para alguns mecanismos de reação

Adaptado de: SANCHEZ-JIMÉNEZ et al., 2009

A cinética combinada tem a vantagem de levar em conta a otimização da correlação linear de Pearson a partir de um conjunto de dados experimentais, podendo ser isotérmicos ou não isotérmicos sob várias taxas de aquecimento. Entretanto, assim como no método de Coats-Redfern, é assumida energia de ativação constante independentemente da condição de degradação ou do grau de conversão da reação, o que limita o método a ser utilizado apenas na obtenção da energia de ativação aparente e na escolha do melhor mecanismo de reação.

Resumidamente, as equações dos métodos Friedman, FWO, KAS, Vyazovkin, Coats-Redfern e cinética combinada estão apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Sumário dos principais métodos cinéticos isoconversional e de ajuste linear

Método	Equação
Friedman (Isoconversional – derivação numérica)	$\ln\left(\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha_i} = \ln\left(A_i \cdot f(\alpha_{i,j})\right) - \frac{Ea_i}{R} \cdot \frac{1}{T_{i,j}}$
Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (Isoconversional – integração numérica)	$\ln \beta = \ln\left(\frac{A \cdot Ea}{R \cdot g(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052 \cdot \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T}$
Kissinger Akahira e Sunrose (KAS) (Isoconversional – integração numérica)	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot Ea}{R \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T}$
Vyazovkin (Isoconversional – integração rigorosa não linear)	$J[E_{a,\alpha}, T(t_\alpha)] = \int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_\alpha} \exp\left(-\frac{E_{a,\alpha}}{RT(t_\alpha)}\right) dt$ $\sum_{k=1}^n \sum_{j \neq k}^n \frac{J[E_{a,\alpha}, T_k(t_\alpha)]}{J[E_{a,\alpha}, T_j(t_\alpha)]} - n(n-1) = \text{mín}$
Coats-Redfern (CR) (Modelo de ajuste linear)	$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{\beta \cdot E}\right) - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T}$
Cinética combinada – Eq. de Sestak-Berggren modificada (Modelo de ajuste linear)	$\ln\left(\frac{d\alpha/dT}{(1-\alpha)^n \cdot \alpha^m}\right) = \ln(c \cdot A) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$

3.4.5 Estudo da cinética de degradação térmica em compósitos

Tranchard et al. (2017) realizou medidas de decomposição térmica em amostras de laminados de resina epóxi reforçados com fibras de carbono (compósito T700/M21), sob atmosferas de N₂ e ar, em taxa de aquecimento de 20 K.min⁻¹, atingindo 1500 °C. Nas condições inertes, o autor discutiu que somente a resina foi degradada, assumindo que não houve interação entre a resina e as fibras de carbono. Por outro lado, sob atmosfera oxidante, ele notou a presença de três passos de degradação, atribuindo-os ao resíduo carbonáceo (1° pico), termo-oxidação do resíduo carbonáceo transiente intermediário (2° pico) e termo-oxidação da fibra T700 (3° pico). O autor elucidou seus argumentos com trabalhos consolidados em sua área de pesquisa, dando embasamento e confirmando estudos prévios no assunto, como no exemplo de um autor citado que demonstra que a decomposição de resina sob atmosfera de

ar modifica a decomposição de poliestersulfona (PES) quando mistura-se fibra de carbono com epóxi.

O autor também avaliou os gases liberados durante a degradação a partir do acoplamento do TG com o equipamento de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (TG-FTIR), sob atmosfera inerte e taxa de aquecimento de $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Os principais produtos liberados foram H_2O , produtos de degradação da poliamida 6 (PA6), fenol, CH_4 , COS e CO. Foram detectados picos de gases liberados em $350 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e em torno de $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, o que reforça sua discussão sobre a presença de 3 passos de degradação, muito embora esses não tenham sido detectados nas análises de TG sob atmosfera inerte.

Por último, na análise da cinética, o autor se baseou no método de Friedman, a partir do qual foi notado que as reações múltiplas são competitivas, sendo a do passo 1 de ordem $n = 1,11$ ($E_{a_1} = 58,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) e a do passo 2, uma auto catalítica ($E_{a_1} = 146,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), com $n = 2,08$, em que esta última foi sustentada na discussão a partir dos gases liberados no método TG-FTIR, que contribuem como catalisadores.

O autor finalizou o trabalho concluindo que um modelo abrangente foi obtido pelas análises avaliadas e discutidas. Os resultados atendem o objetivo do autor, tendo em vista que de fato foi possível avaliar e propor mecanismo de degradação e modelo cinético do compósito T700/M20 de maneira bem detalhada, embora não tenha apresentado a acurácia do modelo. Além disso, foi apresentado um olhar crítico do próprio autor, citando alguns trabalhos para reforçar seus argumentos e outros para apresentar falhas que ele buscou reparar em sua pesquisa.

Zhang et al. (2018) estudaram a degradação térmica de compósitos epóxi de fibra de carbono de tanque de hidrogênio. Eles observaram que a pirólise ocorreu entre a faixa de $277 \text{ }^\circ\text{C}$ e $477 \text{ }^\circ\text{C}$ e o resíduo final médio, em porcentagem mássica, foi de 72,42%, não havendo variação significativa para diferentes taxas de aquecimento.

Os autores utilizaram os métodos FWO e KAS para obtenção dos perfis de energia de ativação e fator pré-exponencial em função da taxa de conversão. Foi encontrado valores para energia de ativação entre $206,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $412,98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, os quais aumentaram, para valores de conversão entre 0,1 e 0,75. Além disso, ambos métodos possuíam valores próximos para a energia de ativação aparente. Os autores afirmaram, baseado em outro trabalho, que reações de múltiplos passos devem ser responsáveis pela pirólise do compósito.

Em relação a estimativa do mecanismo de reação, os autores utilizaram o método de Coats-Redfern para determinar a energia de ativação de diversos mecanismos cinéticos, tais

como modelos de geometria de contração e de difusão. Em seguida, o melhor modelo foi comparado com a energia de ativação aparente obtida pelos métodos isoconversionais e o mecanismo com valores comparáveis de energia de ativação foi um modelo de reação de quarta ordem (R4) e assumido como responsável pela pirólise do material. Também apresentaram o efeito de compensação cinética (KCE) e descobriram que com o aumento da energia de ativação provoca diminuição na taxa de reação em qualquer temperatura, sendo compensado no fator pré-exponencial.

Além disso, os autores realizaram a análise de TG-FTIR para obter informações referentes a absorção dos gases liberados. Os principais gases envolvidos foram: grupos C=O, como ácido anidrido, cetona ou acetona, que devem ser produzidos por divisão e recombinação do grupo epóxi e bisfenol A, os quais fazem parte da composição do compósito; grupos fenol e álcoois, gerados em razão da decomposição do grupo bisfenol A; gás carbônico (CO₂), produzido a partir do grupo carboxila e de fraturas nas ligações de C-C e C-O; água (H₂O), produzido pela quebra de diversos grupos contendo oxigênio, tais como grupos epóxi e bisfenol A; ε-caprolactama, que vem do craqueamento de grupos como epóxi e bisfenol A, novamente. Também foi notado pelos autores que os perfis dos gases liberados eram independentes da taxa de aquecimento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

A matéria prima empregada para os estudos de degradação térmica foi fornecida pela EMBRAER S/A na forma de peças inservíveis de compósitos de fibra de carbono. Devido ao fato de terem atingido o fim de vida útil ou não apresentarem conformidade adequada, não podem ser utilizadas na construção de peças aeronáuticas ou reutilizadas, tendo em vista as regulações da indústria. Os materiais utilizados foram: resina (RES), fibra pré-impregnada (FPI), material inservível devido a alguma falha no processo de fabricação da indústria aeronáutica, e o compósito curado e pintado (COMP), que atingiu o fim de vida útil (EoL).

Na etapa de reciclagem termoquímica foram utilizados forno mufla, sistema de água com controle de temperatura para o banho térmico e suporte de aço para inserção do material a ser tratado.

Na etapa de laminação a vácuo, os materiais empregados foram tecidos de fibras de carbono recicladas e virgem (amostra comercial); sistema de vácuo: bomba de vácuo (marca *Edwards*, modelo E2M18), mangueiras, vacuômetro, registros e reservatório de vácuo; sistema de pré-degaseificação de resina; *Peel ply*; filme absorvente; fita dupla face para selagem; resina epóxi e agente de cura, marca *Redelease*; saco de vácuo; molde de vidro e cera desmoldante.

4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.2.1 Métodos termogravimétricos

Foram realizadas diversas análises termogravimétricas, com a finalidade de se obter o comportamento da perda de massa das amostras em função da temperatura e da taxa de aquecimento. Foi utilizado um analisador termogravimétrico marca NETZSCH[®], modelo TG 209, com controlador TASC 414/3 para realização das análises térmicas nas amostras. O equipamento foi instalado no Laboratório de Materiais Carbonosos da Universidade Metodista de Piracicaba, local onde as análises foram realizadas.

Fora cortadas as amostras de RES e FPI em formatos quadrados, com tamanhos de partículas em torno de 2 mm, com o intuito de reduzir os efeitos das resistências térmica e difusiva. No caso da amostra COMP, que foi fornecida em forma de peças, foram serradas em regiões aleatórias e o pó foi coletado. Além disso, foi avaliado o comportamento das amostras em condição de atmosfera inerte, em função da temperatura e taxa de aquecimento. Para cada

amostra, o experimento foi executado em triplicata a fim de garantir curvas sem variações significativas.

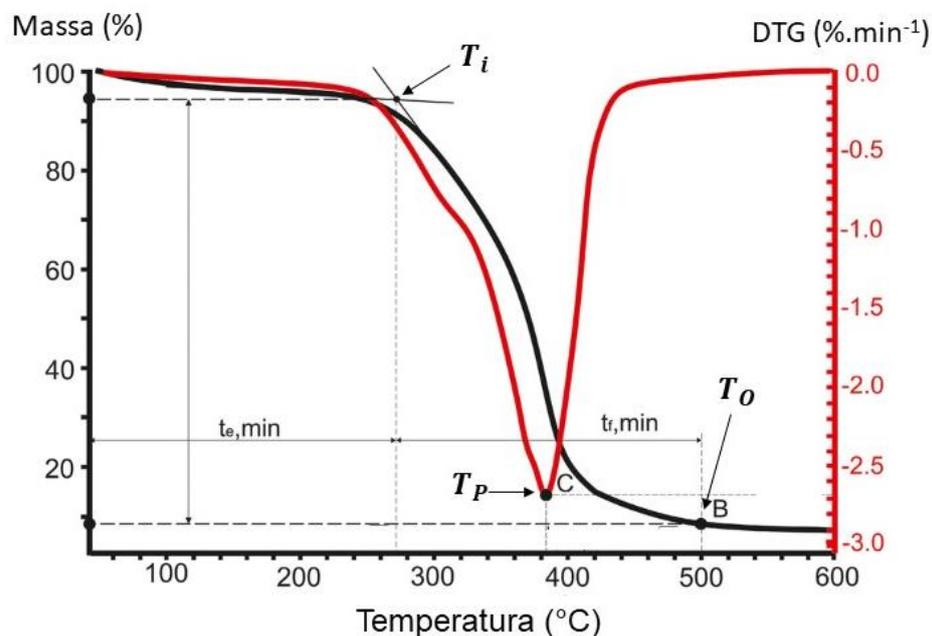
Foram utilizadas em torno de 18 mg de amostra para cada análise, em todas as condições experimentais. Vale ressaltar que a massa inicial foi previamente alterada e não se observou variações no comportamento das curvas, portanto a escolha da massa inicial foi baseada no volume ocupado pela amostra no cadinho, sendo em torno de 3/4 de seu volume total. Em todas as análises foi utilizado gás Argônio para arraste dos gases produzidos pela degradação de modo a garantir integridade física do equipamento e reduzir possíveis reações entre a fase gasosa produzida e a fase sólida.

As análises de TG foram realizadas em três etapas. A primeira consistiu na avaliação térmica do comportamento dos materiais até a temperatura de 900 °C com vazão de gás inerte de 25 ml.min⁻¹ (recomendada pelo fabricante do equipamento), e a taxa de aquecimento de 10 K.min⁻¹. Na segunda etapa, o comportamento de degradação térmica destes materiais foi avaliado em um período de 2 h, sob isoterma de 600 °C e mesma vazão de gás inerte.

Na terceira etapa, foram avaliadas condições não-isotérmicas da FPI, apenas, em razão de essa ser a matéria-prima na qual o processo de reciclagem foi empregado posteriormente. A FPI foi aquecida a diferentes taxas de aquecimento constantes de 5, 10, 20 e 50 K.min⁻¹, até atingir a temperatura de 900 °C. Para esse caso, a perda de massa foi avaliada instantaneamente, indicando os passos de degradação do material. Então a balança termogravimétrica foi desligada e o material foi resfriado.

Foram realizadas análises qualitativas referentes ao comportamento das curvas TG e DTG em todas as etapas. Além disso, foram calculados os principais parâmetros para análise quantitativa das curvas TG e DTG, os quais são: temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_o), temperatura de inflexão (T_p) e massa residual (M_r). T_p é calculada como sendo o ponto de inflexão da derivada termogravimétrica; T_i é obtida a partir da intercepção entre a reta horizontal traçada no início da degradação e a reta tangente à temperatura de inflexão; T_o é a intercepção entre a reta horizontal traçada no fim da degradação e a reta tangente à temperatura de inflexão; M_r é a fração mássica obtida no fim do experimento. A Figura 4.1 ilustra a obtenção dos parâmetros obtidos pela análise quantitativa das curvas TG e DTG.

Figura 4.1 - Ilustração da determinação dos parâmetros térmicos das curvas TG e DTG



Adaptado de: LARIONOV; GROMOV, 2019

4.2.1.1 Cinética de degradação térmica

Na primeira parte do método termogravimétrico, foi assumido o mecanismo de reação de ordem n e foi empregada a Equação 4.1 para determinação dos parâmetros cinéticos e da ordem de reação. Sua forma linearizada, após manipulações matemáticas, está apresentada na Equação 4.2. Foi considerado que a energia de ativação é constante ao longo da degradação, e ela foi determinada a partir da inclinação da reta obtida após linearização dos dados.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha)^n A e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad 4.1$$

$$\ln \left[\frac{\beta(d\alpha/dT)}{(\alpha_f - \alpha)^n} \right] = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad 4.2$$

Na segunda etapa, o estudo da cinética das curvas obtidas a partir das isotermas consistiu na linearização da expressão apresentada na Equação 4.3

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = n \cdot \ln(1 - \alpha) + \ln(k) \quad 4.3$$

O estudo da terceira etapa consistiu, primeiramente, na obtenção da energia de ativação em função da conversão, a partir da aplicação dos métodos isoconversionais. Foram obtidas as retas isoconversionais dos métodos de Friedman, FWO, KAS e Vyazovkin, respectivamente, pelas Equações 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7. As equações foram reescritas neste tópico para facilitar a compreensão da metodologia. O passo de integração e a variação numérica derivativa empregada nos métodos foi de $\Delta\alpha = 0,01$. Posteriormente, foi determinada a energia de ativação em função da conversão a partir do coeficiente angular das retas isoconversionais, sendo $m = -E_a/R$. Finalmente, foi feita uma comparação entre os métodos.

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad 4.4$$

$$\ln \beta = \ln\left(\frac{A E_a}{R g(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052 \frac{E_a}{RT} \quad 4.5$$

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln\left(\frac{A E_a}{R g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad 4.6$$

$$J[E_a, T(t_\alpha)] = \int_{t_\alpha - \Delta\alpha}^{t_\alpha} \exp\left(-\frac{E_a}{RT(t_\alpha)}\right) dt \quad 4.7$$

Em um segundo momento, foram aplicados os métodos de ajuste linear de Coats-Redfern e de cinética combinada a partir das Equações 4.8, 4.9 e 4.10, respectivamente. A finalidade da utilização destes métodos foi determinar o melhor mecanismo de reação a partir da energia de ativação aparente, a qual deve ser a mais próxima possível da obtida por meio dos métodos isoconversionais. Finalmente, foi utilizado o método proposto por Malék (2002) para obter os mecanismos de reação também a fim de compará-lo com os métodos de ajuste linear, tendo em vista que ele independe de análises prévias.

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln\left(\frac{A R}{\beta E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad 4.8$$

$$\ln\left(\frac{\beta d\alpha/dT}{f(\alpha)}\right) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad 4.9$$

$$f(\alpha) = c(1 - \alpha)^n \alpha^m \quad 4.10$$

Adicionalmente, foi empregado o *software THERMOKINETICS NEO* como ferramenta computacional, em razão de possuir capacidade para determinar os parâmetros termoquímicos a partir dos modelos isoconversionais e encontrar mecanismos de reação, tanto singular quanto de múltiplos passos, com base na correlação linear entre os dados preditos e experimentais. Neste caso, o programa foi utilizado para simular e determinar o mecanismo cinético de múltiplos passos que melhor se ajustou aos dados experimentais. O programa também foi utilizado para realizar previsões isotérmicas a partir do melhor modelo selecionado na etapa anterior, utilizando a Equação 4.11. A finalidade das curvas de previsão é auxiliar na escolha da melhor faixa de reciclagem termoquímica a ser empregada em escala de bancada.

$$t_{\alpha} = \frac{g(\alpha)}{Ae^{\left(-\frac{Ea}{RT_0}\right)}} \quad 4.11$$

Em que:

t_{α} = tempo da isoterma de degradação;

T_0 = Temperatura de isoterma

4.2.1.2 Predição dinâmica da degradação térmica

Foi empregado o *software THERMOKINETICS NEO* com intuito de realizar previsões dinâmicas com base no modelo cinético de múltiplos passos que melhor se ajustou aos dados experimentais. A finalidade desta etapa foi determinar condições adequadas de temperatura e tempo de isoterma, a fim de realizar experimentos prévios para a escolha dos níveis dos fatores antes da execução do planejamento experimental da reciclagem termoquímica.

4.2.2 Reciclagem termoquímica do compósito

Foram utilizados um forno mufla e um banho termostático para a reciclagem termoquímica da fibra pré-impregnada (*prepreg*), conforme apresenta a Figura 4.2. A finalidade do banho é realizar choques térmicos durante a etapa isotérmica do processo de reciclagem termoquímica, tendo em vista que a temperatura do banho possui potencial para ser um fator significativo ao processo e pode influenciar na recuperação da fibra de carbono. A temperatura do banho foi mantida constante (aproximadamente 25 °C) e sua temperatura foi controlada termopares conectados a um registrador de dados. Caso a temperatura tivesse variação superior a 5 °C entre dois ciclos de choques térmicos, a água era substituída por outra a $T \cong 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 4.2 - Esquema da reciclagem termoquímica: forno mufla (à esquerda) e sistema de banho térmico com controle de temperatura da água (à direita)



Estabelecido os ensaios preliminares, foi observado que os materiais tratados em temperaturas inferiores a 600 °C apresentaram aspectos de baixa maleabilidade e formato curvilíneo (esse último devido a forma de armazenamento da fibra *prepreg*), o que pode dificultar tanto a penetração da resina quanto a boa adesão entre as camadas das fibras e resina no processo de remanufatura. Por consequência disso, a reciclagem foi realizada em temperaturas superiores a 600 °C. Portanto, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central, no qual foram avaliados os efeitos temperatura de degradação e número de banhos térmicos. O banho térmico é uma operação unitária na qual o material é removido do sistema reacional a temperatura elevada e inserido em um banho de água, a temperatura ambiente, por alguns segundos. O objetivo desta operação unitária é a intensificação da oxidação do material ao retornar para o sistema reacional, contribuindo em sua degradação; promover uma contração e dilatação a fim de observar seu efeito no material reciclado; e a limpeza da superfície do material, na qual pode haver formação de processos de coqueificação. A matriz de planejamento, com os respectivos níveis, está apresentada na Tabela 4.1. Em todos os experimentos, o tratamento térmico foi de 30 minutos e a temperatura inicial do sistema reacional foi de 250 °C.

Inicialmente as fibras *prepreg* foram cortadas com dimensões de 10,5 cm x 10,5 cm. Essa dimensão foi selecionada, pois dimensões maiores ocupariam regiões que possuem gradientes de temperatura significativos na direção da profundidade da mufla, o que impediria a realização da reciclagem termoquímica em temperatura homogênea. Em contrapartida, como não há gradiente de temperatura na direção da largura da mufla, foi possível realizar a reciclagem de três amostras simultaneamente, como mostra a Figura 4.3.

Tabela 4.1 - Matriz de planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
X_1 – temperatura de degradação (°C)	600	625	650
X_2 – número de banhos térmicos	0	1	2

Figura 4.3 - Suporte utilizado para as fibras *prepreg* submetidas ao processo de reciclagem termoquímica

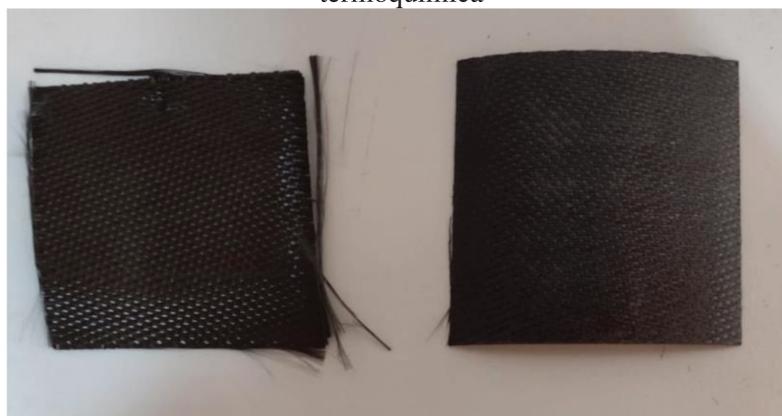
As etapas das reciclagens termoquímicas do planejamento experimental foram realizadas da seguinte forma:

- Primeiramente, na etapa de degradação não isotérmica, foram inseridas três placas de *prepreg* no sistema reacional pré-aquecido a 250 °C, seguido de um aquecimento até a temperatura de degradação isotérmica a uma taxa de 20 K/min. Em razão das diferentes condições de banhos térmicos, a segunda etapa ocorreu em três formas distintas;
- Em condições que não exigiam banho térmico, as amostras foram mantidas na condição isotérmica por 30 minutos e, posteriormente, foram removidas e resfriadas em dessecador.
- Em condições em que houve dois banhos térmicos, no início da isoterma, a amostra foi removida da mufla e mergulhada no banho por alguns segundos, retornando ao sistema reacional por 15 minutos, momento em ocorreu outro ciclo de banho de maneira semelhante. Por fim, as amostras foram removidas após 30 minutos de isoterma totais e resfriadas em dessecador.

- Na condição do ponto central, as placas de FPI foram mergulhadas em banho térmico por dez segundos no início da isoterma e retornaram ao sistema reacional, onde permaneceram durante os 30 minutos de isoterma. Finalmente, elas foram removidas e resfriadas em dessecador.

A Figura 4.4 apresenta um comparativo entre a fibra *prepreg* antes do processo e a fibra de carbono recuperada.

Figura 4.4 - comparativo entre a amostra *prepreg* e a fibra de carbono recuperada após reciclagem termoquímica

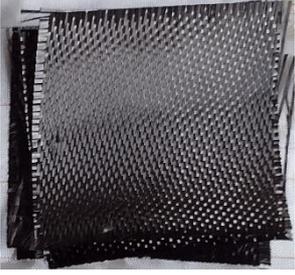


4.2.3 Laminação a vácuo

As placas para realização dos ensaios de tração foram fabricadas por meio da laminação manual, seguida de cura parcial da resina à vácuo e cura total à temperatura ambiente e local seco. Os principais materiais utilizados estão apresentados na Figura 4.5.

O filme absorvente ou *Breather* tem a finalidade de reter o excesso de resina que é aplicado ao longo da laminação manual, permitindo que apenas o mínimo necessário permaneça nos reforços. O *peel ply* é um tecido que fica localizado entre o laminado e o *Breather*, com três principais funções: impedir que o laminado se prenda ao filme absorvente uma vez que sua natureza promove características antiaderentes; permitir o fluxo do excesso de resina em direção ao absorvente; promover certa rugosidade na superfície que está em contato, favorecendo os ensaios de tração seguintes, após a cura total.

Figura 4.5 - Principais materiais utilizados no processo de laminação à vácuo

		
Camadas de fibras de carbono recicladas	<i>Peel ply</i>	Filme absorvente (<i>Breather</i>)
		
Resina epóxi e endurecedor	Sistema de pré-degaseificação da resina	Cera desmoldante
		
Moldes	Sistema de vácuo	Saco de vácuo

As etapas de fabricação dos laminados foram as seguintes:

- Demarcação da região de trabalho com fita crepe;
- Aplicação de cera desmoldante no molde de vidro;
- Substituição da fita crepe pela fita dupla face;
- Disposição da camada *peel ply* na base do molde;
- Preparo e agitação da mistura resina/endurecedor;
- Remoção de bolhas da mistura resina/endurecedor em frasco de vidro submetido à vácuo;
- Laminação da resina epóxi nas 5 camadas de fibras de carbono;

- Disposição das camadas no molde, mais uma camada de *peel ply* e uma de filme adsorvente na parte superior;
- Recorte na bolsa de vácuo para encaixar o tubo em forma de T que terá uma de suas extremidades ligadas às mangueiras de sucção;
- Posicionamento da bolsa de vácuo na fita dupla face para vedação completa do molde;
- Acoplamento de mangueiras ao sistema de vácuo e reservatórios;
- Acionamento da bomba de vácuo e checagem para averiguar se o sistema está mantendo vácuo à pressão negativa de 700 mmHg;
- Aguardo da pré cura da resina à vácuo durante 40 minutos;
- Desligamento da bomba e desacoplamento do tubo e da mangueira;
- Disposição do sistema em ambiente seco;
- Remoção do saco de vácuo, do filme adsorvente e do *peel ply*;
- Recorte das placas com sistema de alta rotação e refrigerado, nas dimensões adequadas para o ensaio de tração;

A Figura 4.6 apresenta o processo de laminação a vácuo na etapa do aguardo da pré-cura da resina. Figura

4.6 - Laminação a vácuo das fibras de carbono recicladas



4.2.4 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram uma adaptação da norma ASTM D3039 (*Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials*), devido a presença do gradiente de temperatura no forno mufla, que limitou as dimensões da *prepreg* no processo de reciclagem. Foram cortados 6 corpos de prova para cada ensaio. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Mecânica da Universidade de Sorocaba.

Como exige a norma, os corpos de prova tiveram orientação balanceada e simétrica das fibras. Porém, as dimensões consideradas foram dependentes da condição do material reciclado. A Figura 4.7 ilustra os corpos de prova utilizados.

Figura 4.7 - Corpo de prova do compósito após laminação a vácuo, cura total da resina e corte da placa



Dadas as placas produzidas, após corte, foram gerados dois corpos de prova nas dimensões consideradas. Para cada condição do planejamento experimental, foi necessária a produção de 3 placas com 5 camadas cada.

Foi utilizada uma máquina universal de tração da marca Emic para os ensaios, com célula de carga de 100 kN, conforme ilustra a Figura 4.8. A garra disposta contém rugosidades em seu interior, o que facilitou para que não houvesse escorregamento dos corpos de prova durante o ensaio. Também, como dito anteriormente, o *peel ply* conferiu certa rugosidade ao material, facilitando o não escorregamento durante os ensaios. Como consequência, não foi necessária a preparação dos *tabs* nos corpos de prova, como recomendado pela norma para evitar o deslizamento.

Todas as medidas de ensaio de tração foram realizadas seguindo as recomendações da norma ASTM D3039, com tensionamento gradual do corpo de prova realizado com velocidade constante de 2 mm/min. Medidas da força exercida e alongação do corpo de prova foram adquiridos pelo sistema de aquisição de dados até que o ponto de ruptura da amostra fosse atingido. A determinação da tensão de ruptura da amostra foi determinada usando a força máxima registrada antes do momento de ruptura e a área da seção transversal do corpo de prova no ponto de ruptura. A área da seção transversal do ponto de ruptura foi determinada com uso de paquímetro. A Figura 4.9 apresenta esquematicamente os corpos de prova após falha mecânica.

Figura 4.8 - Máquina de tração universal utilizada nos ensaios de tração



Figura 4.9 - corpos de prova após ensaios de tração



4.2.5 Caracterizações

As caracterizações consistiram em quantificar e avaliar as fibras de carbono recuperadas nas distintas condições de reciclagem. Foram utilizados balanços mássicos do processo para avaliar o processo de reciclagem. Técnicas analíticas que permitem caracterizar a estrutura morfológica e superficial foram utilizadas para caracterizar a fibra reciclada em certas condições e foram comparadas com a fibra *prepreg*.

4.2.5.1 Grau de Burn-Off (BO)

O Grau de *Burn-Off* é definido como a fração da massa inicial da matéria prima que foi consumida ao longo do processo de degradação termoquímica, ou seja, o consumo dos constituintes da *prepreg* em relação a sua massa inicial. Espera-se que a matriz seja consumida, enquanto a fibra de carbono seja preservada. A Equação 4.12 apresenta o cálculo do BO.

$$BO = \left(\frac{m_{FPI} - m_{FR}}{m_{FPI}} \right) \quad 4.12$$

Em que:

BO - grau de Burn-Off da massa inicial, dado em %;

m_{FPI} - massa de fibra *prepreg* inserida no processo;

m_{FR} - massa de fibra de carbono recuperada pelo processo.

4.2.5.2 Fibra *prepreg* e fibras de carbono recuperadas

Análise Imediata: determinação dos teores de voláteis, cinzas e carbono fixo das amostras. Análise foi realizada segundo a norma ASTM D678, nas dependências do Laboratório de Materiais Carbonosos - UNIMEP.

- **Teor de Voláteis (% Voláteis):** consiste em aquecer 1 g de fibra *prepreg* e fibra de carbono recuperada, previamente secas, em forno mufla a 900 °C durante 11 minutos para remoção de voláteis.
- **Teor de Cinzas (% Cinzas):** razão entre a massa residual após calcinação e a massa de fibra *prepreg* amostrada. É realizado calcinando a massa residual do ensaio de voláteis em forno mufla a 750 °C durante 6 horas, ou até massa constante.
- **Teor de Carbono fixo (% Carbono Fixo):** determinado pela diferença entre os teores previamente obtidos, assumindo que as somas dos teores em base seca resultam em 100 %.

Difração de raios X (DRX): avaliação de estruturas físicas da FPI e da fibra de carbono recuperada. A análise foi realizada nas dependências do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) - UNICAMP. Foi utilizado o equipamento DRX marca Philips

Analytical X Ray, modelo X'Pert-MPD. As amostras foram ajustadas para uso de porta amostra de vidro, conforme procedimento padrão para amostras em filme ou membranas, utilizando fita crepe na borda da amostra para evitar desmanche. A faixa de 2θ empregada foi $5^\circ - 50^\circ$, com fonte de radiação $K\alpha Cu$ de $0,154056\text{ nm}$, corrente elétrica de 200 mA e voltagem de 40 kV. O passo foi de $0,02^\circ$, velocidade de $0,02^\circ/s$ e tempo por passo de 1 s.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS): o MEV tem como finalidade avaliar a morfologia da FPI e da fibra de carbono recuperada. O EDS teve como objetivo uma microanálise semiquantitativa de elementos químicos presentes nas mesmas amostras. A análise foi realizada nas dependências do LRAC - UNICAMP. Foi utilizado o equipamento da marca Sputter Coater EMITECH, modelo K450. As amostras foram ajustadas e fixadas em porta amostra com fita adesiva dupla face de carbono. Foram então metalizadas com ouro por procedimento padrão e levadas ao equipamento de análise. Para o MEV, foi aplicada uma tensão de 15 kV, spot de 3, com detector de elétrons secundários. Obteve-se dois campos em cada amostra, com ampliação de 50, 200, 500, 2.000, 5.000, 10.000 e 20.000 vezes. Para o EDS, usou-se tensão de 20 kV, spot de 5,5 e uma ampliação de 1.000 vezes em três regiões de cada amostra.

Espectroscopia de infravermelho: incidência de radiação eletromagnética na região do infravermelho sobre a amostra, a fim de determinar picos e/ou bandas de absorção característicos do composto analisado. A análise foi realizada nas dependências do LRAC - UNICAMP. Foi utilizado o equipamento da marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700. A medida foi feita no modo ATR, com cristal de Germânio, utilizando o acessório *Smart Omni Sampler*. A faixa empregada foi $4000 - 675\text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} . Os sinais foram analisados usando a transformada de Fourier (FT) para identificação dos picos de absorção no infravermelho pela amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL

Inicialmente, foi realizada a caracterização da fibra *prepreg* por meio da análise imediata, segundo a norma ASTM D678. Dado que a *prepreg* possui um teor de umidade praticamente nulo, as amostras foram secas previamente e os resultados de umidade não foram apresentados. Obteve-se os valores de teor de voláteis, carbono fixo e cinzas, como mostra a Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Análise imediata da fibra *prepreg* recebida da EMBRAER

Teor de voláteis (%)	35,17% ± 1,77%
Teor de cinzas (%)	0,32% ± 0,14%
Teor de carbono fixo (%)	64,52% ± 0,97%

O teor de voláteis se mostrou coerente com classes de compósitos aplicados na indústria aeronáutica, em que a percentagem em massa de resina se encontra na faixa de 35% – 40%. Assumindo que o material volátil presente é equivalente ao teor de resina presente na FPI, é possível estimar sua gramatura – razão entre a massa da fibra de carbono e sua área. Com os valores de massa após caracterização de voláteis, foram medidas suas áreas (largura x comprimento) e o valor de gramatura obtido foi de aproximadamente 400 g/m².

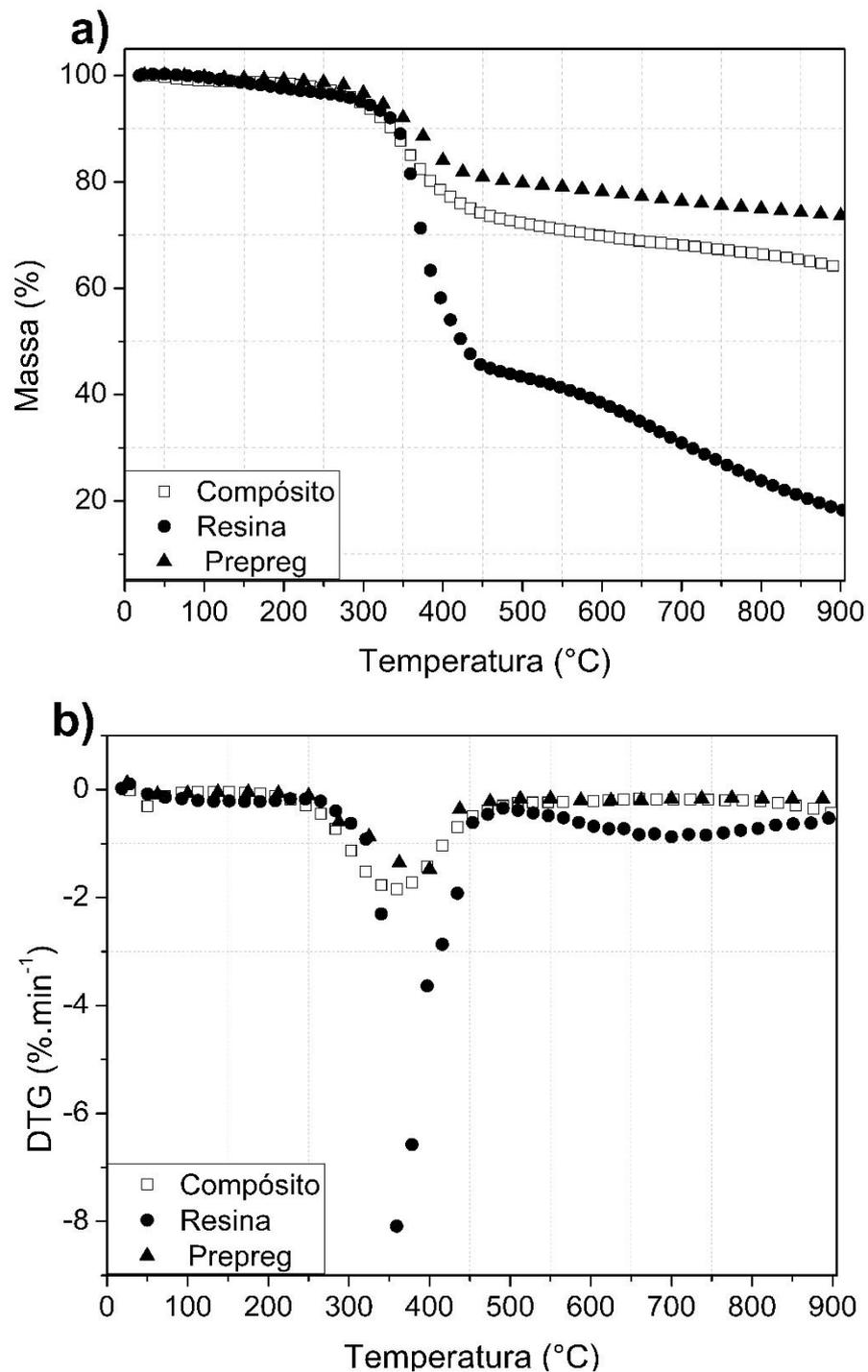
O baixo valor de teor de cinzas é comum em compósitos, em razão do reforço ser constituído com elevados teores de carbono, como pode ser observado na Tabela 5.1. Inicialmente, esses valores podem auxiliar a determinar condições de degradação termoquímica que não excedam o valor de 35% para o grau de *Burn-Off*.

5.2 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

5.2.1 Cinética de degradação térmica dos diferentes materiais

Estão apresentadas na Figura 5.1 os resultados da análise termogravimétrica da resina, fibra pré-impregnada (*prepreg*) e compósito pintado e curado, sob atmosfera de argônio, a taxa de 10 K.min⁻¹ e aquecidas até 900 °C.

Figura 5.1 - Análise termogravimétrica dos materiais compósito, fibra *prepreg* e resina, sob atmosfera inerte e a taxa de 10 K/min. (a) Curva TG; (b) Curva DTG



Comparando o comportamento dos materiais, pode-se observar que a *prepreg* obteve menor degradação, enquanto a resina apresentou maior degradação. Além disso, observa-se que para a taxa de aquecimento empregada, há predominância da degradação em um único passo, especialmente para os materiais compósito e *prepreg*. Contudo, há uma mudança no comportamento da degradação térmica da resina, que pode ser constatada pela mudança na

inclinação das curvas TG, indicando que há mecanismos distintos em temperaturas elevadas. Esta mudança pode ser observada na curva de DTG, em que para a amostra de resina o comportamento da derivada da curva TG em altas temperaturas é diferente do compósito e da fibra prepreg. Isso pode estar associado com o fato de que a resina tende a se degradar por completo, devido a temperatura final na qual ela foi submetida. Por outro lado, embora o compósito curado e pintado e a *prepreg* continuem se degradando em altas temperaturas, a taxa em que isso ocorre é menos pronunciada, em razão da presença de fibra de carbono, que inicia sua decomposição em temperaturas mais elevadas.

A Tabela 5.2 apresenta os valores de temperaturas inicial (T_0) e final (T_f) de degradação, temperatura no ponto de inflexão (T_P) e massa residual (M_r).

Tabela 5.2 - Parâmetros térmicos de degradação inicial e final, ponto de inflexão e massa residual dos materiais avaliados nos experimentos de TG

Materiais	T_0 (°C)	T_P (°C)	T_f (°C)	M_r (%)
<i>Compósito</i>	298	349	412	64,75
<i>Prepreg</i>	345	387	437	73,64
<i>Resina</i>	342	361	394	29,3

Pode-se notar que as temperaturas iniciais e finais do compósito e da *prepreg* encontram-se próximas à faixa da resina, o que permite evidenciar que o passo de degradação se refere à degradação da resina, embora a temperatura final da *prepreg* tenha ocorrido em temperatura relativamente superior. Além disso, pode-se inferir que a fibra não interage com a resina, tendo em vista que a decomposição da fibra de carbono inicia em temperatura superior ao término do passo de decomposição do compósito e da *prepreg*, conforme constatado por certos autores (TRANCHARD et al., 2017; FEIH; MOURITZ, 2012).

Comparando o resultado do teor de voláteis da amostra *prepreg* na análise imediata com sua massa residual na análise TG, é possível observar que a quantidade de material liberado na análise TG foi inferior ao teor de voláteis obtido na análise imediata. Essa diferença reflete a condições distintas de análise. Enquanto o sistema na análise imediata é o interior do cadinho, completamente fechado ao ambiente externo, o sistema na análise de TG é o cadinho aberto ao ambiente, com a passagem de gás inerte removendo os gases que são liberados durante o experimento. Além disso, na análise imediata o material é exposto a uma temperatura constante

de 950 °C durante 11 minutos, enquanto na análise de TG o material é submetido a uma taxa de aquecimento constante, até a temperatura final de 900 °C.

Ao completar a etapa discutida, foi proposto um mecanismo cinético para degradação da *prepreg* e do compósito, na faixa de temperatura em que foi observado o evento de degradação (Tabela 5.2). O mecanismo proposto é apresentado pela Equação 5.1, modificada para condições não isotérmicas, ficando em função da taxa de aquecimento (β). Vale ressaltar que a conversão foi padronizada ($0 \leq \alpha \leq 1$) para a faixa de temperatura do mecanismo proposto.

$$\ln \left[\frac{\beta (d\alpha/dT)}{(1-\alpha)^n} \right] = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln(A) \quad 5.1$$

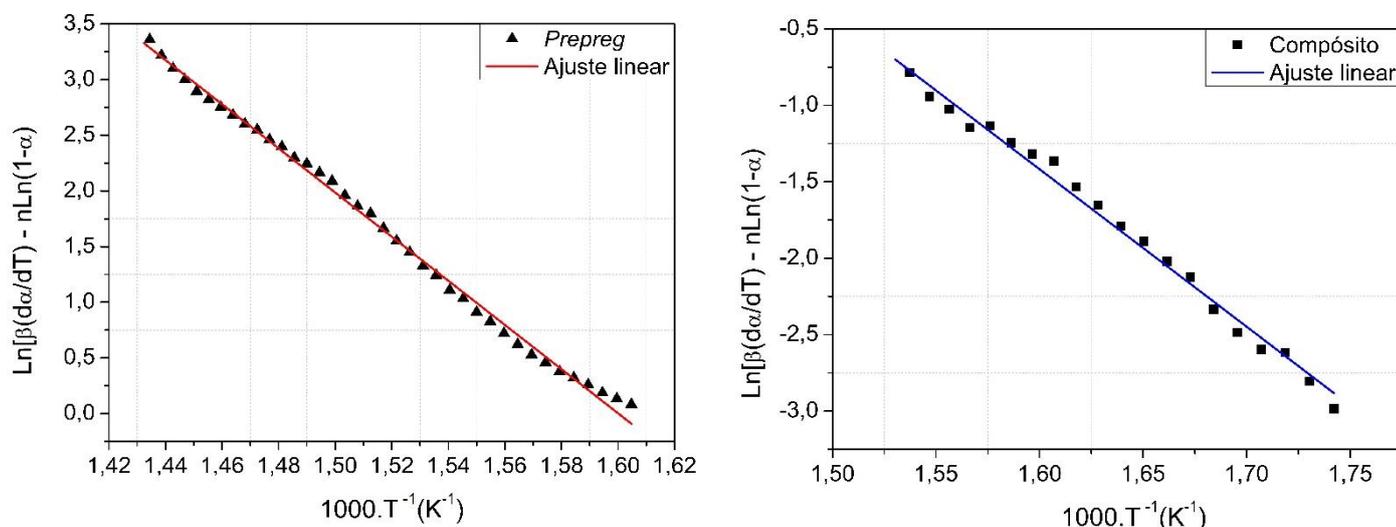
Os resultados referentes aos parâmetros cinéticos e o coeficiente de correlação ajustado estão apresentados na Tabela 5.3 e o ajuste é apresentado na Figura 5.2.

Tabela 5.3 - Parâmetros cinéticos da degradação térmica e coeficiente de correlação da *prepreg* e do compósito, sob atmosfera inerte a aquecimento de **10 K.min⁻¹**

Materiais	Ordem de reação (n)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	R ²	\sum Resíduos ²
<i>Prepreg</i>	1,45	164,9	6,04. 10 ¹³	0,9965	0,267
Compósito	0,76	85,6	3,47. 10 ⁶	0,9801	0,646

É possível observar que a energia de ativação, que é a energia mínima necessária para início da degradação térmica, foi de 85,6 kJ mol⁻¹ para o compósito e de 164,9 kJ.mol⁻¹ para a *prepreg*, indicando que a degradação do compósito requer níveis energéticos menores para iniciar. Esta diferença pode ser um indicativo de que a recuperação da fibra de carbono presente no compósito seja mais favorável que da *prepreg*. Estes valores estão próximos da cinética de degradação da resina e de outros materiais compósitos obtidas por diferentes autores, 2017; PATEL et al., 1988). Ademais, a ordem de reação obtida para a *prepreg* está próxima de **3/2**, cujo valor é comumente determinado em mecanismos de reações de pirólise, os quais foram inicialmente propostos por Rice-Herzfeld (1934). Neste mecanismo, inicialmente há formação de radicais livres, posterior reação destes radicais com um hidrogênio presente no reagente, a qual forma um novo radical, que se decompõe, regenerando os radicais consumidos. Finalmente, a cadeia é interrompida pela recombinação de dois radicais, que acaba por gerar os diferentes produtos.

Figura 5.2 - Ajuste linear na faixa de degradação para determinação dos parâmetros cinéticos das amostras prepreg e compósito em condições não isotérmicas

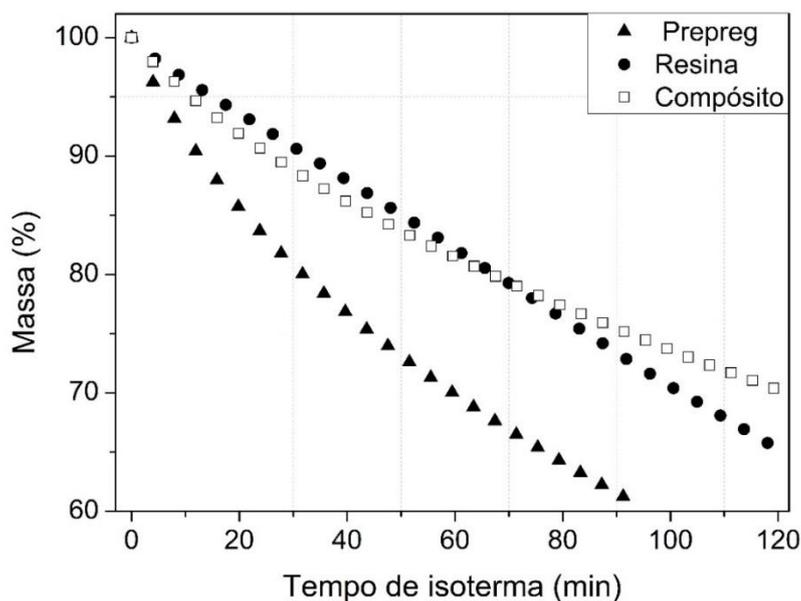


Em relação aos dados ajustados, eles apresentaram boa correlação com os dados experimentais, como pode-se observar pelos coeficientes de correlação apresentados na Tabela 5.3, indicando que o mecanismo cinético proposto é adequado para representar o processo de degradação térmica dos compósitos de fibra de carbono.

Pelo fato do compósito e da *prepreg* apresentarem elevado grau de degradação em temperaturas em torno de 600 °C, foi proposto um modelo cinético isotérmico para ajustar os dados de TG isotérmicos realizados nesta temperatura. As curvas de TG das isoterma estão apresentadas na Figura 5.3. É importante destacar que os experimentos foram realizados em triplicata e a média das curvas são apresentadas para cada material.

Observa-se que a *prepreg* foi o material que teve maior perda de massa durante a isoterma em 600 °C. Nesta condição, o evento térmico é mais significativo para a *prepreg*, havendo liberação da matriz a uma taxa acelerada, que tende a desacelerar em torno de 80 minutos. Em contrapartida, o compósito apresentou valores percentuais de massa em função do tempo similares a resina, até aproximadamente 70 minutos. A partir disso, houve uma desaceleração na taxa de degradação do compósito, enquanto a resina manteve um comportamento praticamente linear de perda de massa em função do tempo de isoterma. Essa desaceleração pode estar associada a maior complexidade estrutural do compósito, em que diferentes componentes podem possuir taxas de degradação distintas, levando em consideração sua camada de pintura e a possibilidade de agentes de enchimento presentes no material. A isoterma do compósito e da resina foi realizada por 120 minutos.

Figura 5.3 - Análise termogravimétrica, sob atmosfera inerte, em condição isotérmica a 600 °C durante 120 minutos para os materiais compósito e resina e durante 90 minutos para o material prepreg



Partindo do modelo empregado na Equação 3.1, foi proposta uma linearização, apresentada na Equação 5.2, que permite obter os parâmetros de cinética de degradação, em condições isotérmicas a 600 °C, para as amostras *prepreg* e compósito. Os parâmetros cinéticos e a correlação entre os dados ajustados e experimentais estão apresentados na Tabela 5.4.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = n \cdot \ln(1 - \alpha) + \ln(k) \quad 5.2$$

Em que: k é a constante cinética da degradação térmica dos materiais compósitos.

Tabela 5.4 - Parâmetros cinéticos e coeficiente de correlação dos materiais *prepreg* e compósito, sob isoterma de 600 °C de 2 h

Materiais	Ordem de reação (n)	$k \cdot 10^3 (\text{min}^{-1})$	R^2
<i>Prepreg</i>	2,70	8,37	0,9717
Compósito	2,92	4,16	0,9729

Com relação à *prepreg* e ao compósito, ambos possuem ordem de reação relativamente próximas, mas a constante de velocidade da *prepreg* ($8,37 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) é praticamente o dobro do valor da constante do compósito ($4,16 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Isso pode estar associado à composição química das amostras, pois o compósito possui uma camada de pintura e outra de acabamento de resina, o que desacelera a volatilização dos gases, reduzindo o valor de k , se comparado à

pregreg. As ordens de reação apresentaram valores elevados, não tendo significado físico para o processo, conforme sugerido por Becidan et al. (2007).

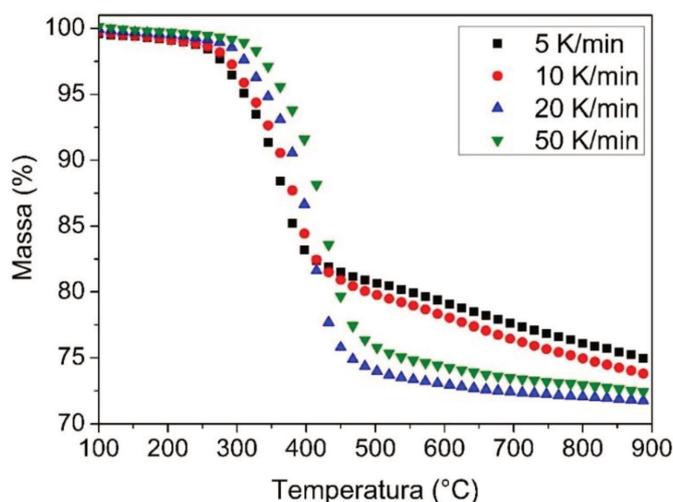
5.2.2 Análise da cinética de degradação térmica da *pregreg*

5.2.2.1 Análise termogravimétrica

As análises de TG realizadas na amostra *pregreg* (FPI) sob atmosfera inerte e a taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 50 $K \cdot min^{-1}$ estão apresentadas na Figura 5.4. Vale destacar que, como os experimentos foram realizados em triplicata, os dados apresentados são os valores médios de cada taxa de aquecimento.

Pode-se notar que houve um único evento térmico de decomposição predominante em todas as taxas de aquecimento, que estão relacionadas com a degradação dos componentes da resina presentes na *pregreg*. Além disso, nota-se uma defasagem, em termos de temperatura, no início do passo de decomposição em taxas mais elevadas quando comparado a taxas de aquecimento menores, a qual está associada a difusão do calor na amostra. Ao assumir o cadinho e amostra presente nele como sendo o volume de controle, na medida em que se aumenta a taxa de aquecimento, a resistência interna à transferência de calor das partículas reagentes aumenta, tornando necessário um nível de energia cada vez maior para ocorrer a reação, que reflete na temperatura mais elevada para início do passo de degradação.

Figura 5.4 - Análise termogravimétrica do material *pregreg*, sob atmosfera inerte e a taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 50 $K \cdot min^{-1}$ - curva TG



Para melhor discussão sobre o intervalo de decomposição da amostra, foi construída a Tabela 5.5 que apresenta os resultados das temperaturas inicial (T_o) e final (T_f) de degradação, temperatura no ponto de inflexão (T_p) e massa residual (Mr).

Tabela 5.5 - Parâmetros térmicos de degradação inicial e final, ponto de inflexão e massa residual da prepeg avaliados nos experimentos de TG

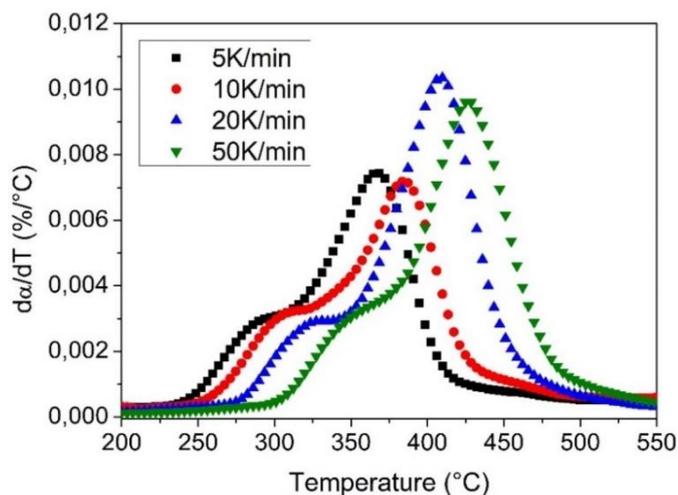
β ($K.min^{-1}$)	T_o ($^{\circ}C$)	T_p ($^{\circ}C$)	T_f ($^{\circ}C$)	Mr (%)
5	327,7	368,3	416,1	74,74
10	344,7	387,1	437,1	73,64
20	375,8	408,6	476,7	71,72
50	392,7	430	497	72,38

Primeiramente, é importante notar que a massa residual tende a ser ligeiramente menor a medida em que se aumenta a taxa de aquecimento, com exceção da amostra aquecida em $20 K.min^{-1}$, cuja massa residual foi menor. Além disso, conforme relatado em outros trabalhos e na tendência apresentada na Tabela 5.5 e Figura 5.4, pode-se afirmar que existe uma relação inversamente proporcional entre a taxa de aquecimento e massa residual, característica que está associada a reações competitivas de múltiplo passos. (TRANCHARD, 2017; MOUKHINA, 2012; ZHENG et al., 2018).

A menor temperatura de início de decomposição foi de $327,7^{\circ}C$ para a taxa de $5 K/min$, enquanto temperatura mais elevada do fim da decomposição foi de $497^{\circ}C$ para a taxa de aquecimento de $50 K/min$. Por esta razão, este é o intervalo de temperatura mínimo que deve ser considerado nos métodos cinéticos descritos a seguir. Contudo, para melhor esclarecimento, é importante observar os resultados da DTG, apresentados na Figura 5.5, em termos de conversão da reação ($d\alpha/dT$). Vale ressaltar que como o passo de decomposição tem início em temperaturas acima de $200^{\circ}C$ e ocorre até $500^{\circ}C$, aproximadamente, esta foi a faixa selecionada para apresentação das curvas DTG.

Claramente é observado comportamentos similares em todas as curvas DTG e, novamente, percebe-se que o ponto de inflexão de temperatura é inversamente proporcional a taxa de aquecimento. Além disso, um evento de degradação preliminar é observado antes do início da decomposição relatada na Tabela 5.5, muito embora não seja possível observá-lo a partir das análises de TG. Tranchard et al. (2017) relatou a liberação dos gases CO_2 e CO em temperatura próxima de $300^{\circ}C$, em taxa de $20 K/min$ sob atmosfera inerte, embora não tenha detectado esse evento na curva DTG. Esse evento em duas etapas pode estar associado a pirólise

Figura 5.5 - Análise termogravimétrica derivativa do material Prepreg, sob atmosfera inerte e a taxas de 5,10, 20 e 50 K/min – curva DTG



característica em macromoléculas orgânicas que são iniciadas por reação química intramolecular endotérmica de dois tipos. Primeiro, há o rearranjo de ligações químicas seguidas da eliminação de pequenas moléculas ou a separação de macromoléculas em duas partes. Posteriormente, há a eliminação da ligação química seguida pela estabilização de fragmentos instáveis. Tendo conhecimento disso, pode-se associar esse efeito ao início de degradação da resina, apresentando perdas de massa inferiores a 5 %. Já o segundo evento, com picos característicos e relacionados ao evento térmico de decomposição observado na Figura 5.5, ocorre na sequência do evento preliminar. Visto isso, a faixa de temperatura entre 200 e 500 °C foi utilizada para a avaliação da cinética de degradação térmica.

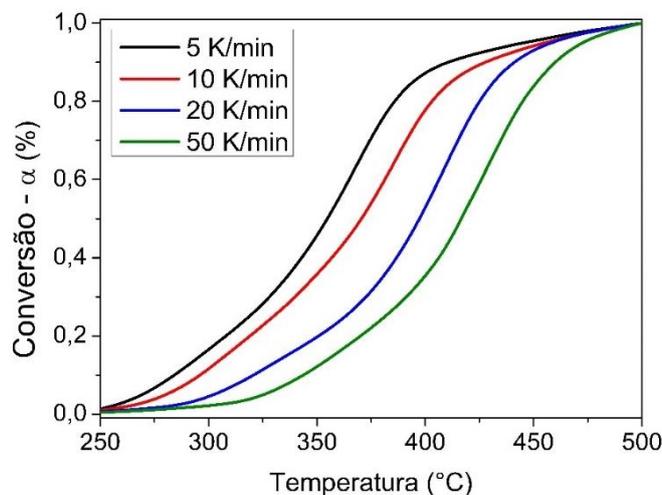
Foram aplicados os métodos isoconversionais e de ajuste linear e eles foram apresentados na seguinte ordem: Friedman, FWO, KAS, Vyazovkin, Coats-Redfern e cinética combinada pela equação de Sestak-Berggren modificada. Em seguida, foi obtido o melhor mecanismo de reação para os métodos isoconversionais. Por fim, foram testados mecanismos envolvendo reações de múltiplo passos.

5.2.2.2 Métodos isoconversionais

Foi utilizada a Equação 5.3 para determinar o comportamento de extensão de conversão da reação ao longo da faixa de temperatura assumida, conforme apresenta a Figura 5.6.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad 5.3$$

Figura 5.6 - Conversão das curvas normalizadas na faixa de temperatura para aplicação dos métodos isoconversionais



É possível observar que para determinada temperatura, na medida em que se aumenta a taxa de aquecimento, são obtidas menores extensões de conversão para a reação, as quais são justificadas pelo atraso observado entre a temperatura programada e a temperatura real da amostra e que está associada a resistência a convecção discutida anteriormente. Desta forma, enquanto 50 % de conversão foi obtida a 350 $^{\circ}\text{C}$ para a amostra aquecida em 5 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$, esta mesma conversão é alcançada em torno de 425 $^{\circ}\text{C}$ para a amostra aquecida em 50 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Khawan e Flanagan (2006) estudaram o comportamento das curvas não isotérmicas referentes a conversão em função da temperatura para diversos mecanismos de reação. Baseado nesse estudo, é possível observar que as curvas da Figura 5.6 apresenta comportamento similar aos modelos de 2 $^{\circ}$ ordem, Avrami de 2 $^{\circ}$ ordem e difusão tridimensional. Entretanto, tendo em vista que este tipo de análise se baseia em características estritamente qualitativas, é difícil concluir o melhor modelo antes de uma análise quantitativa. Portanto, para afirmar com clareza qual dos mecanismos é mais eficaz, outros métodos devem ser estudados.

Foi aplicado, inicialmente, o método de Friedman para determinação dos parâmetros cinéticos referente a energia de ativação ao longo da conversão. A Figura 5.7 é o modo mais usual de apresentar o método em questão, em que cada curva corresponde a uma taxa de aquecimento e relaciona $\ln(\beta d\alpha/dt)$ versus $1000/T$ com as retas isoconversionais para $0,1 \leq \alpha \leq 0,9$, em intervalos de 0,10. As Figuras 5.8, 5.9 e 5.10 apresentam as retas isoconversionais, dos métodos Friedman, FWO e KAS, respectivamente, obtidas a partir de minimização dos resíduos quadráticos por meio do *software* Excel. Elas também correspondem a faixa de conversão de $0,1 \leq \alpha \leq 0,9$, entretanto, em intervalos iguais a 0,05.

Figura 5.7 - Figura de Friedman para as amostras de *preg* sob atmosfera inerte e em taxa de aquecimento de 5, 10, 20 e 50 K.min⁻¹

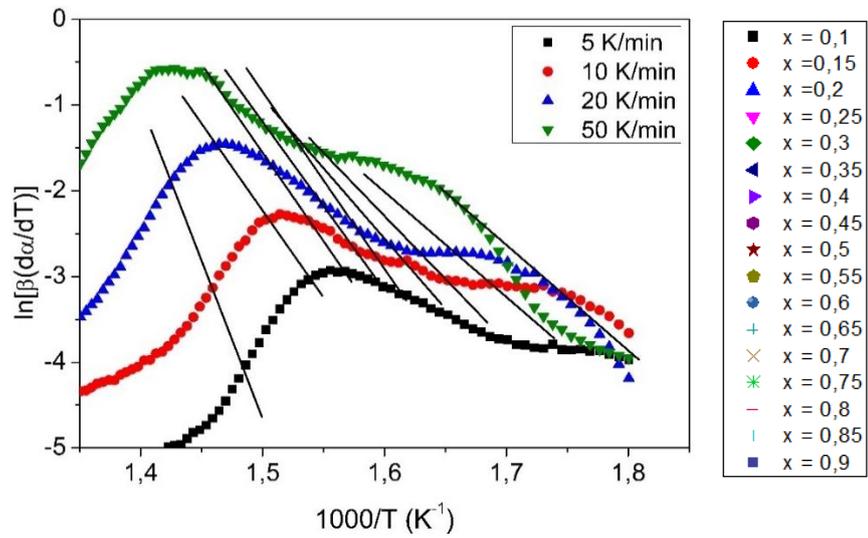


Figura 5.8 - Retas isoconversionais obtidas pelo método de Friedman para as amostras de *preg* sob atmosfera inerte e em taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 50 K.min⁻¹

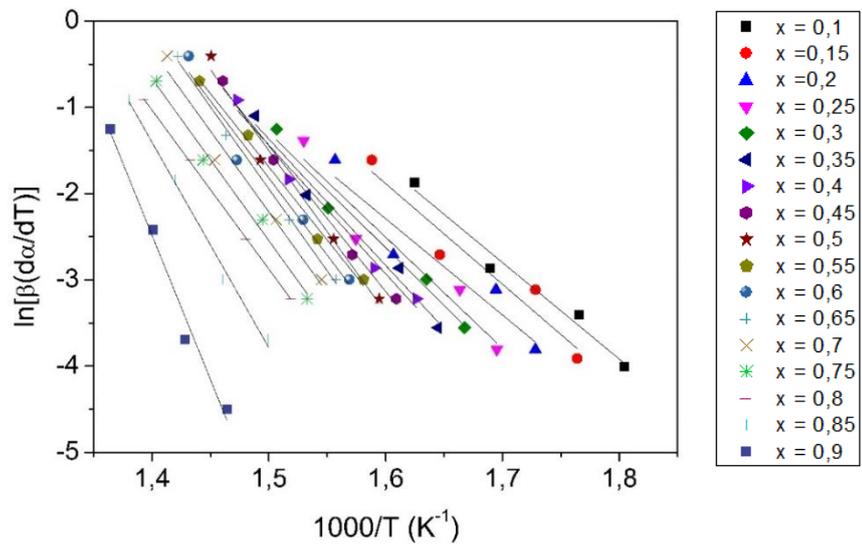


Figura 5.9 - Retas isoconversionais obtidas pelo método FWO para as amostras de prepreg sob atmosfera inerte e em taxas de aquecimento de **5, 10, 20 e 50 K.min⁻¹**

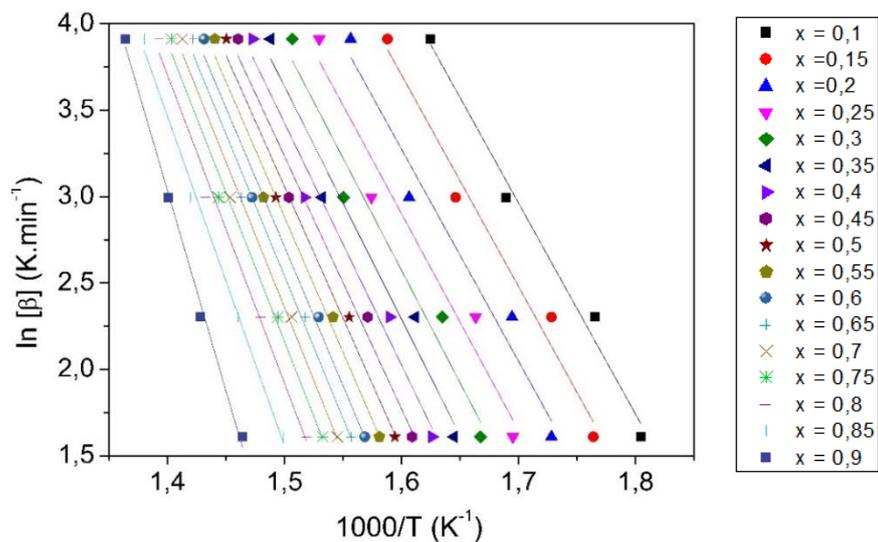
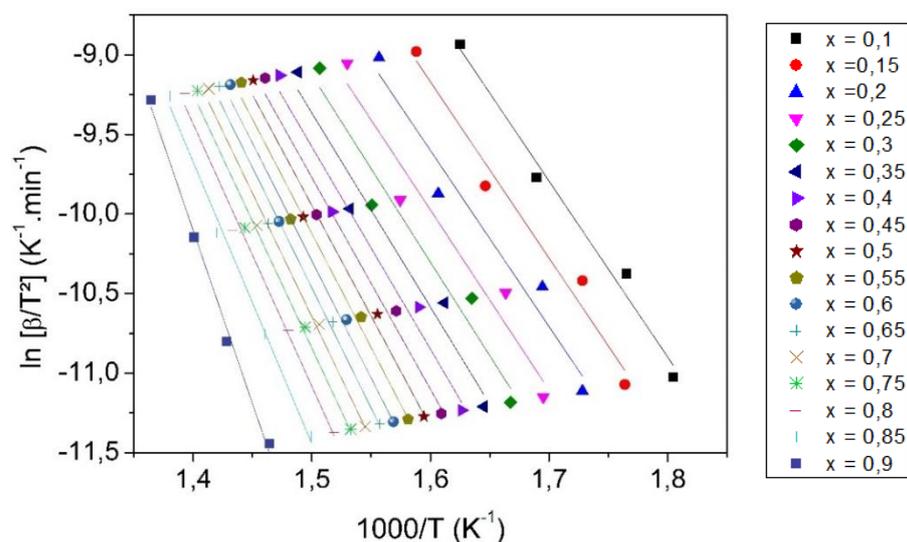


Figura 5.10 - Retas isoconversionais obtidas pelo método KAS para as amostras de prepreg sob atmosfera inerte e em taxas de aquecimento de **5, 10, 20 e 50 K.min⁻¹**



A partir destas retas isoconversionais, é possível obter os valores de energia de ativação para cada conversão considerada, bem como valores proporcionais ao fator pré-exponencial e as correspondentes correlações de ajuste linear. Também, no método de Vyazovkin é possível determinar a energia de ativação ao longo da conversão, contudo, como a função objetivo é a minimização da expressão, ao invés de se obter coeficientes de correlação, são obtidos valores de resíduos quadrados. Portanto, valores de energia de ativação, valores proporcionais ao fator pré-exponencial, correlações de ajuste linear referentes aos métodos Friedman, FWO e KAS e, valores de resíduos quadrados referentes ao método de Vyazovkin, estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Parâmetros termoquímicos e valores de ajuste linear ou resíduos quadrados referentes aos métodos isoconversionais avaliados

α	Ea (kJ mol ⁻¹)		ln[Af(α)]		ln[A/g(α)]		ln[A Ea/Rg(α)]		R_{adj}^2		Resíduo ²
	Friedman	FWO	KAS	Vyazovkyn	Friedman	FWO	KAS	Friedman	FWO	KAS	
0,1	93,06	93,39	93,38	92,37	16,23	19,72	9,01	0,976	0,9816	0,9775	0,0205
0,15	96,95	93,47	93,45	92,43	16,77	19,29	8,54	0,9337	0,9693	0,9625	0,0570
0,2	92,78	93,66	93,64	92,41	15,56	18,89	8,10	0,9143	0,9992	0,941	0,1417
0,25	107,11	95,52	95,49	94,51	18,11	18,94	8,13	0,9307	0,9396	0,9265	0,2223
0,3	111,25	98,95	98,92	98,17	18,78	19,31	8,51	0,9777	0,9457	0,9342	0,1791
0,35	121,84	102,76	102,74	101,87	20,62	19,73	8,94	0,9808	0,9525	0,9426	0,1371
0,4	123,98	107,25	107,23	106,22	20,93	20,28	9,51	0,9845	0,9642	0,957	0,0772
0,45	140,55	112,17	112,16	111,12	23,91	20,95	10,20	0,9934	0,9711	0,9655	0,0501
0,5	156,17	116,95	116,95	116,01	26,67	21,64	10,91	0,9795	0,9753	0,9707	0,0366
0,55	141,04	120,91	120,91	119,65	23,76	22,10	11,39	0,9921	0,9782	0,9742	0,0284
0,6	148,65	124,20	124,20	123,05	25,00	22,53	11,83	0,9674	0,9801	0,9767	0,0234
0,65	158,14	127,25	127,25	126,02	26,59	22,89	12,20	0,9971	0,9827	0,9798	0,0176
0,7	155,88	130,42	130,43	129,32	25,91	23,30	12,61	0,9708	0,984	0,9813	0,0152
0,75	156,10	134,16	134,17	132,81	25,62	23,72	13,05	0,9887	0,9851	0,9827	0,0131
0,8	153,23	139,44	139,46	137,42	24,77	24,30	13,64	0,9996	0,9882	0,9863	0,0082
0,85	198,19	149,72	149,74	147,57	31,97	25,72	15,11	0,9931	0,9917	0,9905	0,0040
0,9	278,23	187,97	187,99	181,48	44,37	30,85	20,40	0,9844	0,993	0,9923	0,0028
Média	160,85	119,30	119,30	129,51	26,49	22,01	13,23	0,9739	0,97537	0,9671	$\sum Res^2 = 1,0345$

Com relação ao método de Friedman, observa-se uma tendência crescente tanto na energia de ativação quanto em $\ln [Af(\alpha)]$ à medida em que se aumenta a conversão da reação. Foram obtidos valores de $160,85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $26,49 \text{ min}^{-1}$ para a energia de ativação aparente e para a média de $\ln [Af(\alpha)]$, respectivamente. Além disso, é observado também no método Friedman, que entre conversões correspondentes a 0,1 e 0,8 a energia de ativação apresentou variações em torno de $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Contudo, em conversões superiores a 0,8 há aumentos significativos na energia de ativação, apresentando comportamento exponencial. Isso significa que em altas conversões, níveis energéticos cada vez mais elevados são necessários para dar início à reação de degradação. Portanto, a degradação completa da resina ocorre com o consumo crescente e contínuo do calor por parte da amostra.

O método KAS, de maneira geral, concorda com o método FWO, sem variações significativas, tanto qualitativamente quanto quantitativamente, ao comparar-se as Figuras 5.9 e 5.10. Também foi determinada a mesma energia de ativação aparente em ambos os métodos, sendo de $119,30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Além disso, valores de correlação de ajuste linear para os três métodos discutidos mostram elevado ajuste dos dados, com exceção da faixa entre 0,15 e 0,30, que apresentaram baixas correlações lineares. Isso pode estar associado a região que corresponde ao primeiro evento de degradação observado nos dados de DTG. Alguns autores separaram os picos obtidos em regiões distintas de reações (PEREJÓN et al., 2010; JANKOVIC, 2014). Entretanto, como o primeiro evento não corresponde a um pico característico, os dados foram avaliados assumindo um único passo de degradação entre 200 e 500 °C.

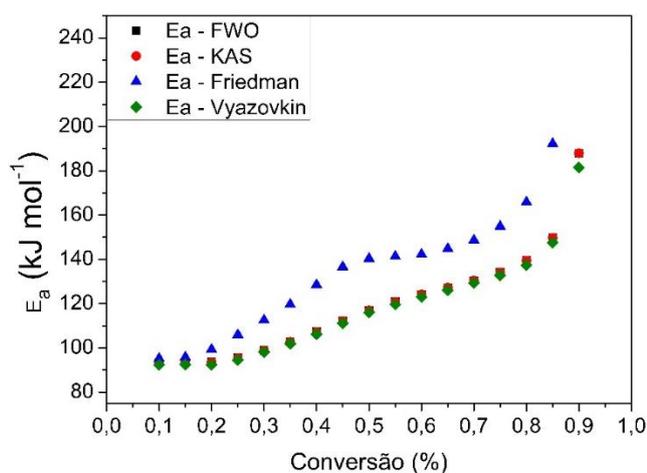
Além do mais, similarmente ao método de Friedman, o aumento da conversão promove valores mais elevados de energia de ativação e $\ln(A/g(\alpha))$ nos métodos FWO e KAS. Contudo, embora tenha sido obtidos bons ajustes lineares, o método KAS foi inferior aos demais.

Por fim, o método isoconvensional de Vyazovkin, segundo o próprio autor considerado o mais eficaz entre todos, apresentou valores de energia de ativação mais próximos aos métodos FWO e KAS se comparado ao Friedman. Além disso, a energia de ativação aparente por Vyazovkin foi levemente superior aos métodos FWO e KAS, porém significativamente menor ao calculado por Friedman.

A Figura 5.11 apresenta a comparação das aplicações dos métodos Friedman, FWO, KAS e Vyazovkin para obtenção de E_a versus α . Pode-se afirmar que o método derivativo se apresentou inferior quando comparado aos métodos integrais, pois se desvia dos valores

referência do método Vyazovkin, principalmente na medida em que valores de conversão próximos da unidade são considerados. Portanto, os métodos integrais podem ser assumidos eficazes para obtenção dos parâmetros termoquímicos do processo de reciclagem de compósitos de fibra de carbono.

Figura 5. 11 - Análises isoconversionais (a aplicação dos métodos Friedman, FWO, KAS e Vyazovkin) do processo de pirólise não isotérmica de amostras de prepreg para obtenção do comportamento da energia de ativação



5.2.2.3 Métodos de ajuste linear

O método de cinética por ajuste linear foi aplicado aos dados experimentais para todas as taxas de aquecimento. A curva foi linearizada por meio da otimização da correlação de Pearson (função objetivo) e as variáveis foram as constantes n e m da equação de Sestak-Berggren modificada. A Figura 5.12 apresenta a linearização otimizada, e os valores das constantes da equação, da energia de ativação aparente, da constante cA e da correlação de Pearson estão apresentados na Tabela 5.7.

Os dados experimentais aplicados na região de degradação térmica para cada taxa de aquecimento mostraram correlação linear satisfatória e o valor da energia aparente de ativação foi de $144,17 \text{ kJ.mol}^{-1}$, cujo resultado se mostra próximo aos obtidos pelos métodos isoconversionais na seção anterior. Isso permite enfatizar que a partir da análise combinada foi possível determinar os parâmetros cinéticos de maneira confiável e a busca pelo mecanismo de reação mais adequado pode ser obtida. Para tanto, foram aplicados os modelos cinéticos ideais apresentados na Tabela 3.3 e comparados com a Equação de Sestak-Berggren, conforme apresenta a Figura 5.13.

Figura 5.12 - Análise combinada de curvas referentes a degradação não isotérmica da amostra prepreg em atmosfera inerte sob taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 50 K/min

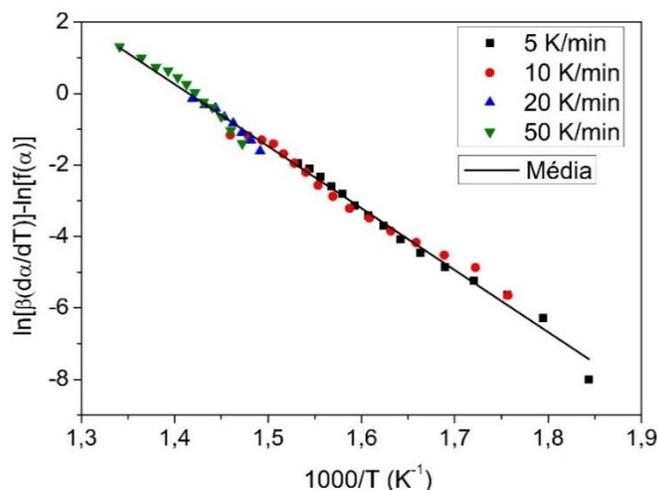
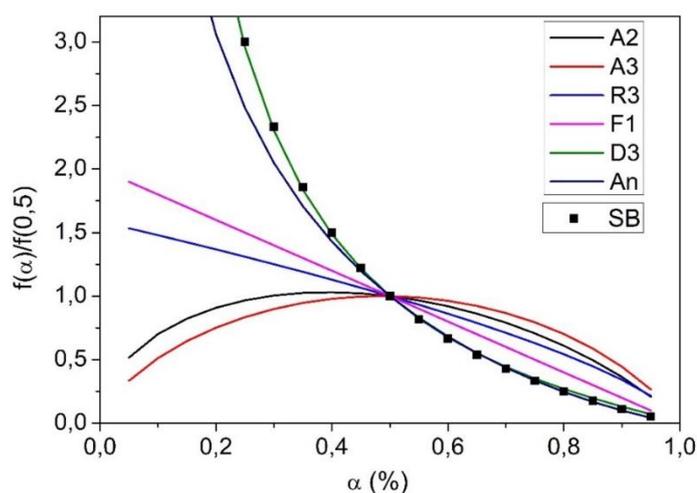


Tabela 5.7 - Parâmetros cinéticos e de otimização da análise combinada para amostra prepreg

Resultados da otimização da análise combinada				
R^2	E_a (kJ.mol ⁻¹)	cA (min ⁻¹)	m	n
0,9913	144,17	4,54E+10	-1	1

Figura 5.13 - Comparação das funções $f(\alpha)$ (linhas sólidas) normalizadas a $\alpha=0,5$ correspondentes a alguns modelos cinéticos ideais com a equação reduzida de Sestak-Berggren (pontos) e os valores das constantes $n = 1$ e $m = -1$, para degradação não isotérmica da amostra *prepreg*



Analisando a Figura 5.13, pode-se notar que a equação reduzida de Sestak-Berggren (SB) se ajusta de maneira mais eficaz ao modelo cinético de difusão tridimensional (D3). Portanto, a modelagem característica deste fenômeno físico é a que melhor explica a degradação da amostra *prepreg* quando são assumidas uma única reação e a validação da cinética combinada.

Para fortalecer as evidências que o modelo cinético D3 é o que melhor se ajusta aos dados experimentais, o método de Coats-Redfern foi aplicado, fazendo uso da Equação 20, em que todos os modelos cinéticos ideais na Tabela 3.3 foram linearizados e a busca da melhor correlação linear foi investigada. A Tabela 5.8 apresenta os resultados do método CR.

De fato, o melhor ajuste linear foi obtido para o modelo D3 e a energia de ativação aparente foi em torno de 150 kJ/mol, cujo valor é próximo ao encontrado por meio da cinética combinada. Além disso, o método CR também concorda com os resultados de energia de ativação aparente calculados por meio dos métodos isoconversionais. É importante ressaltar que este resultado representa, matematicamente, o melhor ajuste dos dados experimentais, contudo, fisicamente não se pode afirmar que a degradação térmica ocorre unicamente pela difusão tridimensional das moléculas que são liberadas ao aquecer o sólido, tendo em vista que a pirólise é uma reação mais complexa.

Referente aos resultados de CR, pode-se notar que em taxas de aquecimento de 5 e 10 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, não há mudança significativa na energia de ativação aparente. Entretanto, para taxas de aquecimento superiores, existe uma relação diretamente proporcional entre a energia de ativação aparente e a taxa de aquecimento. Isso indica que em taxas mais elevadas se torna mais difícil a quebra de ligação química, necessitando atingir níveis de temperatura mais elevados para adquirir a energia mínima requerida à reação (ZHENG et al., 2018).

Tabela 5.8 - Valores de energia de ativação para a amostra prepreg pelo método CR

β ($K \cdot \text{min}^{-1}$)	Ea (kJ.mol ⁻¹), A (min ⁻¹) e R ²	Ordem de reação			Difusão				Geometria de contração			Nucleação aleatória		Cisão Polimérica aleatória L2
		R0	R1	R2	D1	D2	D3	D4	R2	R3	A2	A3		
5	R ²	0,9578	0,9936	0,9794	0,9656	0,9788	0,9897	0,9833	0,9823	0,9876	0,9909	0,9864	0,9870	
	Ea	52,23	71,77	98,34	114,55	125,47	139,06	129,94	61,13	64,48	30,83	17,19	128,81	
	A	8,3.10 ²	7,4.10 ⁴	2,82.10 ⁷	1,3.10 ⁸	7,5.10 ⁸	3,3.10 ⁹	4,5.10 ⁸	3,3.10 ³	4,7.10 ³	1,5.10 ¹	6,3.10 ⁻¹	2,9.10 ⁹	
10	R ²	0,9537	0,9921	0,9789	0,9626	0,9766	0,9880	0,9812	0,9798	0,9855	0,9887	0,9828	0,9848	
	Ea	51,06	70,36	96,59	112,44	123,24	136,66	127,66	59,86	63,16	30,01	16,56	126,53	
	A	9,8.10 ²	7,7.10 ⁴	2,5.10 ⁷	9,9.10 ⁷	5,3.10 ⁸	2,2.10 ⁹	3,1.10 ⁸	3,7.10 ³	5,1.10 ³	2,0.10 ¹	9,6.10 ⁻¹	2,0.10 ⁹	
20	R ²	0,9731	0,9907	0,9417	0,9782	0,9880	0,9939	0,9910	0,9907	0,9928	0,9883	0,9845	0,9943	
	Ea	57,08	80,84	115,26	124,92	137,68	154,29	143,12	67,68	71,76	35,04	19,77	143,24	
	A	4,1.10 ³	6,5.10 ⁵	8,2.10 ⁸	8,1.10 ⁸	5,8.10 ⁹	3,9.10 ¹⁰	3,9.10 ⁹	2,0.10 ⁴	3,2.10 ⁴	8,8.10 ¹	3,3.10 ⁰	3,3.10 ¹⁰	
50	R ²	0,9742	0,9940	0,9458	0,9788	0,9896	0,9962	0,9928	0,9931	0,9956	0,9926	0,9905	0,9958	
	Ea	63,32	89,51	127,36	137,75	151,83	170,12	157,82	75,01	79,51	39,20	22,43	157,94	
	A	2,4.10 ⁴	5,1.10 ⁶	9,9.10 ⁹	1,1.10 ¹⁰	8,9.10 ¹⁰	7,4.10 ¹¹	6,5.10 ¹⁰	1,3.10 ⁵	2,2.10 ⁵	4,0.10 ²	1,3.10 ¹	5,5.10 ¹¹	
Valor médio	R²	0,9647	0,9926	0,9615	0,9713	0,9832	0,9919	0,9871	0,9865	0,9904	0,9901	0,9860	0,9905	
	Ea	55,92	78,12	109,39	122,41	134,55	150,03	139,64	65,92	69,73	33,77	18,99	139,13	
	A	7,4.10³	1,5.10⁶	2,7.10⁹	2,9.10⁹	2,4.10¹⁰	2,0.10¹¹	1,7.10¹⁰	4,0.10⁴	6,6.10⁴	1,3.10²	4,5.10⁰	1,5.10¹¹	

5.2.2.4 Mecanismos de reação

Os mecanismos de reação foram discutidos na seção dos métodos de ajuste linear, entretanto nesta seção são apresentados utilizando o método introduzido por Málek, que independe de análises prévias. Para tanto, foram calculadas as funções $z(\alpha)$ e $y(\alpha)$ para todos os dados experimentais de degradação térmica, utilizando as Equações 3.15 a 3.18. Os resultados estão apresentados nas Figura 5.14 e 5.15.

Figura 5.14 - Função $z(\alpha)$ para determinação do mecanismo de reação

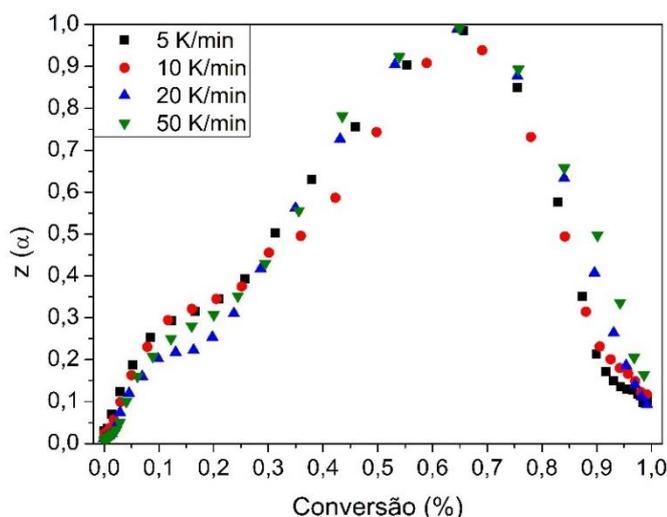
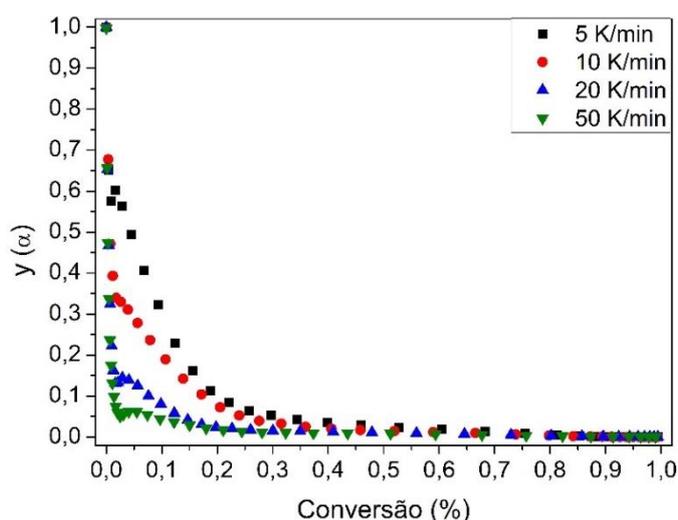


Figura 5.15 - Função $y(\alpha)$ para determinação do mecanismo de reação



A função $z(\alpha)$ mostra que os pontos de máximo para cada taxa de aquecimento são para valores de conversão aproximadamente 0,65, enquanto a função $y(\alpha)$ apresenta forma côncava e valores de máximo para conversão iguais a zero em todos os casos. Os valores exatos estão apresentados na Tabela 5.9. Baseado nestes resultados e observando o diagrama

esquemático da Figura 3.6, pode-se concluir que as equações que melhor explicam o mecanismo cinético envolvido podem ser o modelo Johnson-Mehl-Avrami (JMA) ou a difusão tridimensional (D3). Contudo, como a difusão tridimensional já foi selecionada pelos métodos de cinética combinada e de CR, essa foi também escolhida para testar o ajuste aos dados experimentais.

Tabela 5.9 - Valores de α_N^∞ e α_M^∞ para os dados experimentais de TG considerando cada taxa de aquecimento

β (k.min ⁻¹)	α_N^∞	α_M^∞
5	0,647	0
10	0,660	0
20	0,646	0
50	0,685	0

Antes do ajuste, foram calculados os valores do fator pré-exponencial por meio da Equação 3.19 e os resultados são mostrados na Tabela 5.10. É importante destacar que foi considerado o valor da energia de ativação aparente obtido pelo método CR.

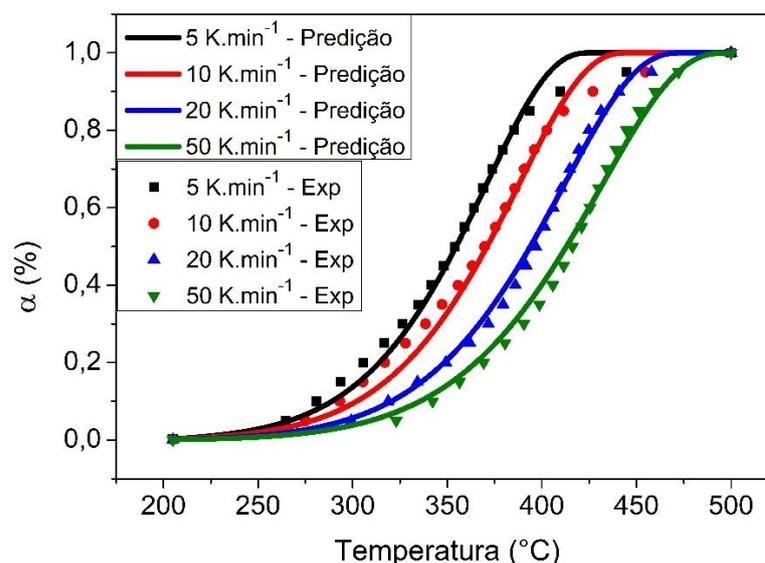
Tabela 5.10 - Valores do fator pré-exponencial para cada taxa de aquecimento, considerando o modelo cinético D3 e $E_a = 150,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$

β (K.min ⁻¹)	$A \cdot 10^{-10}$ (min ⁻¹)
5	3,16
10	2,90
20	2,08
50	2,32
média	2,61

Com os valores pré-exponenciais, foi possível obter uma expressão média para a taxa de conversão da reação de degradação térmica e está apresentada na Equação 5.4. A predição do modelo D3 por meio da Equação 26 e os dados experimentais, para valores de conversão em função da temperatura, estão apresentados na Figura 5.16 para as distintas taxas de aquecimento consideradas.

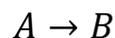
$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{3A}{2\beta} \frac{(1-\alpha)^{2/3}}{[1-(1-\alpha)^{1/3}]} e^{\left(-\frac{18045,47}{T}\right)} \quad 5.4$$

Figura 5.16 - Predição do modelo cinético D3 e dados experimentais referentes a conversão em função da temperatura para a amostra prepreg



De maneira geral, os dados preditos estão em conformidade com os dados experimentais. Isso permite afirmar que o modelo cinético ideal de difusão tridimensional possui bom ajuste para a degradação térmica da matriz presente na amostra *prepreg*. Porém, em conversões elevadas, o comportamento das curvas preditas se mostrou distinto ao comportamento experimental. Isso pode estar associado com a tentativa de explicar uma reação com alto grau de complexidade utilizando um único estágio de reação, quando na verdade, ela possivelmente ocorre em múltiplos estágios. Tanto o diagrama apresentado na Figura 3.6, quanto os métodos de ajuste linear são limitados por não serem capazes de buscar mecanismos complexos que se ajustem aos dados experimentais. Para tanto, deve ser utilizada uma ferramenta computacional que abranja esta possibilidade.

A partir da análise realizada por Moukhina (2012), pode ser afirmado que há dependência do efeito total na taxa de aquecimento, tendo em vista que diferentes taxas promovem massas residuais distintas entre si, como observado na análise TG. Isto é um indicador da presença de etapas competitivas com misturas de componentes, como apresentado na Equação 5.5, em que a contribuição de cada componente é dependente da taxa de aquecimento. Portanto, em razão da evidência de reações competitivas, o *Model Based* do software *NETZSCH THERMOKINETIC NEO* foi utilizado para buscar um mecanismo em que reações competitivas paralelas se ajustem melhor aos dados experimentais ao invés de considerar a reação em uma única etapa.



Como uma provável reação é a difusão tridimensional, essa foi levada em consideração na maioria das simulações realizadas. Dentre as diversas reações competitivas testadas, algumas são comparadas na Tabela 5.11, tendo como função objetivo de otimização o coeficiente de correlação entre os dados preditos pelo modelo testado e os dados experimentais. Também são mostrados os parâmetros otimizados.

Tabela 5.11 - Parâmetros cinéticos de reações competitivas determinados para a prepeg

Reações	E_a (kJ.mol ⁻¹)	$\log A$ (min ⁻¹)	Ordem n	K_{cat}	Fração de contribuição	R^2	
I	D3	104,55	4,627	-	-	0,778	0,9986
	Cn	129,81	7,857	1,99	0,72	1,224	
II	D3	219,83	13,716	-	-	0,949	0,9971
	Fn	77,59	3,815	1,65	-	1,051	
III	D3	219,08	13,588	-	-	1,063	0,9966
	An	88,88	4,668	0,765	-	0,937	
IV	Fn	92,43	-10,444	1	-	0,95	0,9978
	Cn	90,81	4,965	2,03	0,01	1,05	

Foi observado que o melhor ajuste é obtido pela reação competitiva de difusão tridimensional e autocatálise (reação I), sendo o valor do coeficiente de correlação igual a 0,9986. Além disso, a energia aparente de ativação da reação de autocatálise é equivalente à obtida pelo método isoconversional de Vyazovkin, o que demonstra tanto a eficácia deste método, bem como fortalece a validade dos modelos cinéticos determinados. Tranchard et al. (2017) também obteve reações características à autocatálise e o justificou a partir dos gases liberados, analisados através de TG-FTIR, que contribuem para tal reação. De maneira similar, como a amostra *prepeg* corresponde a resina epóxi pré-impregnada e reforçada com fibras de carbono, pode ser feita uma suposição de que alguns gases que contribuem para autocatálise, como amônia, COS e dióxido de enxofre, podem estar presentes nos gases voláteis liberados durante a degradação da resina, contribuindo para a reação. Além disso, outros gases, tais como CO₂, CO e H₂O, podem contribuir para a difusão tridimensional no interior da amostra.

Outra análise observada é que a fração de contribuição da autocatálise é superior ao da difusão tridimensional. Como o aumento da taxa de aquecimento altera a massa residual, ela também modifica a proporção dos produtos B e C na mistura final. Isto significa que a

diminuição da taxa de aquecimento move a reação 1 (D3) para temperaturas mais baixas, tornando a reação 1 dominante do processo. Consequentemente, o aumento da taxa de aquecimento gera quantidades mais elevadas do produto C (reação 2) por autocatálise. Portanto, quando taxas de aquecimento relativamente altas são analisadas, apenas a energia de ativação da reação 2 será obtida, como foi o caso da energia de ativação determinada pelos métodos isoconversionais.

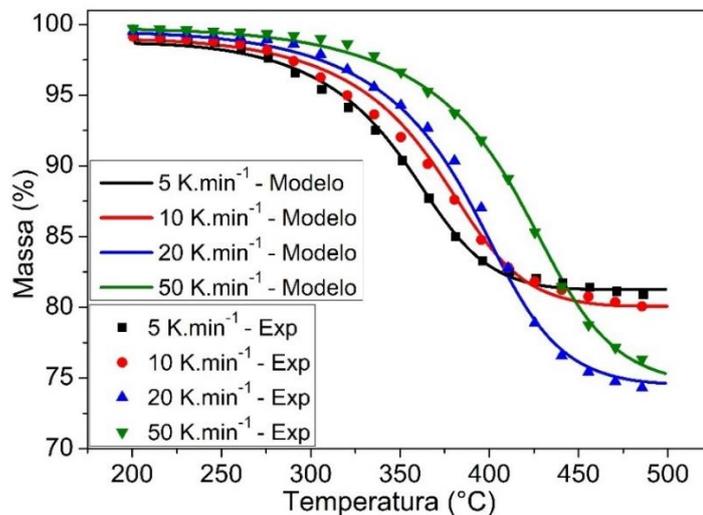
Por fim, a reação competitiva I foi assumida como a mais adequada para explicar o modelo cinético com base nos dados experimentais e está apresentada nas Equações 5.6, 5.7 e 5.8. Além disso, os dados preditos e experimentais referentes a fração mássica do componente são apresentados na Figura 5.17. Pode-se notar que os dados preditos se ajustam satisfatoriamente aos dados experimentais na região de degradação quando uma reação de autocatálise em competição com outra reação de difusão tridimensional são assumidas.

$$\frac{\partial \alpha_1}{\partial T} = \frac{3A}{2\beta} \frac{(1 - \alpha_1 - \alpha_2)^{2/3}}{[1 - (1 - \alpha_1 - \alpha_2)^{1/3}]} e^{-Ea/RT} \quad 5.6$$

$$\frac{\partial \alpha_2}{\partial T} = A(1 - \alpha_1 - \alpha_2)^n (1 + K_{cat}\alpha_2) e^{-Ea/RT} \quad 5.7$$

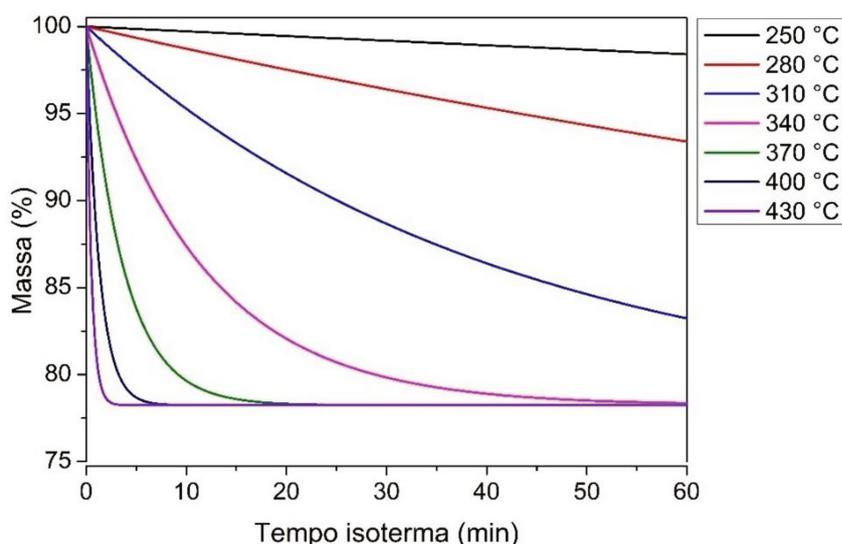
$$m = m_0 - \Delta m \left[\text{Fração1} \int_0^{\alpha_1} \left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial T} \right) dT + \text{Fração2} \int_0^{\alpha_2} \left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial T} \right) dT \right] \quad 5.8$$

Figura 5.17 - Predição do modelo cinético da reação competitiva I e dados experimentais referentes a fração mássica em função da temperatura para a amostra prepeg



Ao considerar válido o mecanismo cinético de múltiplos passos, é possível realizar medições preditivas referentes a análises de degradação isotérmicas da amostra *pregreg*. Portanto, foram avaliadas, num intervalo de 60 minutos, a perda de massa ao longo do tempo para temperaturas entre 250 °C e 430 °C, variando a cada 30 °C. A Figura 5.18 apresenta os resultados de tais predições.

Figura 5.18 - Análises preditivas de degradação isotérmica da amostra *pregreg* em intervalos de tempo de 60 minutos para temperaturas entre 250 °C e 430 °C



Pode se observar que a medida em que se aumenta a temperatura, tempos menores são necessários para atingir a degradação completa da resina presente na composição da amostra *pregreg*. Entretanto, em temperaturas entre 250 e 310 °C, é preciso um intervalo de tempo superior a 60 minutos e talvez nem toda resina seja decomposta em tais isotermas, o que torna inviável um processo de reciclagem nestas condições. Já em 340 °C, um tempo aproximado de 55 minutos garante remoção completa da resina. Porém, na isoterma de 430 °C, um tempo inferior a 5 minutos resulta em mesmas condições de decomposição do caso anterior. De maneira geral, pode se notar que temperaturas superiores à 400 °C, necessitam de curtos intervalos de tempo para reciclagem da amostra *pregreg*, sendo viável reciclá-la nestas isotermas, em termos de consumo energético e tempo de produção.

5.2.3 Simulação de predição dinâmica da degradação térmica

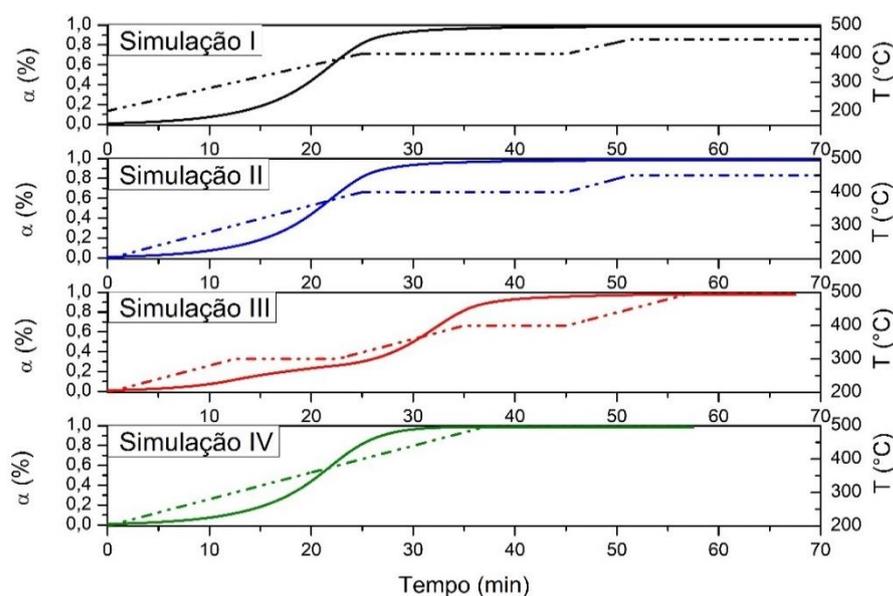
Foram realizadas simulações de predição dinâmica da degradação térmica da amostra *pregreg*, utilizando o software *NETZSCH KINETIC NEO*. As condições utilizadas para as

simulações estão indicadas na Tabela 5.12. Os resultados das simulações são apresentados na Figura 5.19.

Tabela 5.12 - Condições de temperatura inicial (T_i), temperatura final (T_o), taxa de aquecimento (β) e tempo (min) das simulações de predição dinâmica da amostra prepeg

Condições	T_i (°C)	T_o (°C)	β (K/min)	Tempo (min)
Simulação I	200	400	5	40
	400	400	0	20
	400	450	5	10
	450	450	0	20
Simulação II	200	400	8	25
	400	400	0	20
	400	450	8	6,25
	450	450	0	20
Simulação III	200	300	8	12,5
	300	300	0	10
	300	400	8	12,5
	400	400	0	10
	400	500	8	12,5
Simulação IV	200	500	8	37,5
	500	500	0	20

Figura 5.19 - Simulações de predição da degradação térmica da amostra prepeg em termos de conversão em função do tempo. Eixo de temperatura (linha pontilhada) e eixo de conversão (linha cheia)



Primeiramente, a taxa de aquecimento máxima do reator, devido às resistências térmicas, é de 8 K/min. Portanto, uma comparação entre esta taxa e uma taxa inferior ($5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) foi comparada (Simulações I e II). A partir disso, claramente observa-se que não se obteve diferenças significativas no tempo necessário para degradação da resina. Em razão disso, foi assumida a taxa de aquecimento máximo para as demais simulações.

Além disso, a simulação III mostra o comportamento da conversão em função do tempo para degraus de aquecimento e isotermas, que ocorrem a cada 100 °C, num intervalo de isoterma correspondente a 10 minutos. Enquanto isso, a simulação IV apresenta o comportamento da conversão em função do tempo para aquecimento de 200 °C a 500 °C da amostra com uma isoterma de 10 minutos no final. Comparando-as entre si, a simulação IV exige um tempo inferior para degradação completa da resina, não sendo necessário a isoterma. Portanto, é mais adequado aquecimentos em com uma única rampa de aquecimento ao invés de aquecimentos graduais com isotermas entre eles. Também, comparando a simulação IV com a predição isotérmica a 430 °C, pode se concluir que é mais vantajoso iniciar o processo de reciclagem por meio de degradações não isotérmicas, visto que na medida que se aquece a amostra, a degradação ocorre simultaneamente, o que economiza no tempo de produção e gasto energético.

5.3 RECICLAGEM TERMOQUÍMICA DO COMPÓSITO

Como o tempo de isoterma não se mostrou uma variável significativa nas simulações de predição dinâmica, o planejamento experimental foi proposto com os seguintes fatores:

- Temperatura de degradação;
- Banhos térmicos.

A Tabela 5.13 apresenta os fatores com os níveis escolhidos para cada uma delas, após alguns experimentos prévios realizados. Vale notar que, para a escolha dos níveis de temperatura, foi levado em conta a maleabilidade da fibra de carbono após reciclagem, tendo em vista que o posterior processo de remanufatura, como forma de preparo dos corpos de prova para os ensaios de tração, depende da boa maleabilidade do reforço fibroso para garantir boa permeabilidade da resina entre as camadas.

Tabela 5.13 - Fatores utilizados no planejamento experimental e seus respectivos níveis

Fatores	Níveis		
	-1	0	1
Temperatura de degradação / °C	600	625	650
Banhos térmicos	0	1	2

Devido aos ensaios de tração necessitar da remanufatura do compósito utilizando cinco camadas de laminação, foram utilizadas cinco repetições para cada condição do planejamento. Portanto, foi empregada a metodologia de planejamento fatorial tipo 2^2 , com cinco repetições tanto para os níveis inferior e superior quanto para o ponto central, a fim de realizar o cálculo do erro puro dos experimentos e, também, ser possível promover a laminação das cinco camadas. A Tabela 5.14 apresenta a matriz do planejamento experimental codificado.

Tabela 5.14 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 com cinco repetições para cada condição, com pontos centrais (C), para os experimentos de reciclagem termoquímica do compósito

Experimento	T (°C)	Banho
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5 (C)	0	0
6	-1	-1
7	+1	-1
8	-1	+1
9	+1	+1
10 (C)	0	0
11	-1	-1
12	+1	-1
13	-1	+1
14	+1	+1
15 (C)	0	0
16	-1	-1
17	+1	-1
18	-1	+1
19	+1	+1
20 (C)	0	0
21	-1	-1
22	+1	-1
23	-1	+1
24	+1	+1
25 (C)	0	0

A sequência de realização dos 25 experimentos foi realizada aleatoriamente para minimizar erros sistemáticos do processo de reciclagem termoquímica. É importante destacar que os demais parâmetros do processo, como temperatura inicial do reator, tempo de isoterma de degradação e temperatura do banho foram mantidos constantes ao longo dos experimentos.

5.3.1 Análise imediata

Como foi visto na caracterização preliminar da matéria prima, o teor de cinzas é praticamente nulo quando comparado ao teor de voláteis e carbono fixo. Por essa razão, no estudo estatístico da análise imediata das fibras de carbono recuperadas não se considerou o teor de cinzas. Além disso, os experimentos foram realizados em triplicata, com três pontos centrais, utilizando como amostragem pequenas quantidades das fibras recuperadas que se soltaram de suas extremidades após os experimentos.

A análise imediata dos teores de voláteis e carbono fixo foi realizada como comparativo entre os respectivos teores obtidos da FPI. Portanto, os valores apresentados indicam, em porcentagem, a razão entre o teor obtido para a fibra reciclada e o teor da FPI.

5.3.1.1 Razão de materiais voláteis

Primeiramente foi avaliada a razão de material volátil (RV), conforme apresentado na Equação 5.9. Se espera valores mais próximos de zero quanto possível para esta resposta, pois como é de interesse recuperar apenas a fibra de carbono, isso indica que a quantidade remanescente de material volátil no reciclado é baixa, enquanto a quantidade de fibra de carbono é elevada. Conforme apresenta a matriz de RV na Tabela 5.15, os valores variaram entre 6,28 % e 12,44 %. Devido ao princípio da hierarquia, retirando a interação entre o banho e a temperatura, visto que não apresentou significância estatística, obteve-se as estimativas dos efeitos de ambas as variáveis a partir da análise estatística. A Tabela 5.16 apresenta os efeitos estimados para a resposta teor de cinzas.

$$RV = \frac{Vol_{FR}}{Vol_{FPI}} \quad 5.9$$

Em que:

Vol_{FR} – teor de material volátil do reciclado (%);

Vol_{FPI} – teor de material volátil da FPI (%)

A temperatura apresentou um efeito significativo, enquanto o banho térmico não apresentou significância estatística para a resposta analisada. A melhor visualização da intensidade do efeito é ilustrada por meio do Diagrama de Pareto da Figura 5.20, onde a linha tracejada indica o limite de confiança de 95 %.

A temperatura, por apresentar efeito negativo, indica que essa variável afeta negativamente a mudança no teor de voláteis à medida que passa de um nível inferior para o nível superior. Isso significa que, à medida que a degradação ocorre em temperaturas mais elevadas, a quantidade de material volátil restante é menor em comparação com o valor da FPI. Sabe-se, também, que o material volátil presente no produto reciclado se relaciona intimamente com a possível quantidade de matriz polimérica residual e a presença de *sizing*, esse último responsável pelo recobrimento das fibras de carbono. Esse indicativo pode ser mais bem avaliado com uma análise morfológica do material reciclado, em que é possível visualizar se há restos de resina na superfície e, também, evidenciar a presença ou não do *sizing* após reciclagem.

Tabela 5.15 - Matriz de planejamento experimental e resposta razão de voláteis

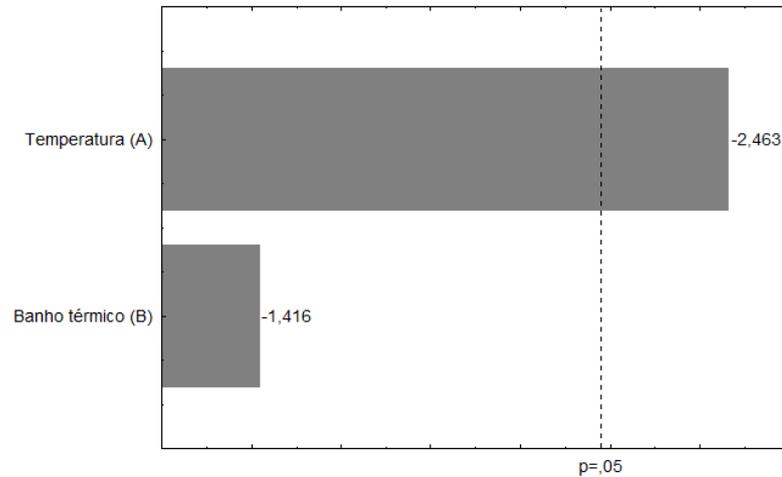
Experimento	T (°C)	Banho	Razão voláteis (%)
1	-1	-1	9,95
2	+1	-1	9,73
3	-1	+1	11,70
4	+1	+1	7,41
5 (C)	0	0	6,28
6	-1	-1	10,26
7	+1	-1	8,57
8	-1	+1	9,23
9	+1	+1	6,50
10 (C)	0	0	7,96
11	-1	-1	12,44
12	+1	-1	6,80
13	-1	+1	7,17
14	+1	+1	7,60
15 (C)	0	0	6,83

Tabela 5.16 - Efeitos estimados para a resposta razão de voláteis

Termo	Efeito	Coef.	Erro padrão	t(21)	p
Constante		8,867	0,428	20,712	0,000
Temperatura (A)	-2,358	-1,179	0,957	-2,463	0,030
Banho (B)	-1,355	-0,678	0,957	-1,416	0,182

Erro Puro = 3,252 R-sqr = 40,21 % R-Sq (adj) = 30,24 %

Figura 5.20 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para a resposta razão de voláteis



Para avaliar se há significância estatística de regressão linear entre os dados nos limites estudados, foi realizada uma análise de variância, a qual está apresentada na Tabela 5.17. Dessa forma, foi utilizado o teste F (*Fischer*), obtido a partir da Equação 5.10, e comparou-se com o valor tabelado no programa *Statistica*. Sabendo que a equação de regressão linear pode ser representada pela Equação 5.11, o ajuste linear será adequado quando $F_{R,r\,calc} > F_{R,r\,Tab}$, indicando que há 95 % de probabilidade de que a constante β_1 seja diferente de zero, o que evidencia que o modelo de regressão linear testado é significativo. É importante ressaltar que R e r são, respectivamente, os graus de liberdade da regressão e do erro residual.

$$F_{R,r\,calc} = \frac{MQ_R}{MQ_r} \quad 5.10$$

Em que:

MQ_R – Média quadrática da regressão;

MQ_r – Média quadrática do erro residual.

$$w = \beta_L + \beta_A \cdot J + \varepsilon \quad 5.11$$

Em que:

w – Resposta do planejamento;

β_L – Coeficiente linear;

β_A – Coeficiente angular;

J – Fator;

ε – Diferença entre o valor experimental e o valor ajustado pelo modelo.

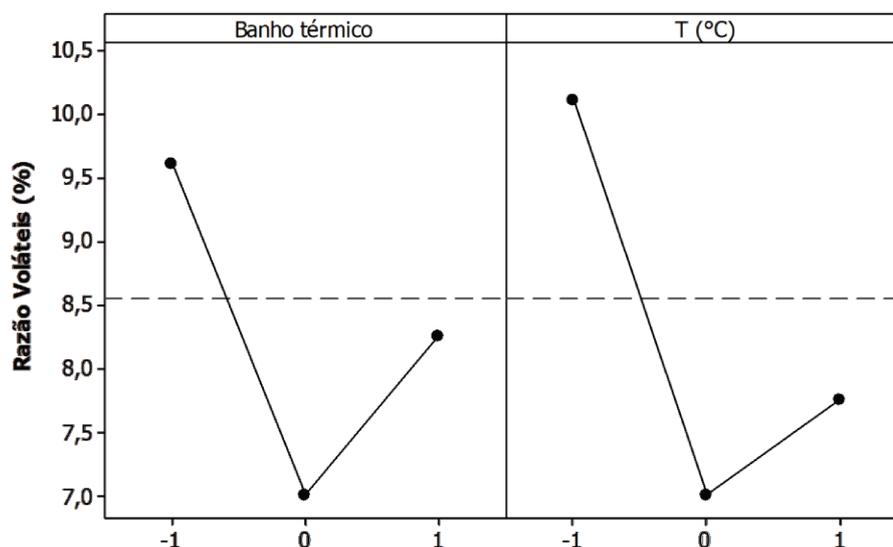
Tabela 5.17 - Análise de variância dos efeitos correspondentes à razão de voláteis

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	$F_{R,r_{Calc}}$	$F_{R,r_{Tab}}$
Regressão	22,182	2	11,091		
Erro residual	32,521	10	3,252	3,410	4,103
Falta de ajuste	0,468	2	0,234		
Total	55,171	14	3,941		

GL – Graus de liberdade; SQ – Soma Quadrática; MQ – Média Quadrática

Dado que o F calculado (MQ_R/MQ_r) apresentou um valor inferior ao F tabelado, isso indica que os dados não podem ser ajustados linearmente. Ademais, pode ser visualizado que o coeficiente de correlação linear ajustado possui um valor relativamente baixo (30,24 %). Por meio da Figura 5.21, observa-se como ocorrem as mudanças na razão de voláteis a medida em que se alteram os níveis dos fatores.

Figura 5.21 - Médias marginais com os limites de confiança da razão de voláteis em função do banho térmico e da temperatura de degradação



Percebe-se pelas médias marginais que de fato não há comportamento linear entre os níveis. Além disso, a alteração do nível de temperatura de degradação promove maiores mudanças na RV, embora essa diferença não seja tão expressiva se comparado com o número de banhos térmicos. Por fim, o ponto central apresenta o menor valor de razão de voláteis, indicando que nessa condição os materiais voláteis presentes na FPI foram liberados em maior quantidade.

5.3.1.2 Razão de carbono fixo

Para a razão de carbono fixo (RCF), que expressa o aumento do teor de carbono fixo na fibra de carbono reciclada, como mostra a Equação 5.12, observa-se a matriz de planejamento na Tabela 5.18. Essa razão tem como finalidade expressar o aumento percentual da fibra de carbono reciclada em relação a quantidade inicial da FPI. Espera-se valores elevados, tendo em vista que maiores percentuais de RCF garantem uma quantidade maior de carbono, sendo esse último o principal elemento presente na fibra de carbono.

$$RCF = \frac{CF_{FR}}{CF_{FPI}} \quad 5.12$$

Em que:

$Voláteis_{FR}$ – teor de carbono fixo do reciclado (%);

$Voláteis_{FPI}$ – teor de carbono fixo da FPI (%)

Tabela 5.18 - Matriz de planejamento experimental para a resposta razão de CF

Experimento	T (°C)	Banho	Razão CF (%)
1	-1	-1	149,52
2	+1	-1	149,64
3	-1	+1	148,38
4	+1	+1	150,91
5 (C)	0	0	151,15
6	-1	-1	149,36
7	+1	-1	150,27
8	-1	+1	149,72
9	+1	+1	151,41
10 (C)	0	0	150,55
11	-1	-1	148,16
12	+1	-1	151,24
13	-1	+1	150,84
14	+1	+1	150,81
15 (C)	0	0	151,48

Os valores de RCF variaram de 148,16% até 151,48 %. Para avaliar a influência dos efeitos das variáveis, foi construída a Tabela 5.19. Vale destacar que, pelo princípio da hierarquia, a interação entre os fatores foi removida dos efeitos e a variável curvatura foi incluída.

Tabela 5.19 - Efeitos estimados para a resposta razão de CF

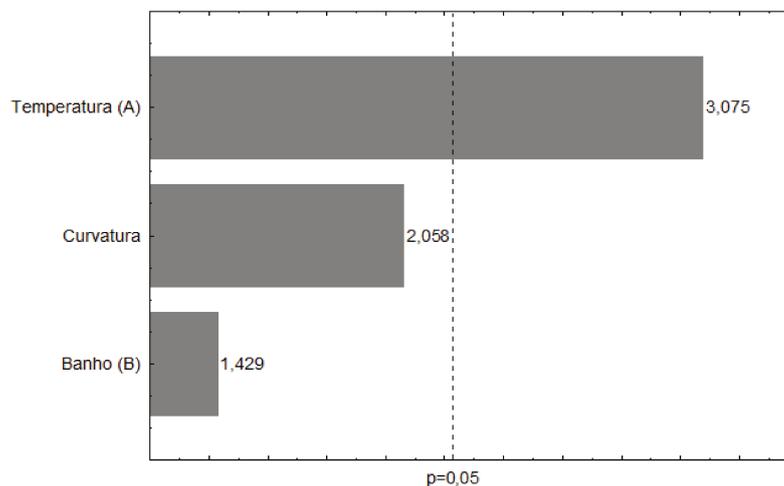
Termo	Efeito	Coef.	Erro padrão	t(21)	p
Constante		150,021	0,225	666,719	0,000
Curvatura	2,071	1,035	1,006	2,058	0,067
Temperatura (A)	1,384	0,692	0,450	3,075	0,012
Banho (B)	0,643	0,322	0,450	1,429	0,184

Erro puro = 0,608 R-sqr = 61,13 % R-Sq (adj) = 50,54 %

Neste caso, a temperatura é o único fator significativo com um nível de 95 % de confiança, apresentando um efeito positivo. Pode-se inferir, a partir disso, que transferindo-se esse fator do nível inferior para o nível superior, há um aumento na resposta razão de CF. Em seguida, a fim de avaliar a ordem de grandeza do efeito, é apresentado o Diagrama de Pareto na Figura 5.22.

À vista disso, o efeito do tratamento térmico está intimamente relacionado com o aumento no teor de carbono fixo, uma vez que, dentro dos limites estudados, o aumento da temperatura remove maior quantidade de materiais voláteis, restando majoritariamente a fibra de carbono na constituição do reciclado. Como pode-se observar na Tabela 5.18, o aumento, em porcentagem, do teor de CF variou em torno de 50% em relação ao da FPI.

Figura 5. 22 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para a resposta razão de carbono fixo



A análise de variância é mostrada na Tabela 5.20. A evidência de que o modelo é significativo costuma ocorrer quanto maior o valor de F obtido a partir dos dados, embora não haja um consentimento na comunidade científica em relação a essa ordem de grandeza. Segundo Barros Neto, Scarmínio e Bruns (2010), esse indicativo é corroborado quando o valor de F calculado é, pelo menos, cerca de dez vezes o valor tabelado. Portanto, a partir disso, o

modelo de regressão linear não é adequado para representar os dados, visto que o valor de F calculado está bem próximo ao do F tabelado no programa *Statistica* então não há 95 % de probabilidade de que a constante β_1 seja diferente de zero.

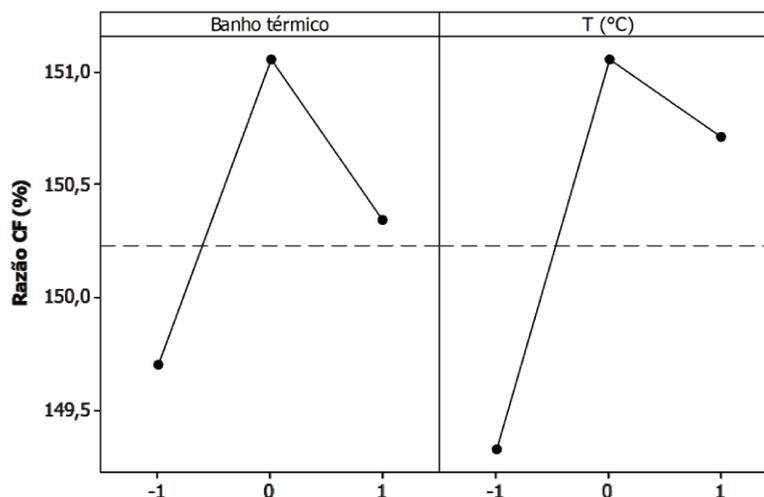
Tabela 5.20 - Análise de variância dos efeitos correspondentes à razão de CF

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	$F_{R,r_{Calc}}$	$F_{R,r_{Tab}}$
Regressão	9,558	3	3,186		
Erro residual	6,076	11	0,552		
Curvatura	2,573	1	2,573	5,768	3,587
Falta de ajuste	0,00039	1	0,00039		
Erro puro	6,076	10	0,608		
Total	15,634	14	1,117		

GL – Graus de liberdade; SQ – Soma Quadrática; MQ – Média Quadrática

O estudo das médias marginais, conforme apresenta a Figura 5.23, indica o comportamento da resposta quando se altera os níveis. Claramente, pode se notar que o comportamento linear não existe nesse intervalo avaliado. Também, é observado que a temperatura possui um intervalo maior entre a maior e a menor resposta, quando comparado ao banho térmico.

Figura 5.23 - Médias marginais com os limites de confiança da razão de carbono fixo em função do banho térmico e da temperatura de degradação



Conclui-se da análise imediata que, embora o efeito da temperatura tenha tido significância estatística para as respostas razão de voláteis e razão de carbono fixo, a ordem de grandeza dos resultados não variou consideravelmente, como pode observado pelas Tabelas 5.15 e 5.18. Com isso, em todas as condições de reciclagem nos níveis estudados, os materiais

voláteis permaneceram em pequenas quantidades e as presenças de carbonos foram elevadas, como era esperado. Entretanto, é importante avaliar se a característica de resistência mecânica se manteve, mesmo se o efeito entre da composição de voláteis e carbono fixo não tenha sido tão considerável.

5.3.2 Grau de *Burn-Off*

O Grau de *Burn-Off* expressa a razão entre a massa consumida durante a degradação termoquímica do compósito e a massa da fibra *prepreg*, ou seja, informa o teor de degradação do material ao longo do processo. Para a resposta de grau de *Burn-off*, observa-se, por meio da Tabela 5.21, que foram obtidos valores entre 37,48 % e 42,50 %. É possível observar que todos os valores de Graus de *Burn-off* foram superiores ao teor de voláteis obtido para a amostra FPI, o que representa que em todas as condições de reciclagem supostamente se deu início a decomposição da fibra de carbono em certo grau.

Tabela 5.21 - Matriz de planejamento experimental e resposta Grau de Burn-Off

Experimento	T (°C)	Banho	BO (%)
1	-1	-1	39,50
2	+1	-1	42,28
3	-1	+1	39,57
4	+1	+1	42,73
5 (C)	0	0	40,30
6	-1	-1	38,69
7	+1	-1	40,24
8	-1	1	39,47
9	+1	+1	42,26
10 (C)	0	0	39,77
11	-1	-1	37,86
12	+1	-1	40,94
13	-1	+1	40,78
14	+1	+1	42,42
15 (C)	0	0	41,72
16	-1	-1	37,48
17	+1	-1	40,48
18	-1	+1	41,61
19	+1	+1	42,50
20 (C)	0	0	40,73
21	-1	-1	37,48
22	+1	-1	40,98
23	-1	1	39,81
24	+1	+1	42,10
25 (C)	0	0	40,29

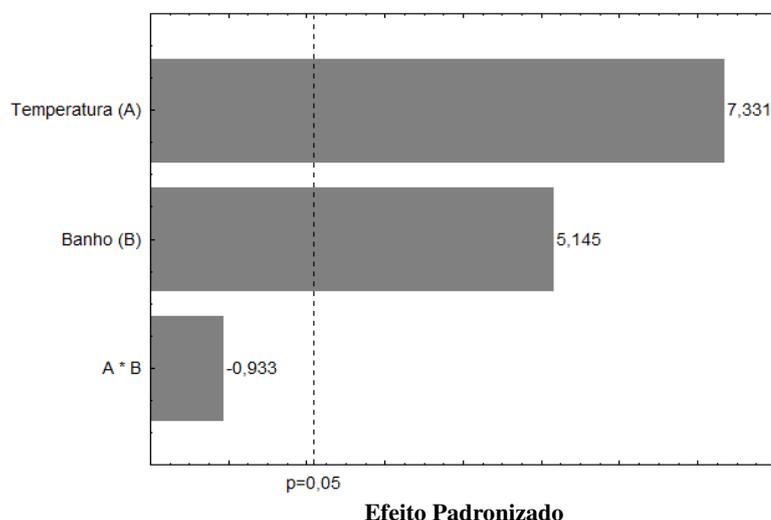
A análise estatística para avaliar a significância dos efeitos estimados e suas interações foi investigada, como mostra a Tabela 5.22. É possível notar que os fatores temperatura de degradação e número de banhos foram significativos. Já a interação entre temperatura e banho não apresenta significância estatística, dado que o valor de p foi superior a 0,05, representando que, a 95 % de confiança, a probabilidade de erro envolvida ao aceitarmos o valor é maior do que seu valor máximo permitido. A ordem de grandeza dos efeitos é mais bem visualizada no Diagrama de Pareto, como mostra a Figura 5.24, em que a linha tracejada representa o limite de significância com 95 % de confiança.

Tabela 5.22 - Efeitos estimados para a resposta Grau de Burn-Off

Termo	Efeito	Coef.	Erro padrão	t(21)	p
Constante		40,480	0,151	274,982	0,000
Temperatura (A)	2,468	1,234	0,337	7,498	0,000
Banho (B)	1,732	0,866	0,337	5,262	0,000
A*B	-0,314	-0,157	0,337	-0,954	0,351

Erro puro = 0,566722 R-sqr = 80,15 % R-Sq (adj) = 77,32 %

Figura 5.24 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para a resposta Grau de Burn-Off



A temperatura de degradação é o efeito mais significativo. Por apresentar um efeito positivo, indica que aumentos do nível inferior para um nível superior promove aumentos no grau de *Burn-Off*, ou seja, dentro dos limites estudados, quanto maior a temperatura, maior o nível de *Burn-Off*. Esse efeito se deve a dois fatores: primeiro, temperaturas superiores aceleram a pirólise, a qual promove a ruptura da estrutura molecular da resina de forma mais intensa, podendo iniciar a degradação da própria fibra de carbono ou do *sizing*, em alguns casos. O outro

fator é que, em temperaturas superiores, os gases voláteis liberados no interior do sistema podem reagir com a superfície a uma taxa mais elevada, provocando o aumento dos níveis de conversão do compósito na fibra de carbono recuperada. Isso é um indicativo de que os mecanismos reacionais obtidos pelo estudo cinético podem de fato influenciar ao longo da degradação, principalmente em uma atmosfera rica de voláteis provenientes da matriz polimérica, como é o caso do sistema reacional experimental empregado. Destaca-se, além disso, que o controle da temperatura deve ser levado em consideração quando se deseja preservar as características de resistência das fibras de carbono. Portanto, o aumento no Grau de *Burn-Off* pode levar a uma destruição das propriedades mecânicas do reforço fibroso.

O número de banhos térmicos apresenta um efeito menor quando comparado a temperatura, mas também possui um efeito positivo e, portanto, indica que aumentos do nível inferior para o nível superior promovem aumentos na resposta Grau de *Burn-Off*. O banho térmico possui três finalidades principais que podem estar relacionadas ao aumento dessa resposta quando em níveis mais elevados: primeiramente, ao mergulhar a FPI na água, a diferença de temperatura entre o material (mesma temperatura do sistema reacional) e a água do banho (temperatura ambiente) promove uma contração repentina no material, o que pode facilitar a quebra das ligações entre a matriz e a fibra ao retornar no reator, em que a dilatação do material também ocorre repentinamente. A segunda finalidade do banho, que pode estar relacionada com a resposta Grau de *Burn-Off*, é em relação ao efeito de oxidação que a água pode exercer após o material ser reinsertado ao sistema reacional, o que pode acarretar aumentos na conversão do material reciclado. Por fim, o banho auxilia na limpeza da superfície do reciclado, removendo qualquer processo de coqueificação formado ao longo da degradação termoquímica, em razão do superaquecimento de voláteis no interior do sistema reacional que entram em contato com a superfície do material e podem, assim, condensar-se. Adicionalmente, a limpeza faz com que aumente a área de contato dos voláteis que podem estar realizando a autocatálise, além de facilitar a difusão tridimensional.

Com a finalidade de avaliar se os dados experimentais se ajustam a um modelo linear dentro dos limites estudados, foi feita a análise de variância, apresentada na Tabela 5.23. Como o valor de MQ_R/MQ_r é, aproximadamente, 9 vezes o valor tabelado, isso é um indicativo de que é possível ajustar os dados em um modelo linear, com confiabilidade de 95 %, para representar a resposta Grau de *Burn-Off*.

Tabela 5.23 - Análise de variância dos efeitos correspondentes ao Grau de Burn-Off

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	$F_{R,r_{calc}}$	$F_{R,r_{Tab}}$
Regressão	45,948	3	15,316		
Erro residual	11,334	20	0,567	27,026	3,098
Falta de ajuste	0,0424	1	0,0424		
Total	57,324	24	2,389		

GL – Graus de liberdade; SQ – Soma Quadrática; MQ – Média Quadrática

5.3.3 Resistência à tração

Para a fibra de carbono, a resistência a tração representa um dos parâmetros mais importantes para caracterizar se sua propriedade mecânica foi preservada. Os ensaios de tração foram realizados em triplicata, com três pontos centrais. As fibras de carbono recicladas nas diferentes condições termoquímicas apresentaram valores de tensão que variaram entre 68,20 MPa e 178,80 MPa, como é visto na Tabela 5.24.

Tabela 5.24 - Matriz de planejamento experimental e resposta Grau de Burn-Off

Experimento	T (°C)	Banho	Tensão (MPa)
1	-1	-1	68,20
2	1	-1	152,60
3	-1	1	78,90
4	1	1	116,50
5 (C)	0	0	162,60
6	-1	-1	70,20
7	1	-1	149,00
8	-1	1	76,70
9	1	1	117,40
10 (C)	0	0	163,60
11	-1	-1	74,20
12	1	-1	157,40
13	-1	1	81,40
14	1	1	109,00
15 (C)	0	0	178,80

A partir da análise estatística dos efeitos estimado na Tabela 5.25, tem-se que a temperatura, o banho térmico, a curvatura e a interação entre o banho e a temperatura apresentam significância estatística. O Diagrama de Pareto é apresentado na Figura 5.25.

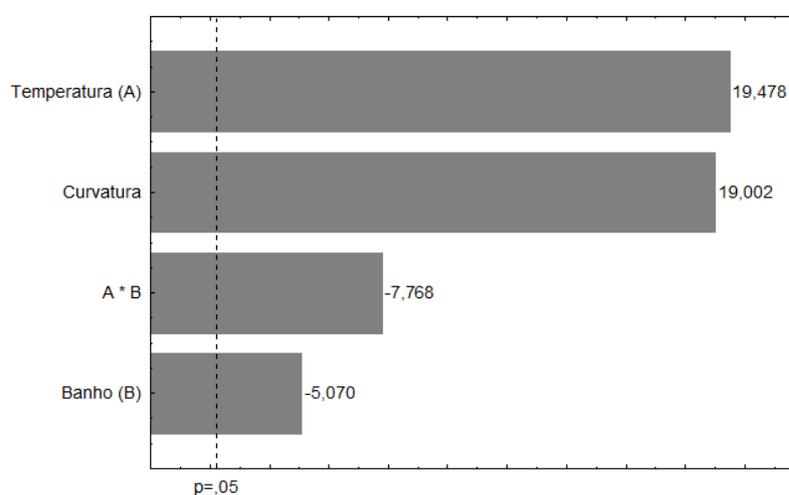
É notado, primeiramente, que a temperatura de degradação possui efeito positivo, sendo também o mais significativo. De maneira geral, esse fator afeta positivamente a mudança da tensão à medida que passa de um nível inferior para um nível superior. Esse efeito pode estar associado com a menor quanti-

Tabela 5. 25 - Efeitos estimados para a resposta Tensão

Termo	Efeito	Coef.	Erro padrão	t(21)	p
Constante		104,292	1,507	69,194	0,000
Curvatura	128,083	64,042	6,741	19,002	0,000
Temperatura (A)	58,717	29,358	3,014	19,478	0,000
Banho (B)	-15,283	-7,642	3,014	-5,070	0,000
A*B	-23,417	-11,708	3,014	-7,768	0,000

Erro puro = 27, 261 R-sqr = 98,81 % R-Sq (adj) = 98,33 %

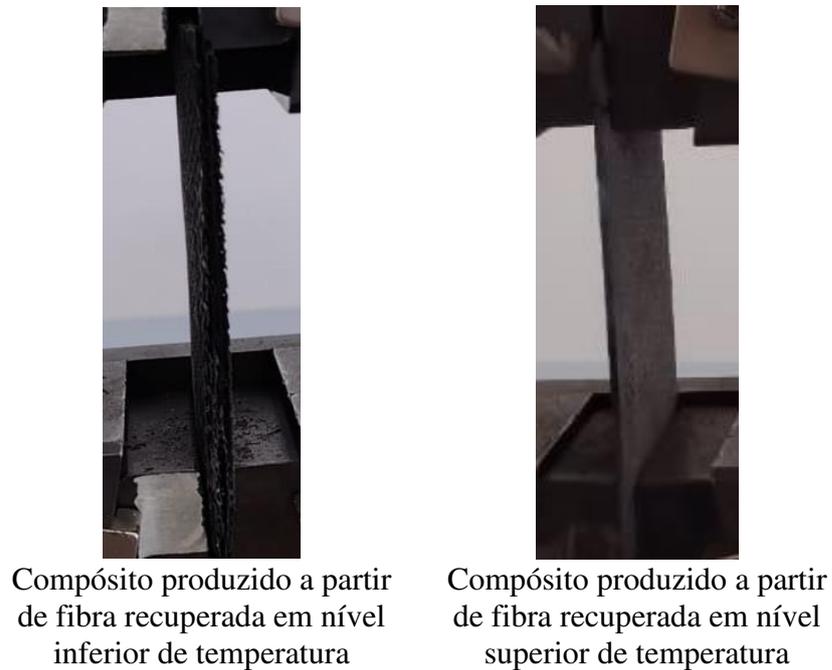
Figura 5.25 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para a resposta Tensão



dade de voláteis presentes no material reciclado quando esse é tratado em condições termoquímicas superiores, como foi visto anteriormente. Isso permite que a resina permeie com maior eficiência entre as camadas das fibras durante a laminação a vácuo, garantindo uma boa aderência na remanufatura do compósito. Em tratamentos térmicos a nível inferior, observou-se no momento da laminação que as fibras recicladas são menos permeáveis, não produzindo um compósito por definição, tendo em vista que as camadas não foram eficientemente aderidas. Portanto, nessa condição, provavelmente foi rompida uma única camada no ensaio de tração. A Figura 5.26 mostra um comparativo entre a qualidade da remanufatura para os compósitos provenientes de FCR em níveis inferior e superior de temperatura.

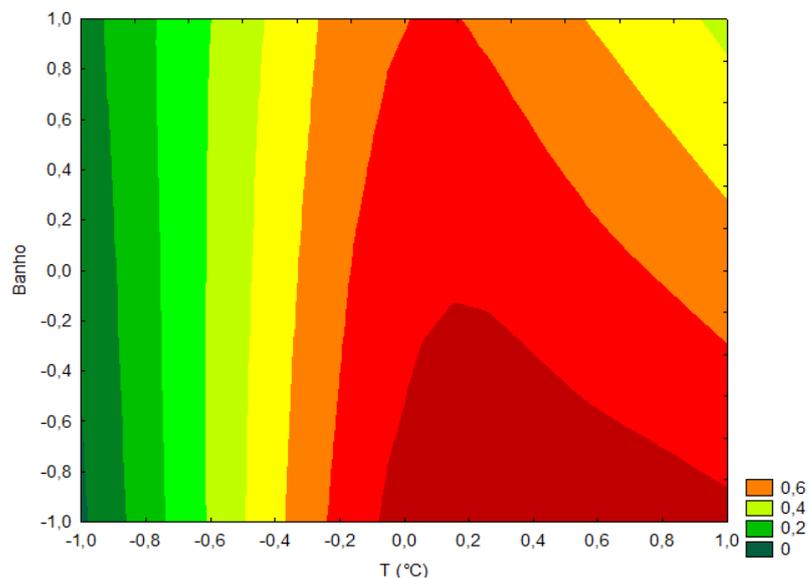
Por outro lado, o banho térmico apresenta o menor efeito dentre os fatores, além de afetar negativamente a tensão do material reciclado. Com o aumento do nível do banho térmico, há uma tendência de redução na resposta da resistência a tração do compósito remanufaturado. Isso possivelmente está relacionado com o efeito da contração e dilatação térmica durante banho, que pode afetar os trançados das fibras de carbono conforme se dá dois banhos ao longo do tratamento termoquímico, reduzindo sua característica mecânica de tensão.

Figura 5.26 - Comparativo entre a qualidade da remanufatura em compósitos de FCR em níveis inferior e superior de temperatura



Além disso, a curvatura apresentou efeito positivo, sendo bastante similar ao da temperatura em termos de intensidade. O que indica que entre os níveis de mínimo e máximo das variáveis utilizadas há um ponto de máximo, como se pode observar na Figura 5.27, em que se apresenta a superfície de contorno de desejabilidade ajustada para os dados experimentais. Vale destacar que não foi realizada a análise de variância em decorrência do efeito estatisticamente significativo da curvatura.

Figura 5.27 - Perfil de desejabilidade apresentada como superfície de contorno para a resposta Tensão



A superfície de desejabilidade foi utilizada como método de determinação de níveis dos fatores que mantém as respostas em faixas desejáveis, neste caso, de máxima tensão. Pode-se notar que maiores valores de tensão são obtidos quando o banho e a temperatura estão no ponto central ou quando o banho está em nível inferior e a temperatura em nível superior. Com isso, nota-se que a interação entre o banho e a temperatura possui caráter negativo, ou seja, aumentos na temperatura e no banho térmico promove fibras com menor resistência a tração se comparado com a temperatura em nível superior e o banho em nível inferior, como foi observado também no Diagrama de Pareto. Quando os dois fatores estão em níveis superiores, essa interação pode estar associada com a influência da dilatação/contração térmica e do efeito da oxidação que ocorre no material ao longo do ciclo de dois banhos, podendo gerar uma FCR com destruição parcial dos trançados ou com remoção do *sizing*, característica que reduz a resistência a tração do material.

Para demonstrar qual foi a melhor condição de reciclagem nos níveis investigados, foi feito um estudo das médias marginais, como mostra a Figura 5.28. O ponto central apresentou o melhor resultado de tensão, com um valor médio de aproximadamente 170 MPa. No entanto, como é visto na Figura 5.29, das médias preditas, a condição de reciclagem realizada com a temperatura em nível superior e banho térmico em nível inferior apresentou um valor médio de tensão de 153 MPa. Portanto, como a diferença média entre os dois maiores resultados de tensão é de 10%, ambos os materiais reciclados foram comparados com uma nova condição de reciclagem termoquímica.

Figura 5.28 - Médias marginais da tensão em função das variáveis estudadas

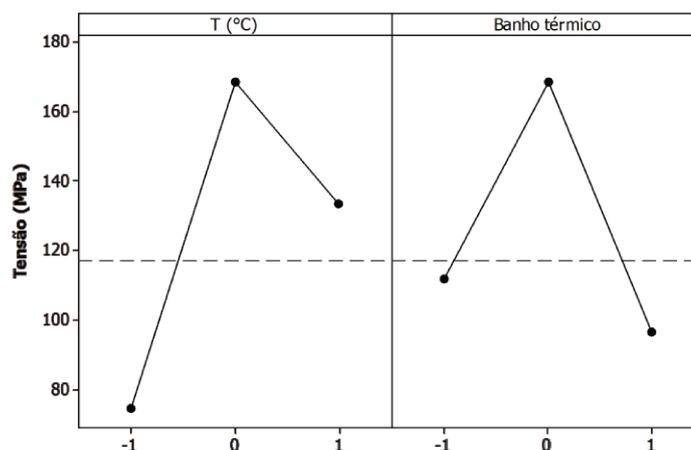
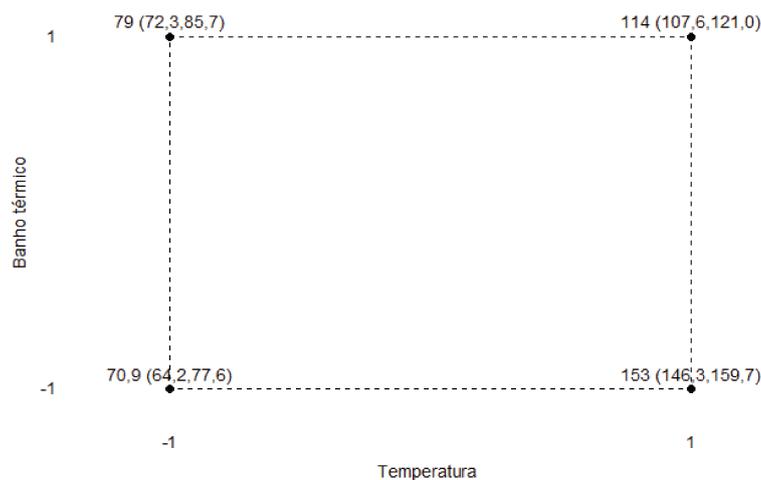


Figura 5.29 - Predição média da tensão em função do banho térmico e da temperatura de degradação



5.3.4 Nova condição de reciclagem e resistência à tração de fibra de carbono comercial

Como foi visto que o banho térmico e a interação entre esse efeito e a temperatura possivelmente possuem uma resposta máxima para a tensão entre 600 °C e 650 °C, foi avaliada uma nova condição de reciclagem termoquímica a 700 °C sem a presença de banho, apenas para avaliar o efeito da temperatura. A finalidade é avaliar como se comporta o material reciclado a 700 °C em relação a resistência a tração e compará-lo com os resultados do planejamento experimental. É importante complementar que o comparativo foi feito com as duas melhores condições obtidas para a resposta Tensão e a repetição dos experimentos para esta nova condição foi igual às anteriores.

Primeiramente, foi avaliado o Grau de *Burn-Off*, conforme apresentado na Tabela 5.26. Enquanto a reciclagem das amostras F650B0 (650 °C e nenhum banho) e F625B1 (625 °C e 1 banho) não possuem diferença estatística, uma condição térmica mais elevada promoveu maior queima de material. Segundo Tranchard et al. (2017), condições próximas a 700 °C não são recomendadas para a reciclagem termoquímica, em razão da fibra de carbono iniciar sua decomposição e, portanto, todo carbono presente em sua composição será degradado se mantida por tempo suficiente, não sendo possível recuperá-la. Contudo, em 30 minutos de reciclagem, com uma atmosfera rica em voláteis, foi possível recuperar a fibra de carbono, embora tenha se observado uma maior maleabilidade do material após reciclagem, além de maior perda de material, devido a tramas soltas na extremidade.

Tabela 5.26 - Grau de Burn-Off e desvio médio para as duas melhores condições de reciclagem em relação a resposta Tensão e para a nova condição de 700 °C sem banho

Amostra	Condição de reciclagem		Burn-off médio (%)	Desvio médio Burn-off (%)
	Temperatura (°C)	Banho térmico		
F650B0	650	0	40,98	0,52
F625B1	625	1	40,31	0,56
F700B0	700	0	43,65	0,77

A remanufatura da fibra reciclada a 700 °C foi realizada nas mesmas condições das outras amostras do planejamento e os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de tração. Além disso, foi utilizada também uma fibra de carbono comercial virgem, da marca *Redelease*, com trama bidirecional e gramatura de 200 g/m², a fim de comparar os resultados de resistência a tração. Em virtude de a informação da fibra de carbono utilizada pela Embraer ser sigilosa, não é possível obter com exatidão todas suas características. Portanto, a comparação foi feita com uma fibra de fácil obtenção no mercado e bastante utilizada em diversas aplicações.

Também foi avaliado o módulo de elasticidade. De certa maneira, o módulo de elasticidade é diretamente proporcional a tensão de ruptura do material. Obteve-se os resultados em triplicata tanto para a tensão quanto para o módulo de elasticidade das amostras F625B1, F650B0, F700B0 e FPURA, como apresenta a Tabela 5.27.

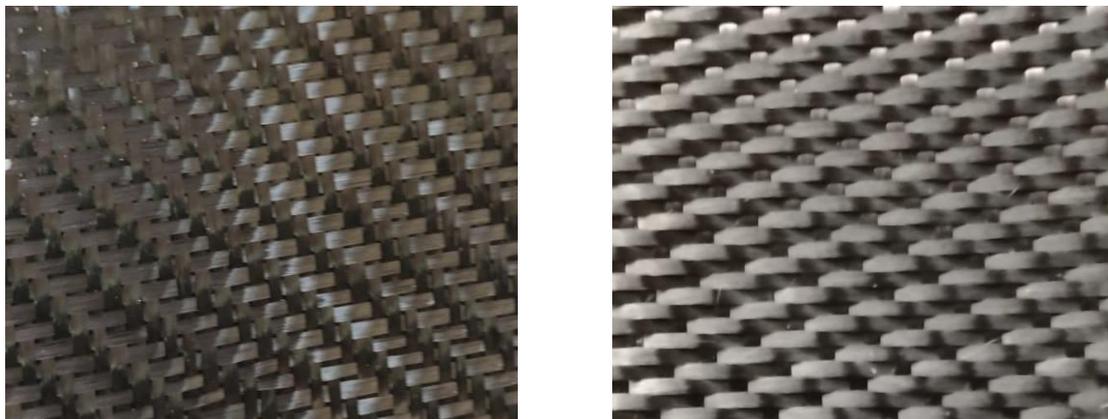
Tabela 5.27 - Comparativo do ensaio de tração e módulo de elasticidade para as amostras F650B0, F625B1 e F700B0

Amostra	Tensão média	Módulo de elasticidade médio
F650B0	148,3 MPa ± 2,1%	2,68 GPa ± 2,9%
F625B1	168,3 MPa ± 7,0%	2,91 GPa ± 1,4%
F700B0	153,0 MPa ± 2,9%	2,95 GPa ± 8,6%
FPURA	259,0 MPa ± 4,5%	4,45 GPa ± 0,6%

Pode se notar que a reciclagem a 700 °C produziu um material com tensão similar ao material reciclado a 650 °C. Isso indica que, embora o tratamento térmico superior tenha degradado mais a fibra de carbono, não foi suficiente para alterar significativamente a característica relativa a resistência a tração. Dessa forma, a amostra F625B1, reciclada no ponto central, foi o material reciclado que melhor preservou a principal característica mecânica dentre todos os níveis estudados.

Comparando a melhor condição de reciclagem com a fibra de carbono da *Redelease*, pode-se notar que as características mecânicas do reciclado corresponde, em média, a 65% de uma fibra pura comercial. Como foi mencionado anteriormente, a gramatura da fibra comercial é de 200 g/m^2 , enquanto o valor estimado para a fibra de carbono proveniente da EMBRAER foi de aproximadamente 400 g/m^2 . Gramatura superior é indicativo de materiais mais resistentes. Além disso, como observado na Figura 5.30, ambas as tramas são bidirecionais e perpendiculares entre si, com laços diagonais, mas a angulação das linhas diagonais das sobrepassagens movem-se com inclinações diferentes. Segundo Levy Neto e Pardini (2016), a inclinação é maior quando se tem mais cabos do urdume na tela, havendo maior proximidade entre os pontos de entrelaçamento dos cabos e maior empacotamento. Essa inclinação garante boa resistência ao material. Outra diferença é que a diagonal da fibra pura corre da extremidade inferior direita até superior esquerda, classificada como tecido diagonal mão esquerda, enquanto a fibra reciclada corre da exterminada inferior esquerda até a superior direita, sendo denominado tecido diagonal mão direita. Essas diferenças conferem propriedades mecânicas distintas ao material final.

Figura 5.30 - Comparação entre a angulação das tramas na fibra de carbono comercial (esquerda) e da fibra reciclada (direita)



Com relação ao módulo de elasticidade, dentre as fibras de carbono recicladas, a amostra F700B0 apresenta maior módulo de elasticidade, contudo, o desvio de 8,6% indica que a faixa de incerteza compreende valores obtidos para as amostras F650B0 e F625B1. A fibra de carbono comercial (FPURA) apresentou o maior valor de módulo de elasticidade. Via de regra, houve proporcionalidade entre a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade, tendo em vista que a amostra F625B1 possui 65% do módulo de elasticidade da FPURA, valor semelhante a comparação feita para a tensão de ruptura.

As curvas médias de tensão-deformação obtidas experimentalmente para cada material estão apresentadas na Figura 5.31. Pode ser observado que as curvas de tensão-deformação possuem comportamento linear ao longo dos ensaios de tração, apresentando leve mudança de inclinação na região próxima a falha do compósito. Comparando as curvas experimentais com um esquema apresentado na Figura 5.32, nota-se que todas as curvas obtidas de fato seguem o comportamento esperado para um compósito. No estágio I, a fibra e a matriz possuem deformações elásticas, normalmente com comportamento linear. No estágio II, há uma curva com inclinação inferior em relação ao estágio anterior, que está associada a interação entre a matriz e a fibra, tendo em vista que enquanto essa última continua esticando elasticamente, a matriz apresenta escoamento e se deforma plasticamente. Por fim, a falha do compósito inicia quando há fraturas das fibras. Esta falha não é catastrófica, pois as fibras não falham por completo simultaneamente e a matriz permanece íntegra, deformando-se elasticamente e contendo fibras que ainda não falharam (CALLISTER, 2008).

De modo geral, após a reciclagem, claramente houve danificações na fibra de carbono, reduzindo suas principais características mecânicas, embora ela ainda tenha potencial para ser reutilizada na produção de componentes contínuos não estruturais, com valor de força de tensão ainda em faixa aceitável para aplicações similares ao de uma fibra de carbono comercial.

Figura 5.31 - Curvas de tensão-deformação obtidas nos ensaios de tração das amostras F650B0,

F625B1, F700B0 e FNOVA

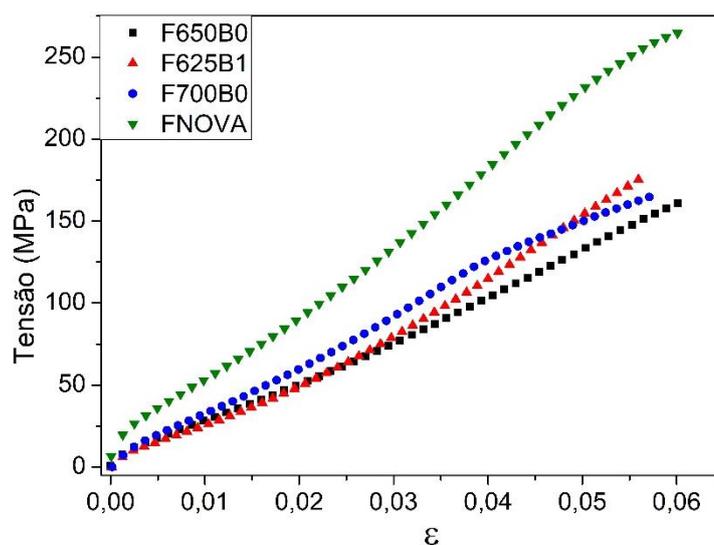


Figura 5. 32 - Esquema de curva tensão-deformação comparativa entre fibra frágil, matriz dúctil e compósito reforçado com fibras alinhadas e expostas a tensão uniaxial



Extraído de: CALLISTER, 2008

5.4 CARACTERIZAÇÕES COMPARATIVAS ENTRE AS FIBRAS DE CARBONO RECICLADAS E A FIBRA PRÉ IMPREGNADA

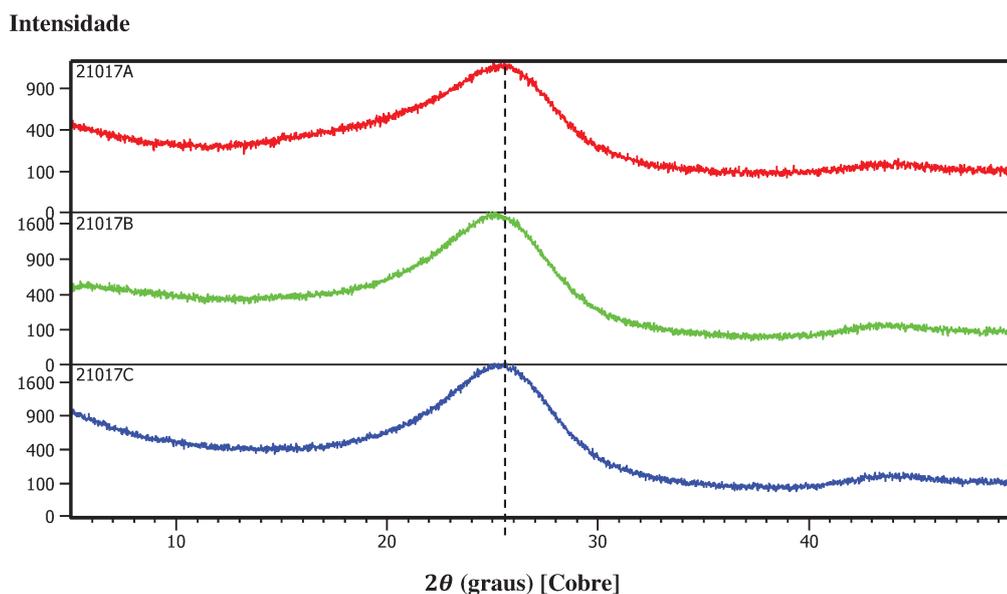
As caracterizações foram realizadas nas amostras F650B0 e F625B1, utilizando mesma nomenclatura da Tabela 5.27, e comparadas a FPI. Foram elas: difração de Raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDS) e espectroscopia de infravermelho (ATR-FT-IR).

5.4.1 Difração de Raios X

Para observar se a estrutura física das amostras F650B0 e F625B1 foram preservadas, é apresentado o difratograma de raios X na Figura 5.33, em que se compara com a amostra referência *prerpeg*.

Para todas as amostras, nota-se que os perfis de difração de raios X apresentaram o mesmo padrão, obtendo-se uma elevação da intensidade com um máximo em torno de 25° para todas as amostras, sendo essa uma característica de materiais ricos em carbono. O pico de maior intensidade obtido está relacionado com o espaçamento entre as camadas das amostras. Nenhum outro pico foi encontrado na faixa estudada ($0^\circ - 50^\circ$).

Figura 5. 33 - Espectros de difração de raios X para a FPI e os reciclados F650B0 e F625B1



De modo geral, pode-se notar que houve a preservação da estrutura física após reciclagem termoquímica, mantendo mesmo aspecto estrutural da fibra de carbono. Também, a intensidade do sinal foi significativamente maior para as amostras recicladas, em razão dos materiais reciclados possuir predominantemente carbono em sua composição, enquanto a FPI (amostra A) possui resina com diversas outras ligações, gerando um sinal mais fraco.

5.4.2 Análise morfológica - MEV

As análises de MEV obtidas para a fibra *prepreg* e para as fibras de carbono recicladas nas condições de 625 °C com 1 banho (F625B1) e 650 °C com nenhum banho (F650B0) estão apresentadas nas Figuras 5.34 e 5.35.

Pode se notar, na magnitude de 50 x (Figura 5.34), que as amostras *prepreg* possui trançados de fibras fixas devido a presença da resina em sua superfície. Isso é mais bem observado na magnitude de 200 x (Figura 5.35), em que o cabo de fibra de carbono está envolto por uma camada de resina, mantendo-o coeso. Além disso, nota-se alguns excessos de resina em certas regiões de sua superfície, provavelmente associado com a falha no processo de cura, o que levou ao descarte de tal compósito.

Quando comparada a *prepreg* com as amostras recicladas na Figura 5.34, é possível perceber que, após o tratamento termoquímico, houve modificações na composição da superfície, em razão da degradação da resina, restando predominantemente as tramas de fibra de carbono. A geometria dos trançados foi mantida (bilateral $0^\circ - 90^\circ$), embora alguns fios tenham se soltado dos trançados, provavelmente devido à liberação dos componentes presentes

Figura 5. 34 - MEV das amostras prepreg (topo), F650B0 (esquerda) e F625B1 (direita) com magnitude de 50 x

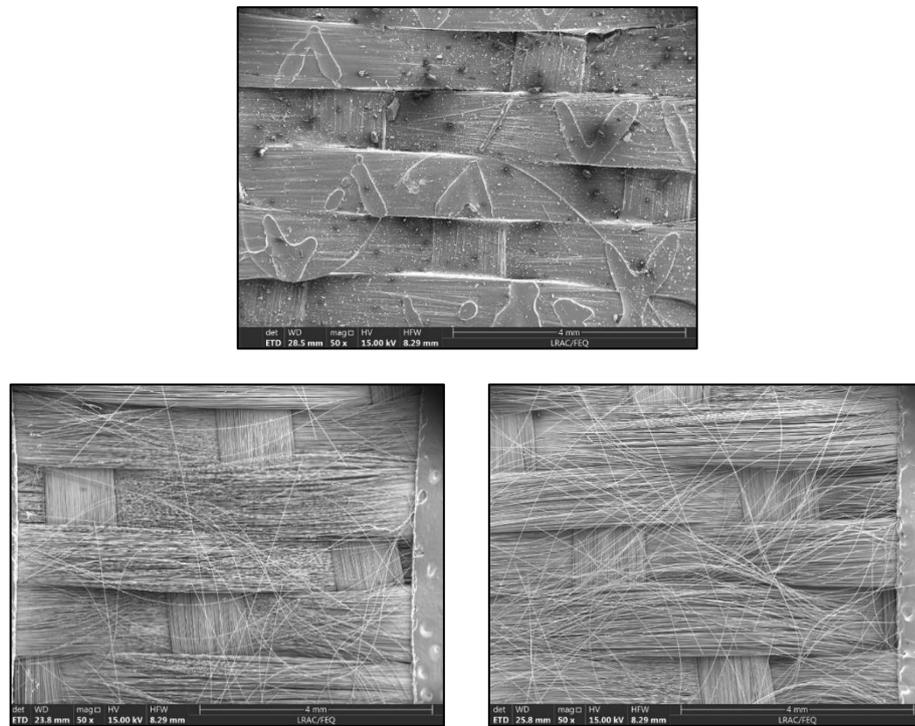
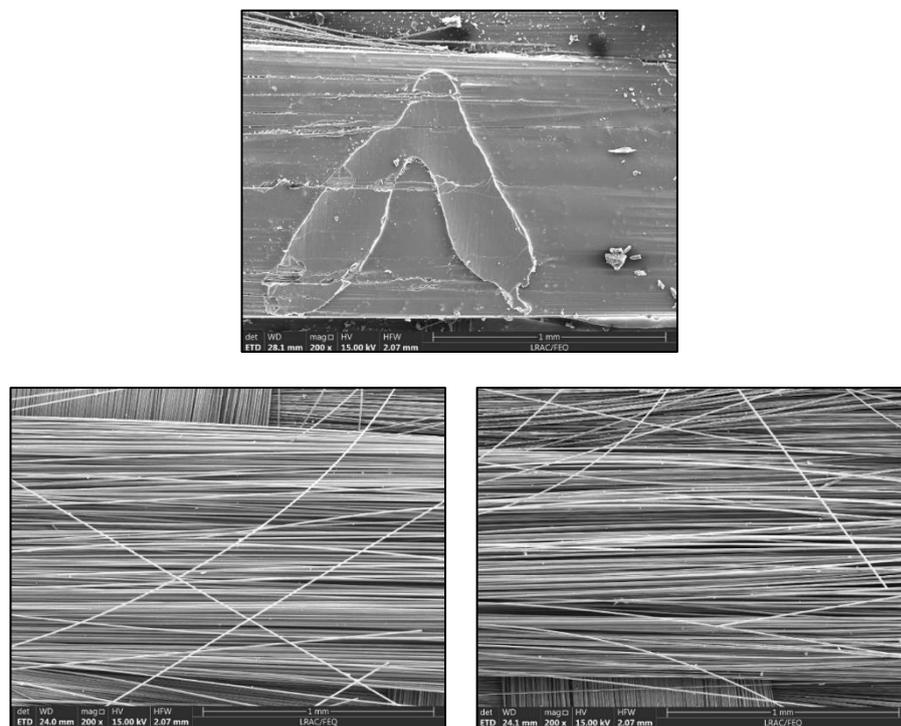


Figura 5. 35 - MEV das amostras prepreg (topo), F650B0 (esquerda) e F625B1 (direita) com magnitude de 200 x



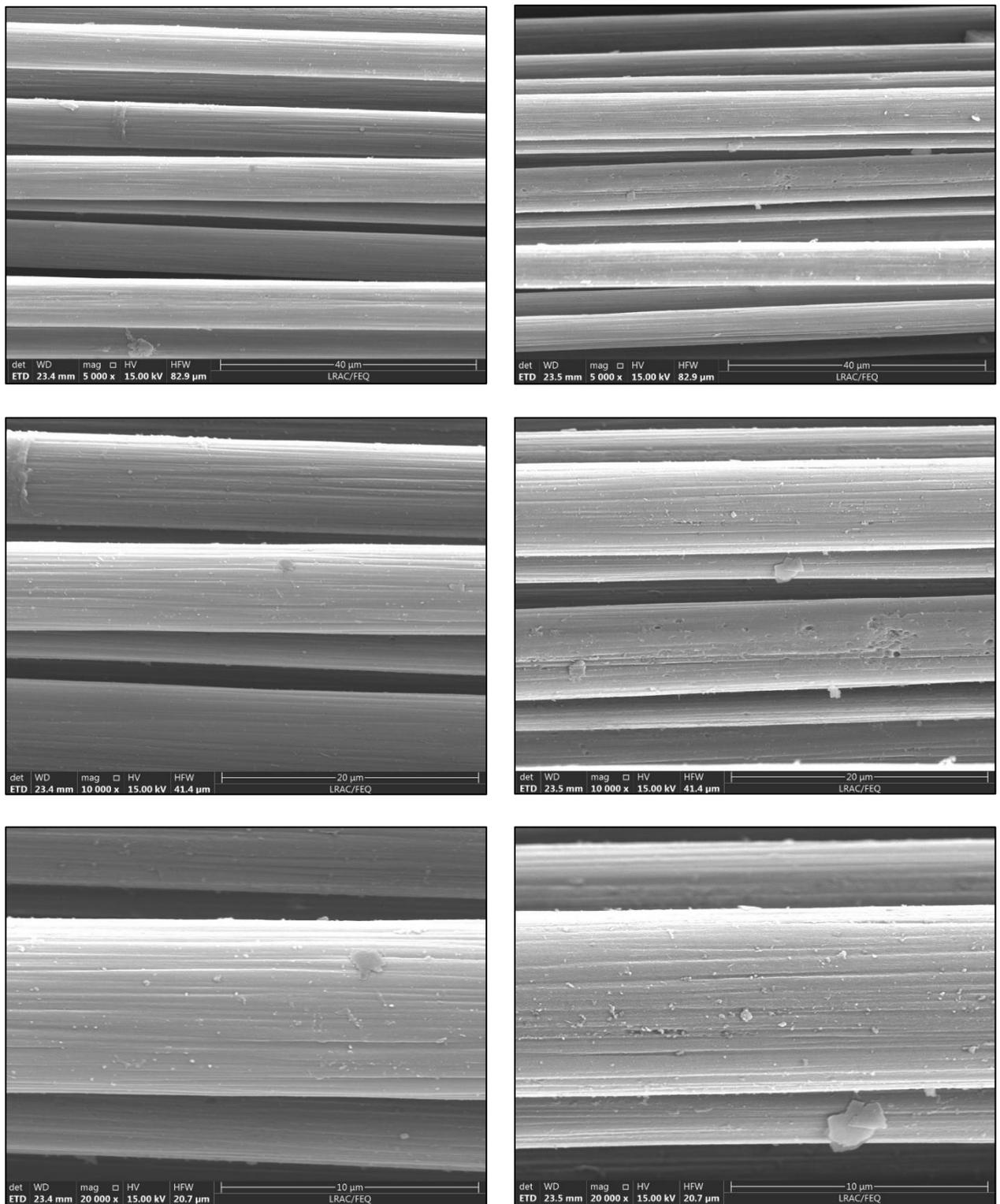
na resina durante sua decomposição, que acaba desorganizando parte do arranjo das tramas. Com a ampliação na magnitude de 200 x (Figura 5.35), percebe-se mais nitidamente que as fibras recicladas estão sem presença considerável de resina em suas superfícies. Quanto a comparação entre as duas condições de reciclagem, não há diferenças significativas nesse grau de ampliação. Portanto, ambas condições de reciclagem mantiveram as tramas coesas, sendo essa uma das características desejáveis durante a reciclagem.

A figura 5.36 compara as fibras recicladas em magnitudes de 5000x, 10000x e 20000x. Na ampliação de 5000 x, é possível observar que ambas as amostras recicladas possuem substâncias depositadas em suas superfícies de maneira aleatória. Isso é um indicativo de que há matriz residual após tratamento, o que foi confirmado na análise imediata, em que foram detectados teores de voláteis nos materiais reciclados. De modo geral, o Reciclado 2 possui uma superfície com a presença de ranhuras mais pronunciadas, provavelmente devido a presença do banho térmico, gerando regiões com alguns indícios de destruição dos fios, como pode ser observado na ampliação de 10.000 x.

Conforme a ampliação aumenta, nota-se a presença de estrias nas superfícies, que podem estar associadas com a remoção parcial do *sizing*, ou seja, a interface do reforço que promove o recobrimento da fibra com resina, mantendo os fios coesos. Caso o recobrimento tivesse sido removido por completo, é provável que a coloração do reciclado estivesse em um tom mais escuro, indicando a presença predominante de carbono em sua superfície, apenas. O indicativo da não destruição completa desse recobrimento é uma qualidade para o material reciclado, tendo em vista que a interface é uma das etapas essenciais no processo de manufatura do compósito. Além disso, embora a amostra F625B1 tenha apresentado uma resistência a tração superior ao da amostra F650B0, nota-se a presença de trincas em sua superfície, conforme observado na Figura 5.36.

Por fim, foi possível estimar o diâmetro médio dos fios da fibra reciclada a partir da ampliação de 20.000 x, em que foi apresentada a escala de 10 μm . Foram calculados o diâmetro em cinco regiões diferentes de cada fibra e foi obtida a média. O diâmetro médio obtido para a FIB625B1 foi $7,3 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ e para a FIB650B0 foi de $6,9 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$. Esta diferença está intimamente associada com a perda do *sizing*. Portanto, a reciclagem em condições térmicas superiores tende a destruir mais a interface da fibra de carbono quando comparado com a utilização de banho térmico.

Figura 5.36 - Comparativo do MEV entre a amostra F650B0 (imagens à esquerda) e F625B1 (imagens à direita) nas magnitudes de 5000 x (topo), 10000 x (central) e 20000 x (fundo)



5.4.3 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

A EDS é uma microanálise semiquantitativa dos elementos químicos presentes nos materiais. O interesse é determinar os elementos químicos inorgânicos presentes na matéria prima e nos reciclados, a fim de observar quais foram removidos. Além disso, essa análise facilita a determinação dos picos característicos na análise de espectroscopia de infravermelho e auxilia na busca do tipo de matriz utilizada na FPI. A Tabela 5.28 apresenta os resultados das amostras FPI, F650B0 e P625B1 obtidos por EDS. Os experimentos foram realizados em triplicata.

Tabela 5.28 - Massa percentual dos elementos químicos presentes nas amostras FPI, F650B0 e F625B1

Amostra	Massa percentual de cada elemento (%)				
	C	N	O	Si	Cl
FPI	59,32	19,92	19,43	0,86	0,34
F650B0	95,92	0	0	4,08	0
F625B1	96,77	0	0	3,23	0

Observa-se que a FPI possui majoritariamente Carbono, Nitrogênio e Oxigênio em sua composição, além de uma pequena quantidade de Silício e Cloro. A percentagem de carbono concorda com a ordem de grandeza do resultado obtido para o teor de carbono fixo na análise imediata. Já a presença de nitrogênio e oxigênio é devido a composição da resina utilizada como matriz. Quanto à quantidade de silício, pode se supor que seja proveniente de algum talco utilizado na superfície das fibras ao longo de seu processamento para facilitar o contato da matriz com o reforço e, por último, o cloro pode ser proveniente de catalisador/endurecedor ou alguma contaminação.

Em contrapartida, as amostras recicladas apresentaram apenas carbono e silício em suas composições. Novamente, a ordem de grandeza do carbono, em percentual de massa, coincide com o resultado obtido na análise imediata. É possível dizer, a partir disso, que praticamente toda a resina foi removida durante a reciclagem. Contudo, a exatidão dos resultados é limitada devido ao equipamento, principalmente para o nitrogênio e oxigênio, que ainda pode estar presente em pequenas quantidades, tendo em vista que foi detectado a presença de matérias voláteis após tratamento termoquímico e foi observado resíduos da matriz na análise de MEV.

Via de regra, a confirmação do elemento Nitrogênio na composição da FPI é importante para classificar os grupos funcionais detectados no espectro de infravermelho e para prever qual tipo de resina epóxi foi utilizada como matriz.

5.4.4 Análise ATR-FT-IR

A Figura 5.37 mostra o espectrograma de infravermelho a partir da análise ATR-FT-IR, a qual apresenta a relação entre o número de onda e a transmitância. Pode ser observado que os componentes indicados em cada um dos picos foram confirmados a partir dos picos característicos de espectrograma correspondentes a grupos funcionais distintos. A Tabela 5.29 apresenta o número de onda correspondente a cada grupo detectado para as amostras FPI, F650B0 e F625B1.

Figura 5.37 - Espectroscopia de infravermelho na fibra prepeg (topo) e nos reciclados F650B0 e F625B1 (fundo)

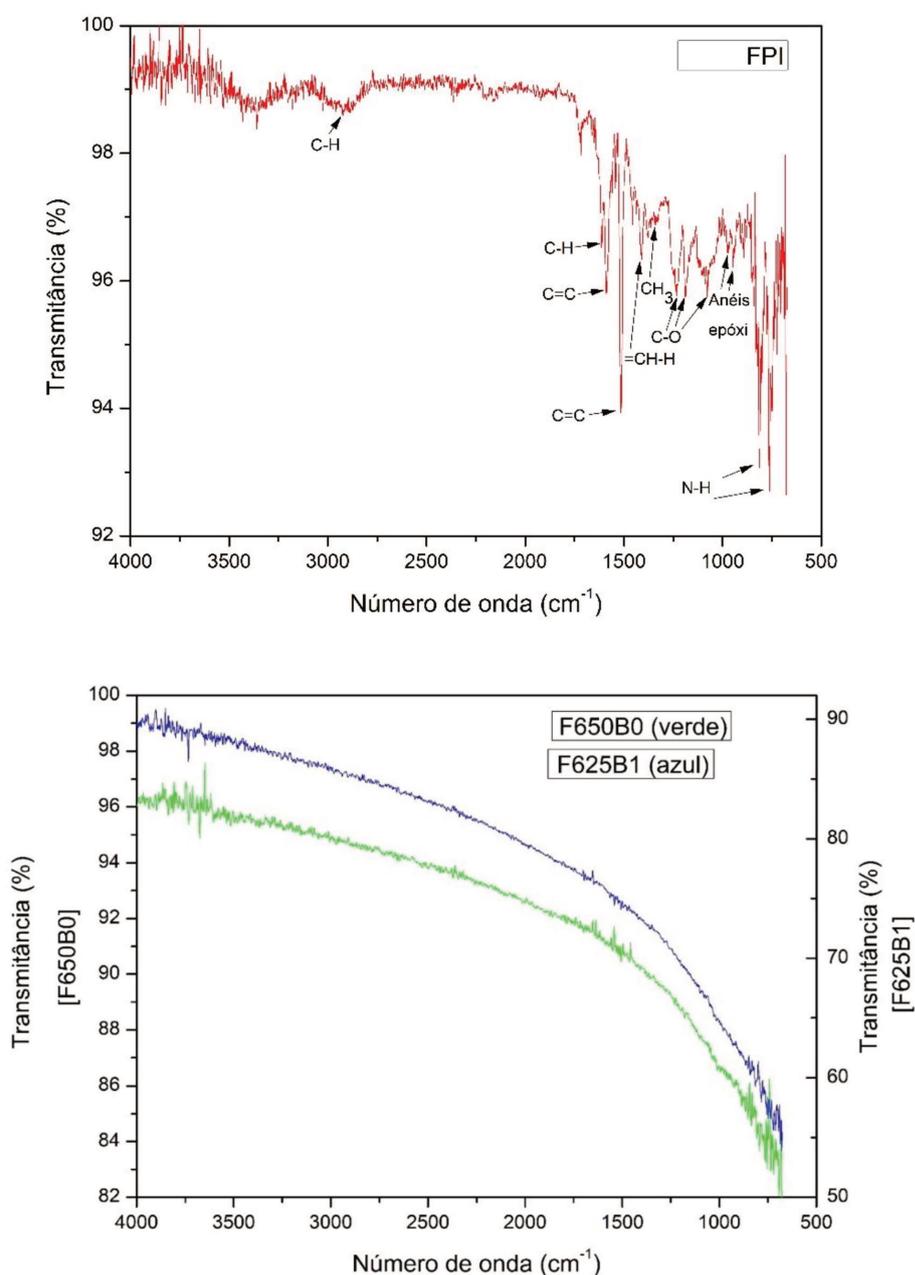
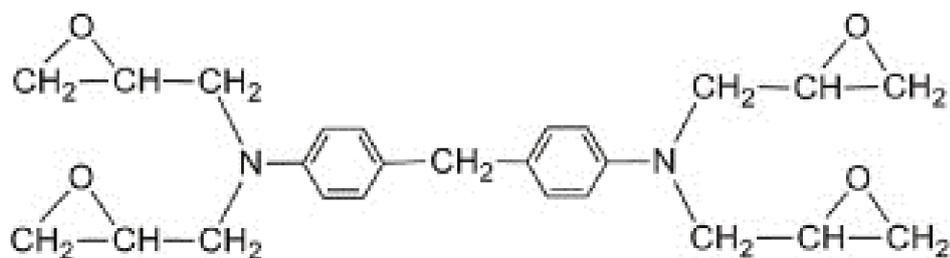


Tabela 5.29 - Relação entre os picos determinados e o grupo funcional característico ao número de onda

número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional característico
2920,39; 1614,65	C-H assimétrico do grupo CH_2
1588,88; 1515,17	vibração de C-C em aromáticos
1410,32	=CH-H
1369,36	CH_3
1234,26; 1188,8	C-O alifático assimétrico
969,33; 947,07	anéis epóxi
810,83; 765,55	N-H amins primária e secundária

De maneira geral, o espectrograma obtido para a amostra FPI é bastante similar ao da resina epóxi, como pode ser confirmado pelo trabalho de Maity et al. (2008). No entanto, também considerada a presença do grupo N-H na faixa de 810 e 765 cm^{-1} , em razão da presença significativa de nitrogênio caracterizada pelo EDS. Isso leva a conjecturar que possivelmente o tipo de resina epóxi utilizada na etapa pré impregnação contém grupos N-H, como é o caso da resina tetraglicidil metileno dianilina (TGMDA), apresentada na Figura 5.38, que é comumente utilizada na indústria aeroespacial (LEVY NETO e PARDINI, 2016).

Figura 5.38 - molécula de tetraglicidil metileno dianilina (TGMDA)



A presença de grupos N-H também reforça a validade dos resultados obtidos para a cinética de degradação térmica com reações múltiplas, em que a autocatálise se mostrou a reação mais significativa para o modelo. Com grupos N-H presentes na matriz do compósito, é bem provável que o tratamento térmico libere moléculas de amônia e, dessa forma, se inicie o processo da autocatálise.

Em números de onda superiores a 3000 cm^{-1} houve bastante ruído, não sendo possível tratar os dados a fim de determinar picos nessa região. Provavelmente, se fosse eliminado o ruído, seriam encontrados picos característicos de grupos hidroxila (OH) e amida (N-H).

Com relação as amostras de fibras de carbono recicladas, pode-se observar que todos os grupos presentes na FPI foram removidos significativamente, tendo em vista que não houve detecção desses picos. Isso é desejável, pois sem a presença de componentes da resina, as fibras de carbono recicladas ficam livres para aderir a uma nova matriz no processo de remanufatura.

Também, nota-se que há uma diferença na transmitância entre as amostras recicladas, sendo que o F650B0 possui uma transmitância que varia entre 99% e 82%, enquanto o F625B1 transmite energia na faixa de 90% a 55%. Um sinal de transmitância mais intenso, como é o caso da amostra F650B0, significa que há menor absorção de energia ao longo do experimento, por consequência, esse é um indicativo de que a amostra possui maior número de elétrons livres na superfície, tornando-a mais reativa.

6 CONCLUSÕES

Foi possível obter em primeiro lugar a conclusão de que as análises termogravimétricas e o estudo da cinética de degradação térmica na fibra *prepreg* possibilitou a determinação de mecanismos reacionais predominantes em atmosferas inertes a partir dos métodos isoconversionais e de ajuste linear. Utilizando o mecanismo de reação de múltiplos passos obtido foi prever que, em sistemas reacionais nos quais gases voláteis estão presentes, pode haver influência direta desses gases ao reagir com a superfície e promover a degradação o material. A simulação de predição dinâmica permitiu realizar inferências sobre a influência da temperatura e do tempo ao longo da degradação térmica, tornando possível eliminar o tempo como variável no planejamento experimental usado no estudo do processo de reciclagem.

Com relação ao estudo da degradação termoquímica, pode-se concluir que foi possível determinar condições operacionais para o processo de reciclagem a fim de remover a matriz da fibra *prepreg* e recuperar a fibra de carbono. Foi possível concluir, também, que se o intuito for obter uma fibra com pouca maleabilidade para ser reutilizada como enchimento em aplicações de construção, condições inferiores a 600 °C são suficientes, como foi observado em experimentos prévios ao estudo do planejamento experimental. Caso o propósito seja realizar a remanufatura da fibra e aplicá-la em novos componentes contínuos, a alta maleabilidade é exigida para garantir boa permeabilidade da resina na etapa de laminação à vácuo e, portanto, são necessárias reciclagens superiores a 600 °C.

Quanto a resistência mecânica do material reciclado, foi observado que o banho térmico possui efeito estatisticamente significativo na recuperação da fibra de carbono, preservando parte de sua resistência à tração. Em temperaturas mais elevadas, como 650 °C, a influência da temperatura passa a ter um efeito mais pronunciado e sua interação com o banho térmico possui efeito negativo, causando maiores danos à superfície da fibra de carbono. A melhor condição de reciclagem nos níveis estudados, baseado na resistência a tração do reciclado, foi obtida a temperatura de 625 °C, com 1 ciclo de banho térmico e 30 minutos de isoterma. Dada a influência da curvatura no estudo estatístico da resposta tensão, possivelmente a região de otimização para as variáveis temperatura e banho encontra-se na faixa de 600 °C – 650 °C.

Pode-se concluir também que, como todas as condições de reciclagem promoveram Grau de *Burn-Off* superior ao teor de materiais voláteis obtidos para a *prepreg*, esse é um indicativo este de que provavelmente a fibra de carbono foi prejudicada em todas as degradações termoquímica, o que explica os efeitos obtidos nos resultados de resistências mecânicas das amostras produzidas. Condições de reciclagem em temperaturas inferiores a

600 °C não puderam ser testadas por afetarem significativamente a maleabilidade da fibra, não sendo possível realizar a laminação a vácuo para preparo dos ensaios de tração. Entretanto, a força de tensão da fibra reciclada na melhor condição estudada permite a realização de testes em aplicações similares ao da fibra de carbono comercial que foi comparada. Portanto, a reciclagem termoquímica é mais viável do que o descarte ou incineração de compósitos que obtiveram falha na etapa do processo de fabricação e que vem ocorrendo de maneira expressiva nos últimos anos.

Em relação às caracterizações, os materiais reciclados selecionados preservaram sua estrutura física e houve a remoção de todos os grupos superficiais ao longo do processo de degradação termoquímica. Com relação ao grupo N-H determinado na *preg*, isso reforça a reação de autocatálise obtida na cinética de degradação térmica, tendo em vista que grupos nitrogenados podem liberar a amônia durante a decomposição da matriz, o que favorece a autocatálise. As análises de MEV permitiram observar a preservação das tramas após reciclagem, embora tenha sido observado matriz residual e o início da destruição do *sizing*, que pode ser responsável pela perda da característica mecânica do material, tendo em vista que o recobrimento favorece a etapa de cura da resina, fortalecendo a resistência do compósito em sua remanufatura.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseados na execução deste projeto, os trabalhos futuros sugeridos são:

- Determinação dos gases liberados durante o processo de reciclagem por meio da análise TG-FT-IR para discutir meios de tratamento de possíveis gases nocivos resultantes;
- Estudo da influência de diferentes tipos de laminação no material reciclado, como: manual, a vácuo e por infusão de resina;
- Avaliação das variáveis de processo envolvidas em cada tipo de laminação, como: tempo de cura parcial, quantidade de resina aplicada, número de camadas laminadas. Para isso, as respostas a serem avaliadas seriam a flexão e o teor de resina;
- Utilização de diferentes tipos de resina na remanufatura para avaliar sua influência na resistência a tração.
- Otimização do processo de reciclagem termoquímica, utilizando como variáveis: temperatura de degradação, número de banhos térmicos, tempo de degradação e temperatura da água do banho. Além disso, levar em conta as variáveis envolvidas no processo de laminação;
- Aplicações da fibra de carbono reciclada em áreas biológicas, como próteses de partes animais fraturadas;
- Realizar processos de ativação física com CO_2 na fibra de carbono reciclada para testar seu potencial em dispositivos de armazenamento de energia.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKAHIRA, T.. Trans. Joint convention of four electrical institutes, Res. Rep. Chiba Inst. Technol. (1971) 16.
- ALEKSENDRIC, D.; CARLONE, P.. Soft Computing in the Design and Manufacturing of Composite Materials: Applications in brake friction and thermoset matrix composites. Waltham: Woodhead Publishing, 2015.
- ALVES, S. M. C.. Reciclagem de Compósitos em Fornos Pirolíticos Assistido por Plasma. 2015. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Aeronáutica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS INTERNATIONAL, Filadélfia. ASTM D3039; Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. Filadélfia, 2002. 13 p.
- ASMATULU, E.; TWOMEY, J.; OVERCASH, M.. Recycling of fiber-reinforced composites and direct structural composite recycling concept. Journal of Composite Materials, Wichita, v. 48, n. 5, 74 p.593-608, jan. 2014.
- BACKWELL, J.. Recycling carbon fibre. Disponível em: <<http://www.materialsforengineering.co.uk/engineering-materials-features/recycling-carbon-fibre/160324/>>. Acesso em: 27 nov. 2018.
- BARBERO, Ever J.. Introduction to Composite Materials Design. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2018. 535 p.
- BARROS NETO; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E.. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.
- BECIDAN, M.; VÁRHEGYI, G.; HUSTAD, J. E.; SKREIBERG, Ø.. Thermal decomposition of biomass wastes: A kinetic study, Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 46, n. 6, p.2428–2437, 2007.
- BRAUN, U.; BALABANOVICH, A. I.; SCHARTEL, B.; KNOLL, U.; ARTNER, J.; CIESIELSKI, M.; DÖRING, M.; PEREZ, R.; SANDLER, J. K. W.; ALTSTÄDT, V.; HOFFMANN, T.; POSPIECH, D.. Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites. Polymer, Berlin, v. 3, n. 2, p.8495-8508, nov. 2006.
- CALLISTER Jr, W. D.. Materials science and engineering: An introduction. 7th ed. Publication Date: December 30, 2009. ISBN-10: 0470419970, ISBN-13: 978e0470419977.

- CASTRO, A. C. M.; CARVALHO, J. P.; RIBEIRO, M. C. S.; MEIXEDO, J. P.; SILVA, F. J. G.; FIÓZA, A.; DINIS, M. L.. An integrated recycling approach for GFRP pultrusion wastes: recycling and reuse assessment into new composite materials using fuzzy boolean nets. *Journal Of Cleaner Production*, Porto, v. 66, n. 1, p. 420-430, out. 2013.
- CHEN, J.; WANG, J.; NI, A.. Recycling and reuse of composite materials for wind turbine blades: An overview. *Reinforced Plastics & Composites*, Wuhan, v. 38, n. 12, p.567-577, mar. 2019.
- COATS, A. W.; REDFERN, J. P.. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature*, London, v. 201, n. 1, p. 68-69, jan. 1964.
- CONROY, A.; HALLIWELL, S.; REYNOLDS, T.. Composite recycling in the construction industry. *Composites*, Herts, v. 37, n. 8, p.1216-1222, maio 2005.
- DENG, J.; XU, L.; LIU, J.; PENG, J.; HAN, Z.; SHEN, Z.; GUO, S.. Efficient method of recycling carbon fiber from the waste of carbon fiber reinforced polymer composites. *Polymer Degradation And Stability*, Kunming, v. 182, n. 1, p. 1-9, nov. 2020.
- DOYLE, C. D.. Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data. *Journal Of Applied Polymer Science*, New York, v. 5, n. 15, p. 285-292, fev. 1961.
- FARIA, Alfredo R. de. Introdução a Compósitos. Disponível em: http://www.mec.ita.br/~arfaria/MT717_11.pdf. Acesso em: 30 jan. 2021.
- FEIH, S.; MOURITZ, A. P.. Tensile properties of carbon fibres and carbon fibre-polymer composites in fire, *Comp. Part A: App. Sci. Manufac.*, v. 1, n. 43, p.765–772., ago, 2012.
- FLYNN, J.H.; WALL, L.A.. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, *J. Polym. Sci. Part. B Polym. Lett.* 4 (1966) 323–328.
- FRIEDMAN, H. L.. Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic. *Journal Of Polymer Science: Part C*, Pennsylvania, v. 6, n. 1, p. 183-195, mar. 1964.
- GASTELU, N.; LOPEZ-URIONABARRENECHEA, A.; SOLAR, J.; ACHA, E.; CABALLERO, B. M.; LÓPEZ, F. A.; MARCO, de I.. Thermo-Catalytic Treatment of Vapors in the Recycling Process of Carbon Fiber-Poly (Benzoxazine) Composite Waste by Pyrolysis. *Catalysts*, Bilbao, v. 523, n. 8, p.1-15, nov. 2018.
- GE, K.; YU, Q.; CHEN, S.; SHI, X.; WANG, J.. Modeling CO₂ adsorption dynamics within solid amine sorbent based on the fundamental diffusion-reaction processes. *Chemical Engineering Journal*, Harbin, v. 364, n. 1, p.328-339, jan. 2019.
- GROH, R.. Composites Manufacturing. Disponível em: <https://aerospaceengineeringblog.com/composite-manufacturing/>. Acesso em: 02 fev. 2021.

- HALBIG, M. C.; CAWLEY, J. D.. Modeling the Oxidation Kinetics of Continuous Carbon Fibers in a Ceramic Matrix. Nasa, Cleveland, v. 2, n. 4, p.1-8, jan. 2000.
- HALIKIA, I.; NEOU-SYNGOUNA, P.; KOLITSA, D.. Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of magnesium hydroxide using thermogravimetric data. *Thermochimica Acta*, Athens, v. 320, n. 1, p.75-88, jun. 1998.
- HUANG, Xiaosong. Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials*, [s.l.], v. 2, n. 4, p.2369-2403, 16 dez. 2009. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma2042369>.
- JOB, Stella. Composite Recycling: Materials KTN Report. Oxford: Materials Knowledge Transfer Network, 2010.
- IONASHIRO, M.A.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. *Cerâmica*, São Paulo, v.26, n.121, p.17-24, 1980.
- JANKOVIC, B.. The pyrolysis of coffee paper cup waste samples using non-isothermal thermo-analytical techniques: the use of combined kinetic and statistical analysis in the interpretation of mechanistic features of the process. *Energy Conversion And Management*, Belgrade, v. 85, n. 1, p. 33-49, jun. 2014.
- JORGE, P. M. B.. Optimização das condições de moldação de materiais compósitos para construção de ferramenta de reparação de defeito em radome de aeronave. 2014. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia de Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2014.
- KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R.. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. *The Journal Of Physical Chemistry B*, Iowa, v. 110, n. 35, p.17315-17328, jun. 2006.
- KISSINGER H.E., Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 57 (1956) 217–221.
- KULJANIN-JAKOVLJEVIC, J.; MARINOVIC-CINCOVIC, M.; STOJANOVIC, Z.; KRKLJES, A.; ABAZOVIC, N. D.; COMOR, M. I.. Thermal degradation kinetics of polystyrene/cadmium sulfide composites. *Polymer Degradation And Stability*, Belgrade, v. 94, n. 6, p.891-897, maio 2009.
- LARIONOV, K. B.; GROMOV, A. A.. Non-isothermal oxidation of coal with Ce(NO₃)₃ and Cu(NO₃)₂ additives. *International Journal Of Coal Science & Technology*, Tomsk, v. 6, n. 1, p. 37-50, jan. 2019.
- LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C.. *Compósitos Estruturais: ciência e tecnologia*. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2016. 418 p.

- LUO, Jie. LIGNIN-BASED CARBON FIBER. 2010. 161 f. Tese (Doutorado) - Curso de Master Of Science In Chemical Engineering, The Graduate School, The University Of Maine, Orono, 2010.
- MÁLEK, J.. The kinetic analysis of non-isothermal data. *Thermochimica Acta*, Pardubice, v. 200, n. 1, p. 257-269, jan. 1992.
- MAITY, P.; KASISOMAYAJULA, S. V.; PARAMESWARAN, V.; BASU, S.; GUPTA, N.. Improvement in Surface Degradation Properties of Polymer Composites due to Pre-processed Nanometric Alumina Fillers. *Ieee Transactions On Dielectrics And Electrical Insulation*, Kanpur, v. 15, n. 1, p. 63-72, fev. 2008.
- MOHORIC, I.; KRAJNC, M.; HEBENIK, U.. Model-free Kinetics Analysis of Thermal Degradation of Polysiloxane Lubricant. *Chemical And Biochemical Engineering Quarterly*, Zagreb, v. 23, n. 4, p. 493-496, out. 2009.
- MONTEIRO, Sergio N.; MILANEZI, Thiago L.; LOURO, Luiz Henrique L.; LIMA JUNIOR, Édio P.; BRAGA, Fabio O.; GOMES, Alaelson V.; DRELICH, Jaroslaw W.. Novel ballistic ramie fabric composite competing with Kevlar™ fabric in multilayered armor. *Materials And Design*, Rio de Janeiro, v. 96, n. 3, p. 263-269, fev. 2016.
- MONTSERRAT, S.; MÁLEK, J.; COLOMER, P.. Thermal degradation kinetics of epoxy±anhydride resins: I. influence of a silica filler. *Thermochimica Acta*, Terrassa, v. 313, n. 1, p. 83-95, nov. 1997.
- MORGAN, Peter. *Carbon Fibers and their Composites*. Boca Raton: CRC Press, 2005. 1131 p.
- MORIN, C.; SERANI, A. L.; CANCELL, F.; C. AYMONIER.. 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*, Bordeaux, v. 66, n. 3, p.232-240, fev. 2012.
- MOUKHINA, E.. Determination of kinetic mechanisms for reactions measured with thermoanalytical instruments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Selb, v. 109, n. , p. 1206-1214, sep. 2012.
- 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*, Leeds, v. 91, n. 2, p.67-75, jan. 2011.
- NAQVI, S. R.; PRABHAKARA, H. M.; BRAMER, E. A.; DIERKES, W.; AKKERMAN, R.; BREM, G.. A critical review on recycling of end-of-life carbon fibre/glass fibre reinforced composites waste using pyrolysis towards a circular economy. *Resources, Conservation & Recycling*, Enschede, v. 136, n. 1, p.118-129, abr. 2018.

- NGO, T. D.. Introduction to Composite Materials. In: NGO, Tri-Dung. Composite and Nanocomposite Materials: from knowledge to industrial applications. Edmonton: Intechopen, 2020. p. 1-27.
- NOHARA, L. B.; KAWAMOTO, A. M.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Otimização da Interface/Interfase de Compósitos Termoplásticos de Fibra de Carbono/PPS pelo uso do Poli(ácido âmico) do tipo BTDA/DDS. *Polímeros: Ciência de Tecnologia*, São Carlos, v. 17, n. 3, p. 180-187, jan. 2007.
- OKOLIEOCHA, C.; RAPS, D.; SUBRAMANIAM, K.; ALTSTÄDT, V.. Microcellular to nanocellular polymer foams: Progress (2004–2015) and future directions – A review. *Polymer Journal*, Bayeruth, v. 75, n. 1, p.500-519, nov. 2015.
- OZAWA, T.. A new method of analyzing thermogravimetric data, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38 (1965) 1881–1886.
- OZAWA, T.. Estimation of activation energy by isoconversion methods, *Thermochimica Acta*, 203 (1992) 159-165.
- PARK, S. J.; SEO, M. K.. *Interface Science and Composites*. Cambridge: Academic Press, 2011.
- PEEBLES, L. H.. *CARBON FIBERS: Formation, Structure and Properties*. Boca Raton: Crc Press, 2000.
- PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; CRIADO, J. M.; MÁLEK, J.. Combined kinetic analysis for crystallization kinetics of non-crystalline solids. *Journal Of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 320, n. 15, p. 84-91, jan. 2003.
- PIÑERO-HERNANZ, R.; DODDS, C.; HYDE, J.; GARCÍA-SERNA, J.; POLIAKOFF, M.; LESTER, E.; COCERO, M. J.; KINGMAN, S.; PICKERING, S.; WONG, K. H.. Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water. *Composites: Part A: applied science and manufacturing*, Valladolid, v. 39, n. 1, p. 454-461, jan. 2008.
- PEREJÓN, A.; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.. Kinetic Analysis of Complex Solid-State Reactions: a new deconvolution procedure. *Physical Chemistry B*, Sevilla, v. 115, n. 1, p. 1780-1791, fev. 2011.
- PIMENTA, S.; PINHO, S. T.. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook. *Waste Management*, London, v. 2, n. 31, p.378-392, out. 2010.

- RIBEIRO, M. C. S.; FIÚZA, A.; FERREIRA, A.; DINIS, M. L.; CASTRO, A. C. M.; MEIXEDO, J. P.; ALVIM, M. R.. Recycling approach towards sustainability advance of composite material's industry. *Recycling, Porto*, v. 3, n. 2, p.178-193, jun. 2016.
- RODRIGUES, C. G. M.; PAIVA, J. M. F.; CARMO, J. B.; BOTARO, V. R.. Recycling of carbon fibers inserted in composite of DGEBA epoxymatrix by thermal degradation. *Polymer Degradation And Stability, Sorocaba*, v. 2, n. 3, p.50-58, jul. 2014.
- SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; PEREJÓN, A.; CRIADO, J. M. Combined kinetic analysis of thermal degradation of polymeric materials under any thermal pathway. *Polymer Degradation And Stability, Sevilla*, v. 94, n. 1, p. 2079-2085, jul. 2009.
- SCHINNER, G.; BRANDT, J.; RICHTER, H.. Recycling Carbon-Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites. *Journal Of Thermoplastic Composite Materials, Munich*, v.9, n.3, p.239-245, jul. 1996
- SENUM, G. I.; YANG, R. T.. Rational approximations of the integral of the Arrhenius function. *Journal Of Thermal Analysis, Atlantic*, v. 11, n. 1, p. 445-447, jun. 1977.
- SEO, M. K.; PARK, S. J.. A Kinetic Study on the Thermal Degradation of Multi-Walled Carbon Nanotubes-Reinforced Poly(propylene) Composites. *Macromolecular Materials And Engineering, Taejon*, v. 289, n. 4, p.368-374, jan. 2004.
- SILVA, E. C.; PAOLA, M. V. R. V; MATOS, J. R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, São Paulo*, v. 43, n. 3, p.347-356, 2007.
- STODGHILL, S P. Thermal analysis – a review of techniques and applications in the pharmaceutical sciences. Disponível em:
<<http://www.americanpharmaceuticalreview.com/Featured-Articles/36776-Thermal-Analysis-A-Review-of-Techniques-and-Applications-in-the-Pharmaceutical-Sciences/>>. Acesso em: 22 fev. 2017.
- SUDO, K.; SHIMIZU, K.. A new carbon fiber from lignin. *Journal Of Applied Polymer Science, Ibaraki*, v. 44, n. 1, p.127-134, 5 jan. 1992.
- SYLVISTER, J.; PAGANO, J.; HALL, L.. Solutions to Rainville's "Special Functiona". Michigan, 1960. 187 p
- TRANCHARD, O.; SOPHIE, D.; SAMYN, F.; ESTÈBE, B.; BOURBIGOT, S.. Kinetic analysis of the thermal decomposition of a carbon fibre-reinforced epoxy resin laminate. *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis, Lille*, v. 126, n. 1, p.14-21, jul. 2017.
- TURNER, T. A.; PICKERING, S. J.; WARRIOR, N. A.. Development of recycled carbon fibre moulding compounds – Preparation of waste composites. *Composites: Part B, Nottingham*, p.517-525, nov. 2010.

- VERMA, S., BALASUBRAMANIAM, B., GUPTA, R. K.. recycling, Reclamation and Re-manufacturing of Carbon Fibres, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2018.
- VYAZOVKIN, S.. Advanced isoconversional method. *Journal Of Thermal Analysis*, Budapest, v. 49, n. 1, p. 1493-1499, jan. 1997.
- WAZIR, A. H.; KAKAKHEL, L.. Preparation and characterization of pitch-based carbon fibers. *New Carbon Materials*, Peshawar, v. 24, n. 1, p.83-88, mar. 2009.
- WITIK, R. A.; TEUSCHER, R.; MICHAUD, V.; LUDWIG, C.; MANSON, J. A. E.. Carbon fibre reinforced composite waste: An environmental assessment of recycling, energy recovery and landfilling. *Composites: Part A*, Lausanne, v. 49, n. 1, p.89-99, fev. 2013.
- YAN, Qi-long; ZEMAN, Svatopluk; SVOBODA, Roman; ELBEIH, Ahmed. Thermodynamic properties, decomposition kinetics and reaction models of BCHMX and its Formex bonded explosive. *Thermochimica Acta*, Pardubice, v. 547, n. 1, p. 150-160, ago. 2012
- YANG, Y.; BOOM, R.; IRION, B.; HEERDEN, D. J. V.; KUIPER, P.; WIT, de HANS.. Recycling of composite materials. *Chemical Engineering and Processing*, Delft, v. 51, n. 1, p.53-68, out. 2011.
- ZANATTA, R.. MATERIAIS COMPÓSITOS NA AVIAÇÃO: os materiais que prometem reduzir o peso e o consumo das aeronaves modernas. Os materiais que prometem reduzir o peso e o consumo das aeronaves modernas. Disponível em: <http://www.aviacao.org/article/materiais-compositos>. Acesso em: 31 jan. 2021.
- ZHANG, Z.; WANG, C.; HUANG, G.; LIU, H.; YANG, S.; ZHANG, A.. Thermal degradation behaviors and reaction mechanism of carbon fibreepoxy composite from hydrogen tank by TG-FTIR. *Journal of Hazardous Materials*, Zhejiang, v. 5, n. 3, p.73-80, maio 2018.
- ZOLTEK CORPORATION (Usa). The Future of Carbon Fiber. 2018. Disponível em:<<http://zoltek.com/carbon-fiber/the-future-of-carbon-fiber/>>. Acesso em: 01 mar. 2018.