THIAGO RIBEIRO ABDOU

Recuperação de fibras de carbono presentes em descarte industrial de
compósito polimérico

São Paulo

2016

THIAGO RIBEIRO ABDOU

Recuperação de fibras de carbono presentes em descarte industrial de
compósito polimérico

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências

Área de concentração: Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto
Soares Tenório

São Paulo

2016

THIAGO RIBEIRO ABDOU

Recuperação de fibras de carbono presentes em descarte industrial de
compósito polimérico

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências

Área de concentração: Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto
Soares Tenório

São Paulo

2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 12 de Janeiro de 2016

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

Catálogo-na-publicação

Abdou, Thiago Ribeiro

Recuperação de fibras de carbono presentes em descarte industrial de compósito polimérico / T. R. Abdou – versão corr. – São Paulo, 2016.
111 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Reciclagem 2.Fibra de Carbono 3.Compósito Polimérico I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Aos meus heróis, Alberto e Consuelo

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, ao maior cientista, pesquisador, inventor do universo. Àquele que criou a Vida e de graça me concedeu.

Em segundo lugar agradeço à minha família, presente de Deus, que me incentivaram, me amaram e me guiaram em meio a turbulências da vida. Em especial a meus pais Alberto e Consuelo e a meus irmãos Jonathas, Moisés e Bobby (*in memoriam*)

Sou imensamente grato ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório por ter me aceito como seu orientado. Através da sua orientação ao longo do meu estudo pude crescer profissionalmente e pessoalmente. Aprendi com você lições que levarei para sempre.

Agradeço também, à minha família LAREX, foi um privilégio trabalhar com vocês. Viviane Tavares, Flávia, Dani, Felipe, Tati, Mônica, Carlos, Solange, Victor, Eduardo, Fardim, Jorge, Hugo, Marcos, Bruno, Ana Carolina, Adriana, Ariane, Sérgio, Denis, Paula, Viviane Rodrigues e Juliana!

Quero expressar minha gratidão aos meus amigos do círculo *perigosos*.

Agradeço ao CNPq e à CAPES pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa

Por fim, agradeço aos funcionários dos Departamentos de Engenharia Química e Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo presente apoio e eficácia.

Porque para Deus nada é impossível

Lucas 1:37

RESUMO

O uso e produção de fibra de carbono têm crescido nas últimas três décadas em diversas aplicações como aeroespacial, automotiva, nuclear, naval e construção civil. Isto é devido ao desempenho que este material possui quando comparado com os tradicionais componentes metálicos. A geração de resíduo de fibra de carbono tem aumentado a cada ano e isto tem impulsionado estudos e aprimoramento dos métodos de recuperação de fibras de carbono. Dentre os mais usuais métodos existentes, pode-se destacar a pirólise. O objetivo do presente trabalho consiste em recuperar fibras de carbono determinando e avaliando os parâmetros do processo de pirólise visando o potencial de reutilização destas fibras em novos compósitos. O compósito utilizado foi doado a partir de um descarte industrial. Para caracterizar o compósito, foram empregadas as técnicas de análise térmica (TGA), espectrometria de massa (QMS), análise estrutural em MEV juntamente com a análise pela energia dispersiva de espectroscopia de raio-X (EDS). Durante o aquecimento em atmosfera inerte, ocorre a liberação de compostos orgânicos proveniente da matriz polimérica, e as fibras de carbono permanecem intactas. As fibras de carbono recuperadas foram analisadas em MEV e EDS a fim de verificar a ocorrência de defeitos superficiais, como, resíduos da matriz polimérica, carbonização, rompimento da fibra entre outros. Os resultados obtidos mostram que pela pirolise feita a 550°C por 1h é possível de se obter fibras de carbono livres da matriz polimérica. Após o processo de pirólise nesta condição as fibras não apresentam poros, fratura do material e carbonização.

Palavras-chave: Fibra de Carbono. Compósito Polimérico. Reciclagem.

Abstract

The last three decades were marked by the expansion of production and research of carbon fiber in several applications such as automotive, nuclear, navy and construction. This is a result of the extraordinary performance that this material presents when compared with the traditional metallic materials. Each year, there has been an increase of the generation of carbon fiber composite waste which has motivated studies and improvement of the current recovering processes of carbon fiber. Among the most usual methods of recovering, there is the pyrolysis method. The present study aims to recover carbon fiber from polymeric composite while evaluating parameters of the pyrolysis process focusing on the potential of reusing the recovered carbon fiber in new composites. The composite material used in this work had been acquired by donation of an industrial disposal. In order to characterize the composite, thermogravimetric analysis was done (TGA), mass spectrometry (QMS), structural analysis by SEM and analysis by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). During heating in an inert atmosphere, there were release of organic compounds from the polymeric matrix and the carbon fibers remain untouched. Carbon fibers recovered were analyzed by SEM and EDS to verify the occurrence of superficial defects such as, traces of residual polymer matrix, carbonization, fiber breakage among others. The results show that through pyrolysis held at 550°C for 1 hour it is possible to obtain carbon fibers free of the polymeric matrix. After the pyrolysis process in this condition fibers did not presented pores, carbonization or rupture of the material.

Key-words: Carbon Fiber. Polymeric Composite. Recycling.

Lista de Figuras

Figura 1- Síntese da resina epóxi DGBEA.....	19
Figura 2 - Representação de uma molécula epóxi DGEBA	19
Figura 3 - Mecanismo de cura de uma resina epóxi mostrando as duas formas isoméricas do produto	20
Figura 4 - Modelo de cura de uma resina epóxi com endurecedor amina	21
Figura 5 - (a) Estrutura do grafite. As camadas não estão em contato para melhor visualização. (b) A rede cristalina hexagonal do grafite	26
Figura 6 - Esquema da fiação de PAN.....	27
Figura 7 - Ciclização (formação dos anéis cíclicos do grupo nitrila) e oxidação.....	29
Figura 8 - Resistência e módulo de elasticidade da fibra de carbono em função da temperatura do tratamento térmico final.....	30
Figura 9 - Ilustração esquemática do processo de fabricação da fibra de carbono	31
Figura 10 - Massa equivalente de um veículo por material utilizado	35
Figura 11 - Exemplo de Laminado. Camadas de material de reforço nas direções de 0° e 90°	38
Figura 12 - Classificação dos materiais compósitos.....	38
Figura 13 - Cadeia de produção do compósito polimérico de fibra de carbono	41
Figura 14 - No processo por laminação por contato (hand lay-up), as fibras são dispostas manualmente e a resina é aspergida ou derramada	42
Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura de fibras recicladas (via pirólise) (a) fibras de carbono virgens e limpas (b) fibras de carbono recicladas com resíduo de carbonização	47
Figura 16 - Processo de reciclagem através do leito fluidizado.....	48
Figura 17 - Esquema do processo de reciclagem química (a) solvolises em baixa temperatura (b) solvolises em condição supercrítica	51
Figura 18 - Esquema do Processo de Pirólise	52
Figura 19 - Propriedades mecânicas de fibra de carbono reciclada comparada com fibra de carbono virgem (a) Modulo de Young (b) Resistência a Tração (c) Tensão de	

Cisalhamento Interfacial com resina epóxi. Os valores em verde são da Fibra de carbono reciclada e os valores em preto da fibra de carbono virgem	54
Figura 20 - Fluxograma dos testes de caracterização térmica das amostras de fibra de carbono e compósito polimérico	62
Figura 21 - Fluxograma dos testes de caracterização em MEV e EDS das amostras de fibra de carbono.....	65
Figura 22 - Fluxograma dos testes de caracterização em MEV e EDS das amostras do compósito polimérico	65
Figura 23 - Esquema do aparato do processo de pirólise para a recuperação da fibra de carbono.....	66
Figura 24 - Fluxograma da análise de MEV e EDS feitos para as fibras de carbono recuperadas.....	68
Figura 25 - Fluxograma do método utilizado para avaliar os resultados obtidos	69
Figura 26 - Curva da perda de massa de uma amostra de fibra de carbono virgem em função da temperatura.....	70
Figura 27 - Curvas da análise feita com espectrômetro de massa	71
Figura 28 - Curva verde representa a perda de massa (eixo da esquerda TG) de uma amostra de compósito de fibra de carbono em função da temperatura. A curva azul representa a derivada da perda de massa em função do tempo (eixo da direita DTG) 73	
Figura 29 - Curvas obtidas pelo teste de TGA (a) perda de massa em função do tempo e da temperatura (b) derivada da perda de massa em função do tempo e temperatura	76
Figura 30 - Curva mostrando as moléculas de compostos que são liberadas conforme aquecimento e perda de massa de uma amostra de compósito de fibra de carbono... 77	
Figura 31 - Imagem de elétrons retroespalhados obtido em MEV e espectro de EDS. Fibra de carbono virgem	80
Figura 32 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV. Fibra de carbono virgem após teste de TGA a 700°C.....	81
Figura 33 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV. Fibra de carbono virgem após queima a 500 °C ao ar. Rompimento da fibra e redução do diâmetro destacado na imagem	82
Figura 34 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV. Fibra de carbono virgem após queima a 600 °C ao ar. Poros destacados na figura	83

Figura 35 - Imagem de elétrons retroespalhados obtido em MEV e espectro de EDS. Compósito polimérico de fibra de carbono.....	84
Figura 36 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV e espectro de EDS. Amostra de compósito após teste de TGA a 500 °C (a) região da amostra com resíduo de matriz polimérica (b) região da amostra sem resíduo de matriz polimérica	85
Figura 37 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV e espectro de EDS. Amostra de compósito após ensaio de TGA a 700 °C. Imagem da esquerda destaca o arrancamento de material e imagem da direita os pontos onde foi feita análise em EDS	86
Figura 38 - Imagem obtida por elétrons retroespalhados em MEV. Fibra de carbono recuperada por queima ao ar a 550°C por 1h	87
Figura 39 - Amostras de fibra de carbono virgem, compósito de fibra de carbono antes da pirólise e fibras recuperadas via pirólise mantidas por 1h nas isotermas.....	88
Figura 40 - Amostras de fibra de carbono virgem, compósito de fibra de carbono antes da pirólise e fibras recuperadas via pirólise mantidas por 2h nas isotermas.....	89
Figura 41 - Imagens obtidas por elétrons retroespalhados em MEV (a) fibra de carbono virgem. Fibra de carbono recuperada (b) 300°C por 1h e (c) 300°C por 2h.....	93
Figura 42 - Espectro obtido por ensaio em EDS para as amostras (a) CPFC300-1 e (b) CPFC300-2. EDS feito na região obtida em MEV.....	93
Figura 43 - Imagens obtidas por elétrons retroespalhados em MEV (a) fibra de carbono virgem. Fibra de carbono recuperada (b) 450°C por 1h e (c) 450°C por 2h.....	95
Figura 44 - Espectro obtido por ensaio em EDS para as amostras (a) CPFC450-1 e (b) CPFC450-2. EDS feito na região da imagem obtida em MEV.....	95
Figura 45 - Imagens obtidas por elétrons retroespalhados em MEV (a) fibra de carbono virgem. Fibra de carbono recuperada (b) 550°C por 1h e (c) 550°C por 2h.....	96
Figura 46 - Espectro obtido por ensaio em EDS para as amostras (a) CPFC550-1 e (b) CPFC550-2. EDS feito na região da imagem obtida em MEV.....	97
Figura 47 - Imagens obtidas por elétrons retroespalhados em MEV (a) fibra de carbono virgem. Fibra de carbono recuperada (b) 700°C por 1h e (c) 700°C por 2h.....	98
Figura 48 - Espectro obtido por ensaio em EDS para as amostras (a) CPFC700-1 e (b) CPFC700-2. EDS feito na região da imagem obtida em MEV.....	99

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades típicas das resinas poliéster, viniléster e epóxi.....	22
Tabela 2 - Propriedades mecânicas de fibras	25
Tabela 3 - Propriedades da fibra de carbono	31
Tabela 4 - Aplicações por setores para o compósito polimérico	36
Tabela 5 - Sumário de análise de diferentes processos de reciclagem com vantagens e desvantagens.....	47
Tabela 6 - Produtos da Pirólise expressa em %massa.....	52
Tabela 7 - Produtos líquidos da pirólise do compósito de resina epóxi reforçada com fibra de carbono.....	53
Tabela 8 - Produtos gasosos da pirólise do compósito de resina epóxi reforçada com fibra de carbono.....	53
Tabela 9 - Propriedades físico-químicas do sistema de resina epóxi presente na matriz polimérica do compósito utilizado neste trabalho.....	57
Tabela 10 - Propriedades mecânicas da fibra de carbono	58
Tabela 11 - Parâmetros da tecelagem da fibra de carbono. Dados fornecidos pela companhia de Tecelagem.....	58
Tabela 12 - Parametros adotados para a queima das amostras de fibra de carbono ..	60
Tabela 13 - Parâmetros adotados para a queima das amostras de compósito polimérico de fibra de carbono	61
Tabela 14 - Parâmetros utilizados para o processo de pirólise	67
Tabela 15 - Valores do balanço de massa para as amostras de fibra de carbono submetidas a queima ao ar.....	72
Tabela 16 - Peso moleculares dos compostos identificados durante a degradação térmica através do QMS.....	77
Tabela 17 - Valores do balanço de massa para as amostras de compósito polimérico de fibra de carbono submetidas a queima ao ar	79
Tabela 18 - Valores do balanço de massa para as amostras de compósito polimérico de fibra de carbono submetidas ao processo de pirólise.....	90

Sumário

1. Introdução	14
2. Revisão Bibliográfica	16
2.1 Matrizes Poliméricas	16
2.1.1 Termoplásticos	16
2.1.2 Termofixos	16
2.1.3 Resina Termofixa - Epóxi	17
2.1.4 Cura de Matrizes Poliméricas	19
2.2 Material de Reforço	24
2.2.1 Fibras	24
2.2.2 Fibra de Carbono	25
2.2.3 Forma de Apresentação das Fibras	32
2.3 Materiais Compósitos	33
2.3.1 Propriedades	33
2.3.2 Aplicações	34
2.3.3 Classificação dos Materiais Compósitos	37
2.3.4 Processos de Fabricação do Compósito Polimérico Reforçado com Fibra de Carbono	39
2.3.4.1 Moldagem Manual (<i>Hand Lay-Up</i>)	41
2.4 Reciclagem de Fibras de Carbono	43
2.4.1 Cenário Atual da Produção e Reciclagem de Materiais Compósitos Poliméricos	43
2.4.2 Tipos de Reciclagem de Fibra de Carbono	45
2.4.2.1 Processo Termoquímico - Reciclagem em Leito Fluidizado	47
2.4.2.2 Processo Termoquímico - Reciclagem Química	49
2.4.2.3 Processo Termoquímico – Reciclagem via Pirólise	51
3. Objetivos	55
4. Materiais e Métodos	56
4.1 Materiais	56
4.2 Análise de Caracterização	58
4.2.1 Caracterização térmica da Fibra de Carbono e do Compósito de Fibra de Carbono	59
4.2.2 Análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de espectroscopia de raio-X (EDS)	62

4.3 Recuperação via Pirólise	65
4.4 Avaliação dos Resultados	68
5. Resultados e Discussão	70
5.1 Análise de caracterização	70
5.1.1 Caracterização térmica da Fibra de Carbono e do Compósito de Fibra de Carbono 70	
5.1.2 Análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de espectroscopia de raio-X (EDS)	79
5.2 Recuperação via Pirólise.....	87
5.3 Avaliação dos Resultado.....	92
6. Conclusões	101
Referências Bibliográficas.....	102

1. Introdução

Os materiais compósitos, em especial os que utilizam fibras de carbono como material de reforço, têm sido empregados cada vez mais no mercado aeroespacial, automotivo, turbinas eólicas uma vez que engenheiros buscam por alternativas para minimizar o peso dos componentes e aumentar a resistência mecânica.

A indústria aeroespacial seguindo essa nova tendência em estudar e desenvolver materiais compósitos, recentemente lançou modelos de aviões comerciais que em sua estrutura tem 50% em massa de compósitos de fibra de carbono. Exemplo disso é o Boeing 787 e o A350 da Airbus. Aviões militares na Europa apresentam uma tendência similar (LV et al., 2015; MARINUCCI, 2011; MARSH, 2009; RYBICKA; TIWARI; LEEKE, 2015). Como consequência, cada vez mais indústria de fibra de carbono tem aumentado sua produção (SGL GROUP, 2014; TORAY, 2014).

Anualmente, o Brasil é responsável pela produção de 130 mil toneladas de compósito polimérico além de contabilizar cerca de 10% de perda no processo produtivo. O custo da disposição em aterros sanitários é de R\$ 90 milhões (ABMACO, [s.d.]). Já a Europa e os Estados Unidos são responsáveis pela produção de 1 milhão de toneladas por ano de compósito polimérico em geral (ABMACO, [s.d.]). A participação na demanda por compósitos polimérico nos países do BRICS (Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul) tem aumentado continuamente a cada ano (HOLMES, 2014a).

A primeira aeronave com componentes estruturais desse tipo será logo sucateada e nos próximos 30 anos o mesmo irá ocorrer com essa nova geração de aeronaves com componentes de compósito, sendo a previsão de que 8.500 aeronaves comerciais serão sucateadas até 2025 (CARBERRY, 2008; MCCONNELL, 2010) com cada aeronave representando 20 toneladas de resíduo de fibra de carbono (ROBERTS, 2007). Com uma tendência bastante similar, a indústria eólica será outra fonte de resíduos de fibra de carbono (WOOD, 2015).

A produção global de fibra de carbono foi de 35.000 toneladas em 2008 (PIMENTA; PINHO, 2011; ROBERTS, 2009) e é esperado que esse volume cresça rapidamente com uma taxa de 12% ao ano. Dentre as expectativas de

crescimento, estima-se alcançar uma demanda de fibra de carbono de 140.000 toneladas por ano até 2020 (WITIK et al., 2013).

Tendo em vista que o Brasil não produz fibra de carbono e há falta de conhecimento técnico em materiais compósitos, é importante o domínio tecnológico e científico. Isto não se deve limitar apenas aos materiais compósitos reforçados com fibra de carbono. Mas a reciclagem de compósitos se faz importante considerando que é uma tendência o aumento deste tipo de sucata no país. O programa BNDES Finep PADIQ, é um plano de apoio do Desenvolvimento e Inovação de Industrias Química que tem investido na linha temática de fibras de carbono e seus compósitos.

A adoção de medidas de soluções para o meio ambiente baseadas em pesquisas científicas tem sido cada vez mais empregada em algumas empresas no Brasil. A implementação desta responsabilidade tem trazido progresso para o meio ambiente, na economia e na sociedade. Essa abordagem é considerada *win-win-win* para os economistas e muitas vezes chamada de *Triple Bottom Line* (TBL)(BONILLA et al., 2010; DOVÌ et al., 2009; FRESNER, 1998).

O Brasil tem aumentado sua participação na reciclagem de resíduos sólidos. Em 2008 a reciclagem desses resíduos chegou a 13% (CAMPOS, 2014). A literatura indica que recuperar fibra de carbono de resíduo de compósitos através da pirólise, demanda apenas 5 a 10% da energia que seria necessária para fabricar fibras de carbono virgens (PIMENTA; PINHO, 2011, 2014; WITIK et al., 2013; WOOD, 2015). Reciclar essas fibras e fechar o ciclo de vida é vital para o uso contínuo desse material em algumas aplicações, como a indústria automotiva (PICKERING, 2006).

Assim, o presente trabalho estuda o processo de pirólise de descarte industrial de compósito polimérico reforçado com fibra de carbono visando a recuperação das fibras de carbono.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Matrizes Poliméricas

Os materiais orgânicos que são formados por cadeias de carbono nos quais átomos de hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, cloro, flúor ou enxofre podem se ligar quimicamente, são chamados de materiais poliméricos (MANO, 1996; MARINUCCI, 2011).

Os polímeros são classificados por diversos critérios, um deles está relacionado à utilização dos polímeros. De acordo com a literatura (MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006), há uma classificação na qual o tipo de monômero (estrutura química), o número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, são levados em consideração, dessa forma, é possível dividir os polímeros em classes.

As matrizes poliméricas mais usuais comercialmente nos compósitos poliméricos são: termoplásticos e termofixos (ABMACO, [s.d.]; ALMACO, [s.d.]; BUNSELL; RENARD, 2005; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006; YOUNG; LOVELL, 2011).

2.1.1 Termoplásticos

Os materiais considerados polímeros termoplásticos, são aqueles que, sob efeito de temperatura e pressão fundem e fluem e quando resfriados endurecem. Graças a essa característica, os termoplásticos podem ser moldados e remoldados, ou seja, suas propriedades físicas são reversíveis, que é o caso do poliestireno (PS), polipropileno (PP), e poli(cloreto de vinila) (PVC) (CHAWLA, 2012; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006; YOUNG; LOVELL, 2011).

2.1.2 Termofixos

Os polímeros termofixos são líquidos à temperatura abaixo de 50°C e possuem essa vantagem de serem processados na temperatura ambiente quando ainda líquido. A solidificação deste material é promovida mediante a adição de agentes de cura ou pela ação da temperatura.

Ao se solidificar, ligações cruzadas são formadas entre as cadeias poliméricas do termofixo e isto promove uma estrutura tridimensional no polímero, no entanto, ele se torna insolúvel e infusível. Isso quer dizer que uma vez solidificado, é impossível mudar o estado físico (sólido para líquido) de um termofixo sem que haja quebra das macromoléculas em oligômeros (LÓPEZ et al., 2013; MARINUCCI, 2011; MEREDITH et al., 2012; NETO; PARDINI, 2006; PIMENTA; PINHO, 2011; YOUNG; LOVELL, 2011). Alguns exemplos de termofixos são as resinas epóxi, poliéster insaturado, viniléster e fenólica (BUNSELL; RENARD, 2005; CHAWLA, 2012; MANO; MENDES, 2000; MANO, 1996; MARINUCCI, 2011).

Quando comparados aos termoplásticos, os termofixos apresentam propriedades mecânicas e elásticas superiores, além de possuírem uma melhor estabilidade dimensional e resistência ao ataque de produtos químicos. Porém, uma desvantagem dos termofixos é a sua baixa temperatura de utilização, na faixa de 150°C, quando comparados com materiais metálicos (BUNSELL; RENARD, 2005; HULL, 1981; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006).

2.1.3 Resina Termofixa - Epóxi

Comumente, a expressão matriz polimérica é confundida com o termo resina. Resina pode definir tanto o polímero em si quanto a matriz polimérica. A matriz polimérica é constituída pela mistura de resina e agentes de cura (iniciadores de cura e promotores de cura ou aceleradores) e quando esta sofre a cura, forma um material sólido que apresenta propriedades mecânicas e resistência química (MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006).

Os materiais compósitos poliméricos são constituídos pela união das fibras na matriz polimérica e pela adição de outros elementos como carga, absorvedores de ultravioleta e retardantes de chama (EL GOURI et al., 2009). A matriz polimérica confere ao compósito forma geométrica, proteção contra agentes externos, resistência a produtos químicos, mantém a orientação do reforço na estrutura e transfere a solicitação do carregamento aos elementos de reforços, as fibras (CALLISTER, 2007; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006). As resinas mais utilizadas em compósitos são as resinas poliéster, epóxi

e viniléster (BRATUKHIN; BOGOLYUBOV, 1995; BUNSELL; RENARD, 2005; CHAWLA, 2012; EL GOURI et al., 2009; HULL, 1981; MARINUCCI, 2011).

O grupo epóxi é constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono. A palavra epóxi significa literalmente oxigênio entre carbonos, “*ep*” do grego (sobre ou entre) e “*ox*” do inglês (oxigênio) (ABMACO, [s.d.]).

Para que ocorra a cura de uma resina epóxi se faz necessário o uso de endurecedores e aceleradores com o uso ou não de calor (ABMACO, [s.d.]; EL GOURI et al., 2009; GUALPA; RICCARDI; VÁZQUEZ, 1998; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006). A resina epóxi, quando curada, apresenta vantagens em suas propriedades mecânicas, temperatura de transição vítrea, resistência ao envelhecimento pelo calor e resistência química. No entanto, sua maior desvantagem seria o custo, o que faz as resinas poliéster e viniléster competitivas neste quesito. (HUANG; YOUNG, 1995; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006).

As resinas epóxi são obtidas através da reação de epicoridrina com bisfenol e apresentam na sua molécula grupos etoxilínicos (grupo epóxi) que são grupos terminais formados pela ligação de um átomo de oxigênio com dois átomos de carbono (BUNSELL; RENARD, 2005; HULL, 1981; MANO; MENDES, 2000; MANO, 1996; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006). Quando se utiliza o bisfenol A para produzir a resina epóxi, o produto obtido se chama éter diglicidil de bisfenol A, ou DGEBA que vem da sigla em inglês (EL GOURI et al., 2009; MARINUCCI, 2011). A síntese da resina epóxi DGEBA é mostrada na Figura 1 (BUNSELL; RENARD, 2005). Além desta, as resinas epóxi mais utilizadas pela indústria de compósitos são a éter diglicidil de bisfenol-F (DGEBF), as cicloalifáticas, as novolacs, as resina epóxi bromadas e as resinas epóxi flexíveis (ABMACO, [s.d.]). A Figura 2 mostra uma molécula de DGEBA (CHEN; YEH, 1996; MARINUCCI, 2011).

Como observado na Figura 2, o valor de “*n*” pode alterar o estado físico da resina, sólido ou líquido, além de alterar a viscosidade, conforme o valor de “*n*” aumenta a viscosidade também aumenta. Se $n < 1$ ou $n = 1$, a resina estará no estado líquido, porém, se $n > 1$, a resina pode se comportar como semi-sólida ou sólida (ABMACO, [s.d.]).

Figura 1- Síntese da resina epóxi DGBEA
(BUNSELL; RENARD, 2005)

Figura 2 - Representação de uma molécula epóxi DGEBA
(CHEN; YEH, 1996; MARINUCCI, 2011)

2.1.4 Cura de Matrizes Poliméricas

Na extremidade da molécula, estão presentes os grupos epóxi que são reativos e através deles que ocorre o processo de cura (MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006). Para que isso ocorra, compostos contendo átomos de hidrogênio ativo, tais como amina, ácidos, fenóis e álcool são adicionados à resina epóxi e o anel epóxi se abre surgindo um grupo hidroxila (-OH) (MARINUCCI, 2011). A Figura 3 (MARINUCCI, 2011) mostra as duas formas isoméricas que o produto resultante desta reação pode apresentar.

Figura 3 - Mecanismo de cura de uma resina epóxi mostrando as duas formas isoméricas do produto
(MARINUCCI, 2011)

Desse modo, para que a reação de cura da resina epóxi aconteça se faz necessária a adição de quantidades estequiométricas de agentes de cura, os agentes de cura mais usuais são aqueles à base de amina ou anidrido ácido que formarão uma estrutura rígida e tridimensional (BUNSELL; RENARD, 2005; GUALPA; RICCARDI; VÁZQUEZ, 1998; MARINUCCI, 2011).

Ao utilizar amina como agente de cura, esse sistema é considerado bicomponente, pois é constituído apenas pela resina e o endurecedor na formulação da matriz (MARINUCCI, 2011). A Figura 4 mostra um sistema DGEBA/amina para um processo de cura da resina, a reação apresentada é da resina epóxi Bisfenol-A com uma amina alifática terciária DETA. Esta mesma reação apresentada na Figura 4, acontece nos dois grupos terminais epóxi, formando uma ligação tridimensional, cruzada (*crosslinking*) (MANO; MENDES, 2000; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006).

Figura 4 - Modelo de cura de uma resina epóxi com endurecedor amina (MARINUCCI, 2011)

Os processos de cura formulados com aminas conferem um tempo de cura menor se comparado com os sistemas feitos com anidridos. Isso implica em uma redução no tempo de trabalho (*pot life*) da resina durante o estado gel (estado no qual a temperatura da matriz não varia, mantendo sua consistência líquida e permitindo sua manipulação) (BUNSELL; RENARD, 2005; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006).

Retomando, os grupos terminais da resina epóxi reagem com iniciadores de cura (endurecedores) que geralmente são produtos a base de amidas, aminas e anidridos (ABMACO, [s.d.]). Depois da cura, a resina ganha uma estrutura tridimensional e rígida (BUNSELL; RENARD, 2005; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006). Comparando-se os três principais iniciadores de cura para as resinas epóxi, os produtos à base de amida são os mais reativos e os produtos à base de anidrido ácido os menos reativos (BUNSELL; RENARD, 2005; MARINUCCI, 2011).

A Tabela 1 mostra um comparativo entre as propriedades típicas de matrizes de resinas poliéster, viniléster e epóxi.

Tabela 1 - Propriedades típicas das resinas poliéster, viniléster e epóxi
(MARINUCCI, 2011)

	Unidade	Norma	Poliéster ortoftálica MEK/Co (1)	Viniléster MEK/Co (2)	Epóxi DGEBA Anidrido Ácido (3)
Densidade	g.cm ⁻³	ASTM D792	1,2	1,0	1,2
Resistência à tração	MPa	ASTM D638	60,0	80,0	80,0
Módulo de elasticidade na tração	GPa	ASTM D638	3,0	3,4	3,0
Deformação na fratura	%	ASTM D638	2,0	5,0	2,7
Resistência à compressão	MPa	ASTM D695	145,0	112,0	112,0
Módulo de elasticidade na compressão	GPa	ASTM D695		2,5	3,0
Resistência a flexão	MPa	ASTM D790	115,0	121,0	100,0
Módulo de elasticidade na flexão	GPa	ASTM D790	3,6	3,0	3,0
Temperatura de deflexão térmica (HDT)	°C	ASTM D648	80,0	110,0	110,0
Temperatura de transição vítrea (T _g)	°C	ASTM D3418	65,0	105,0	115,0
Viscosidade (Brookfield)	mPa.s	-	400-500	520-620	500-600
Coefficiente de expansão térmica	10 ⁻⁶ °C ⁻¹	-	100-180	65	80-120

(1) Resina de baixa reatividade

(2) 45% estireno. Cura: 24h a25°C e pós-cura: 2h a 120°C

(3) Cura a quente

Pode-se dividir o processo de cura de matrizes poliméricas em quatro etapas, são elas: tempo de gel, de pico exotérmico, tempo de desmoldagem e tempo de cura (MARINUCCI, 2011).

Durante o tempo de gel que é realizada a impregnação das fibras na matriz polimérica e prepara-las para o molde (MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006). O tempo necessário para a adição do reforço na matriz, antes que haja a cura, é considerado tão importante que é um fator que influencia diretamente a escolha da matriz polimérica. Por isso, fatores como resistência mecânica e química da matriz polimérica não devem ser avaliadas isoladamente (HAN; OH; KIM, 2014a; HUANG; YOUNG, 1995; MARINUCCI,

2011; NETO; PARDINI, 2006). Dependendo do sistema, o tempo de gel é de apenas 15 min., e muitas vezes o tempo de gel é considerado como tempo de trabalho ou *pot life* (MARINUCCI, 2011).

O tempo de desmoldagem ou tempo de endurecimento é o período entre a gelificação da matriz e o momento que a matriz estiver suficientemente consistente a fim de ser possível a retirada da mesma do molde. No entanto, o tempo de endurecimento não representa o tempo de cura, pois é possível desmoldar a peça antes mesmo que seja estabelecida a cura total da matriz (MARINUCCI, 2011). O tempo de cura é o período no qual todas as ligações cruzadas remanescentes na matriz sejam feitas.

A seleção dos parâmetros tempo-temperatura para uma escolha do ciclo de cura, deve atender três requisitos importantes: introduzir mínimas tensões residuais no compósito, promover cura completa da matriz polimérica e compreender um ciclo de cura com o menor tempo possível (MARINUCCI, 2011; MAYR et al., 2011; NETO; PARDINI, 2006).

Essas tensões residuais são chamadas de tensões térmicas e são provenientes da diferença entre os coeficientes de expansão térmica da fibra e da matriz. As tensões térmicas são tensões que residem na própria estrutura do material e que afetam a resistência e o comportamento mecânico do compósito (MARINUCCI, 2011; MAYR et al., 2011). Durante o processamento do compósito, há também outro fator que influencia o surgimento de tensões residuais, as fibras apresentam uma deformação muito pequena quando comparada com a matriz polimérica que possui um coeficiente de expansão térmica maior (BRATUKHIN; BOGOLYUBOV, 1995; CALLISTER, 2007; HULL, 1981; MARINUCCI, 2011). O tipo de matriz polimérica também resultará em diferentes tensões térmicas devido a contrações volumétricas de cada material. Para as resinas poliéster, podem ocorrer contrações volumétricas da ordem de 9% durante o processo de cura enquanto que para as resinas epóxi, as contrações volumétricas são cerca de 3% (MARINUCCI, 2011).

Caso as tensões térmicas ocorram, é possível que haja a formação de microtrincas mesmo sem a aplicação do carregamento na estrutura. Essas microtrincas podem prejudicar a resistência do compósito e expor as fibras à degradação química (MARINUCCI, 2011). Como as tensões térmicas que surgiram no material dependem do ciclo de cura, é compreendido que a

duração e a temperatura durante o ciclo de cura podem afetar as propriedades mecânicas do compósito (MARINUCCI, 2011; SHA et al., 2013; VAUTARD et al., 2012a).

2.2 Material de Reforço

2.2.1 Fibras

Na elaboração de componentes estrutural em material compósito, as fibras podem ser tanto policristalinas quanto amorfas e os materiais fibrados são em sua maioria polímeros ou cerâmicos (CALLISTER, 2007) de tal forma que, as fibras de vidro, fibras de aramida e fibras de carbono são os elementos de reforço mais utilizados. Nos materiais compósitos procura-se aproveitar as propriedades mecânicas relacionadas aos reforços fibrados e para a seleção do reforço, é levado em consideração aspectos que variam desde o custo até a técnica de fabricação.

A Tabela 2 (MARINUCCI, 2011) descreve as propriedades típicas dessas fibras mencionadas e mostra também propriedades de outros materiais. No entanto, as propriedades mostradas a seguir são apenas as das fibras e não as do compósito.

De acordo com a Tabela 2 as fibras de vidro têm propriedades elásticas razoáveis e baixo custo o que as tornam competitivas com os materiais não ferrosos, como o alumínio, por exemplo. As fibras de carbono apresentam resistência e módulo específico que as tornam viáveis para aplicações que requerem resistência e rigidez além de terem o peso reduzido. As fibras de aramida apresentam um módulo de elasticidade intermediário entre a fibra de vidro e a fibra de carbono, e por também apresentarem resistência mecânica, podem ser usadas em aplicações onde seja necessária a resistência ao impacto (CHAWLA, 2012; HULL, 1981; MANO; MENDES, 2000; MANO, 1996; MARINUCCI, 2011).

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de fibras
(MARINUCCI, 2011)

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

2.2.2 Fibra de Carbono

Thomas Edison foi o primeiro a produzir e patentear fibras de carbono. Ele utilizou a celulose na forma de fibras de algodão como material precursor e seu propósito foi utilizar os filamentos de carbono no bulbo da lâmpada elétrica. No entanto, a fibra de carbono então produzida era frágil e foi logo substituído por tungstênio (BUNSELL; RENARD, 2005; CHAWLA, 2012).

Através da carbonização do *rayon* no final da década de 50, foi que as fibras de carbono começaram a ser desenvolvidas (ALMACO, [s.d.]). A indústria militar, visando a produção de novos mísseis, foi a responsável pelo desenvolvimento inicial do material (ALMACO, [s.d.]; CHAWLA, 2012). No entanto, no final dos anos 60, novos precursores para o desenvolvimento do material foram introduzidos (piche mesofásico e PAN – “Poliacrilonitrila”) como uma nova tecnologia para outras aplicações (ABMACO, [s.d.]; ALMACO, [s.d.]).

A valorização das fibras de carbono pela indústria de materiais compósitos não está apenas associada à baixa densidade e elevada resistência mecânica quando comparada com outros materiais como mostra a

Tabela 2, mas também ao módulo de elasticidade e resistência a deformação que o material possui. Estas qualidades são requisitos na fabricação de compósitos estruturais, fazendo com que a fibra de carbono seja o reforço predominante nesta aplicação (CHAWLA, 2012; HULL, 1981; MARINUCCI, 2011; PICKERING, 2009; PIMENTA; PINHO, 2011).

O elemento carbono possui densidade de $2,268 \text{ g/cm}^3$ e pode assumir diferentes formas cristalinas sendo as mais conhecidas a estrutura do grafite, diamante e o fulereno (Buckminster Fullerene ou Bucky ball) (CHAWLA, 2012).

Algumas características do carbono na forma de grafite são a anisotropia e o módulo de elasticidade teórico, que no plano basal é de 1.000 GPa, enquanto que na direção do eixo c é de 35 GPa (CHAWLA, 2012). A Figura 5 (CHAWLA, 2012). mostra a estrutura gráfica e a rede cristalina.

Figura 5 - (a) Estrutura do grafite. As camadas não estão em contato para melhor visualização.
(b) A rede cristalina hexagonal do grafite
(CHAWLA, 2012)

Sabe-se que o módulo de elasticidade do material está relacionado à força de ligação química entre os átomos. As ligações covalentes entre os átomos de carbono no plano basal (direção “a” na Figura 5b) conferem o módulo teórico ao material. Enquanto que as ligações fracas de van der Waals presentes entre os planos resulta em um módulo menor naquela direção (direção c na Figura 5b).

Dentre as matérias-primas para a fabricação da fibra de carbono estão a poliacrilonitrila (PAN), o *Rayon* e o piche mesofásico, e por motivos econômicos, a PAN é a mais utilizada de modo que as fibras de carbono disponíveis comercialmente foram manufaturadas utilizando a PAN como

material precursor (ALMACO, [s.d.]; BAIN & COMPANY, 2014; HOLMES, 2013, 2014b; MARINUCCI, 2011; SARAC et al., 2004). Em 1947, os alemães desenvolveram a poliacrilonitrila (PAN) com 49% de carbono (BUNSELL; RENARD, 2005).

A estrutura molecular da poliacrilonitrila, que é uma fibra acrílica, se assemelha ao polietileno, no entanto, um átomo de hidrogênio é substituído por um grupo nitrila. Para que ocorra a síntese da PAN, é necessário um processo de fiação a úmido utilizando-se acrilonitrila, acrilato de metila e ácido itacônico, desse modo obtém-se a fibra de acrilonitrila (MARINUCCI, 2011). A conversão de uma fibra para fibra de carbono pode ser feita usando diferentes fibras, porém, a fibra precursora quando aquecida deve sofrer carbonização e não fundir (BUNSELL; RENARD, 2005; MANO; MENDES, 2000).

Por todo o processo, da síntese do polímero até a fiação, há controles eletrônicos para que as propriedades físico-químicas da fibra de poliacrilonitrila sejam alcançadas. Um desses controles está na etapa de estiramento que a fibra sofre para que haja alinhamento das cadeias moleculares na direção do eixo da fibra (MARINUCCI, 2011). O processo de fabricação da fibra de poliacrilonitrila está representado na Figura 6 (MARINUCCI, 2011).

Figura 6 - Esquema da fiação de PAN (MARINUCCI, 2011)

O processo comumente utilizado para a fabricação da PAN consiste em duas etapas de estiramento a fim de conferir ao material a orientação desejada da cadeia polimérica, este processo é conhecido como fiação a úmido. A primeira etapa de estiragem é feita ao ar (considerada estiragem a frio) e a

segunda, com temperatura um pouco abaixo da transição vítrea do polímero (considerada estiragem a quente) (MARINUCCI, 2011)

Na sequência, vem a etapa de ensimagem (*sizing*) onde ocorre a aglutinação dos filamentos, proteção superficial, secagem e bobinamento. Ao fim do processo, o grau de cristalinidade da PAN fica em torno de 60%, tensão de ruptura de 750 MPa, módulo de elasticidade de 10 GPa e alongamento de 15%. Com tais propriedades a fibra de PAN ainda é considerada incapaz para qualquer tipo de aplicação em compósitos estruturais (MARINUCCI, 2011).

Os processos que compreendem a fabricação de fibra de carbono a partir da PAN são: oxidação, carbonização, tratamento superficial (*finish*) e acabamento superficial (*sizing* ou ensimagem) (CHAWLA, 2012; MARINUCCI, 2011). As etapas de oxidação e carbonização são responsáveis por modificar o arranjo molecular linear da PAN para um arranjo de anéis de carbono em planos basais, dessa forma, eleva-se o grau de orientação molecular e ao fim dessas etapas o teor de carbono se estabelece acima de 90% (MARINUCCI, 2011).

As fibras de carbono apresentam resistência em apenas uma direção pois o processo de fabricação orienta as camadas hexagonais dos anéis de carbono na mesma direção que o eixo da fibra. Esses são chamados de planos basais (MARINUCCI, 2011). Isto contribui para a anisotropia que é uma característica dos materiais compósitos.

A fabricação da fibra de carbono começa com a oxidação da poliacrilonitrila, durante esse processo, a fibra circula por um forno com atmosfera oxidante e o tempo de residência pode chegar a 1 hora. Nesse forno, a fibra passa por zonas de temperaturas que vão de 180°C até 300°C formando os anéis cíclicos do grupo nitrila e introduzindo o oxigênio à estrutura molecular (CHAWLA, 2012; MARINUCCI, 2011).

Dessa forma, por meio dos processos que incluem a oxidação e carbonização, as propriedades mecânicas e superficiais são modificadas. Em alguns tipos de fibra, ainda se faz necessário a grafitização, processo que ocorre em temperaturas acima de 2000°C (AKBAR; GÜNGÖR, 2014; KAFI et al., 2014; MARINUCCI, 2011; SHA et al., 2013; SHARMA et al., 2014; YUAN et al., 2012; ZHANG; ZHANG; BREIDT, 2004; ZHANG; ZHANG, 2004).

O processo de oxidação é controlado pelos parâmetros de temperatura das várias zonas do forno de oxidação, o tempo de residência da fibra no forno e a tensão de estiramento (MARINUCCI, 2011). Antes de seguir para a etapa de carbonização, a fibra apresenta teor de carbono em torno de 60% e oxigênio de 8 a 12%. A Figura 7 (MARINUCCI, 2011) mostra a formação dos anéis cíclicos do grupo nitrila e a oxidação do produto obtido.

Figura 7 - Ciclização (formação dos anéis cíclicos do grupo nitrila) e oxidação (MARINUCCI, 2011)

O teor de carbono alcançado após a etapa de carbonização irá colaborar com a classificação do material, por meio das propriedades mecânicas, em classes de fibra de alta resistência mecânica (HT), fibras de alto módulo de elasticidade (HM) e fibras de módulo intermediário (IM) (CHAWLA, 2012; MARINUCCI, 2011). Há ainda a classificação SHT – *superhigh tensile strength* e SHM – *superhigh modulus* (CHAWLA, 2012).

Na etapa de carbonização, a fibra que foi oxidada é encaminhada para um forno com atmosfera inerte. Geralmente utiliza-se nitrogênio como gás inerte, e a fibra é submetida a um aquecimento gradual até por volta de 1400°C . O tempo de residência no forno de carbonização é menor que o tempo de residência no forno de oxidação. O controle da temperatura e da velocidade na tração de estiramento confere ao material uma estrutura hexagonal de carbono com alinhamento das moléculas em torno de 82% e teor de carbono de 92 a 93% (CHAWLA, 2012; MARINUCCI, 2011; MARSH, 2009; PICKERING, 2009; SEPTEMBER, 2007; WOOD, 2015).

Essas condições permitem o material obter propriedades tais que a resistência mecânica fique superior a 3300 MPa, módulo de elasticidade

longitudinal acima de 230 GPa e densidade em torno de $1,8 \text{ g.cm}^{-3}$ (BUNSELL; RENARD, 2005; HULL, 1981; MARINUCCI, 2011). As propriedades da fibra de carbono estão diretamente relacionadas com a temperatura da etapa de carbonização e grafitação no processo de conversão da fibra de PAN em fibra de carbono como mostra a Figura 8 (AKBAR; GÜNGÖR, 2014; BUNSELL; RENARD, 2005; CHAWLA, 2012; DAI et al., 2011b; KAFI et al., 2014; KNIGHT et al., 2015; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006; SHA et al., 2013; SHARMA et al., 2014; YUAN et al., 2012; ZHANG; ZHANG, 2004; ZHOU et al., 2008).

Figura 8 - Resistência e módulo de elasticidade da fibra de carbono em função da temperatura do tratamento térmico final (CHAWLA, 2012)

As etapas de fabricação da fibra de carbono estão ilustradas resumidamente na Figura 9 (MARINUCCI, 2011) e as principais propriedades do material descritas na Tabela 3 (MARINUCCI, 2011).

. A função do tratamento superficial, que se trata de um processo eletrolítico, é promover a adesão química entre a fibra e a matriz polimérica através da formação de grupos funcionais na superfície da fibra (DAI et al., 2011a; KAFI et al., 2014; LEE; KANG, 1997; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006; SEVERINI et al., 2002; SHA et al., 2013; SHARMA et al., 2014). O processo de ensimagem (*sizing*) aumenta a energia de superfície, aumentando a relação oxigênio/carbono na superfície da fibra de carbono. A adesão da fibra de carbono com a matriz polimérica se dá através da ligação dos grupos funcionais na superfície da fibra com os grupos ativos da matriz,

isso é denominado de interface fibra/matriz (AKBAR; GÜNGÖR, 2014; DAI et al., 2011a, 2011b; DILSIZ; WIGHTMAN, 1999; HUANG; YOUNG, 1995; KAFI et al., 2014; LEE; KANG, 1997; LI et al., 2014; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006; RASHKOVAN; KORABEL'NIKOV, 1997; SEVERINI et al., 2002).

Figura 9 - Ilustração esquemática do processo de fabricação da fibra de carbono (MARINUCCI, 2011)

Tabela 3 - Propriedades da fibra de carbono (MARINUCCI, 2011)

	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Deformação na ruptura (%)	Densidade (g/cm ³)
Elevada resistência (HT)	3400	238	1,5	1,77
Alto módulo (HM)	2350	358	0,6	1,79
Módulo intermediário (IM)	4100	295	1,5	1,77

A composição química superficial da fibra de carbono afeta a interação entre fibra e matriz polimérica, de modo que é esperado que a interface fibra/matriz seja tal que o carregamento solicitado no compósito possa ser transferido da matriz para o material de reforço, isto é, a fibra de carbono (KAFI et al., 2014; LEE; KANG, 1997; SHA et al., 2013; SHARMA et al., 2014; UNTERWEGGER et al., 2015; VAUTARD; OZCAN; MEYER, 2012; YUAN et al., 2012). Estudos mostram que propriedades mecânicas do compósito estão diretamente relacionadas com a adesão interfacial da fibra/matriz (BROCKS; CIOFFI; VOORWALD, 2013; DILSIZ; WIGHTMAN, 1999; HAN; OH; KIM, 2014a; KAFI et al., 2014; LI et al., 2014; LIU et al., 2015; MONTES-MORÁN; YOUNG, 2002; RASHKOVAN; KORABEL'NIKOV, 1997; SHARMA et al., 2014;

TIWARI; BIJWE, 2014; VAUTARD; GRAPPE; OZCAN, 2013; VAUTARD; OZCAN; MEYER, 2012; VAUTARD et al., 2012a, 2012b, 2014). Outros estudos mostram a utilização de nanotecnologia para melhorar as propriedades de aderência na interface matriz/fibra e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas do compósito (GABR et al., 2015; QIN et al., 2015; WU et al., 2015; XIA et al., 2015).

A composição química da superfície da fibra de carbono, por exemplo, influencia a capacidade de adesão da fibra e matriz. Conseqüentemente, as propriedades do compósito são influenciadas. As fibras de carbono têm estrutura grafítica, uma natureza considerada inerte para os propósitos de interação fibra/matriz. Dessa forma se faz necessário tratamento superficial para conferir energia superficial que estabelece as interações entre a fibra e a matriz (AKBAR; GÜNGÖR, 2014; DAI et al., 2011a; HAN; OH; KIM, 2014b).

Por fim, a etapa de acabamento superficial, é um processo onde um material orgânico é depositado sobre a fibra a fim de proteger o tratamento superficial feito anteriormente e aglutinar os filamentos (BRATUKHIN; BOGOLYUBOV, 1995; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006). Este acabamento superficial também facilita o manuseio da fibra durante a produção do compósito além de suavizar o contato com equipamentos de fabricação para evitar a quebra de monofilamentos (MARINUCCI, 2011). Uma vez que as resinas epóxi são predominantes no mercado de aplicações estruturais, as fibras de carbono recebem um acabamento superficial compatível, além de também serem compatíveis com todas as outras resinas no mercado (ABMACO, [s.d.]; ALMACO, [s.d.]; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006).

2.2.3 Forma de Apresentação das Fibras

As fibras, para a fabricação de compósitos poliméricos, são definidas como o ajuntamento de milhares de monofilamentos contínuos e orientados numa só direção e permanecem unidos por um material aglomerante. As fibras contínuas podem ser torcidas (*twisted*) durante a fabricação e denominadas de *yarns*, ou podem não ser torcidas (*non-twisted*) e denominadas *rovings*.

As fibras contínuas podem passar por um processo de tecelagem formando assim tecidos. As fibras dispostas no tecido na direção do

comprimento do fio recebem o nome de urdume e as fibras dispostas na direção transversal, trama. Este arranjo confere ao material resistência em duas direções.

Também são fabricados tecidos híbridos, onde no urdume é colocado um tipo de reforço e na trama outro. Assim, é possível fabricar compósitos com fibra de carbono numa direção e fibra de vidro em outra, ou então, a combinação de fibra de carbono e de aramida numa direção e fibra de vidro em outra. Existem tecidos que são costurados com manta e tecidos multiaxiais, que são vários tecidos costurados em orientações diferentes (MARINUCCI, 2011).

No entanto, a tecnologia *state-of-art* de fabricação consiste na impregnação da matriz polimérica no tecido, isto é, os tecidos pré-impregnados ou *prepreg*. Esta tecnologia de fabricação permite o controle da porosidade abaixo de 1% no compósito, aumenta a produtividade e qualidade do produto. Porém, devido ao elevado custo em contraste com as outras técnicas, esta tecnologia é principalmente utilizada pela indústria aeroespacial e na fabricação de automóveis de competição, como os de Fórmula-1 (LÓPEZ et al., 2013; MARINUCCI, 2011).

2.3 Materiais Compósitos

2.3.1 Propriedades

Material compósito apresenta ou é formado por dois ou mais componentes. No entanto, nem todo material contendo dois ou mais materiais distintos ou fases pode ser considerado como um material compósito. Uma definição representativa de compósito propõe que as fases que o formam, isto é, uma fase contínua e uma fase descontínua, apresentem diferenças em suas propriedades físicas e químicas (MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006).

A fase contínua é chamada de matriz e a fase descontínua são os reforços (MANO; MENDES, 2000; MANO, 1996). De acordo com a literatura (MARINUCCI, 2011), uma definição que pode ser dada aos compósitos é:

[...] o material que apresenta dois ou mais constituintes quimicamente diferentes que na escala macroscópica apresenta uma interface bem definida separando esses elementos constituintes. O material assim obtido pela associação desses diferentes materiais constituintes apresenta quase sempre melhores propriedades que a de seus elementos separadamente (MARINUCCI, 2011).

Nota-se que as propriedades do material compósito estão diretamente relacionadas às propriedades das fases contínua e descontínua que o constitui (propriedades da fibra e da matriz), como por exemplo, concentração ou fração volumétrica, disposição das camadas e orientação, geometria forma e tamanho do reforço e propriedades da interface e adesão entre fibra e matriz (CALLISTER, 2007; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006).

Algumas propriedades mecânicas do compósito podem ser independentes da direção de solicitação de algum esforço, no entanto, a orientação do reforço no compósito afeta a isotropia do material. Isso pode ocorrer quando o reforço está na forma de partículas e o material passa a se comportar com um material isotrópico uma vez que todas as dimensões do particulado são semelhantes. Quando são utilizadas fibras curtas como reforço, estas estão dispostas aleatoriamente na matriz sendo possível ainda que haja uma discrepância em relação às dimensões entre as fibras, por isso, o material é considerado como tendo um comportamento quasi-isotrópico (MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006).

O reforço também pode ser constituído por fibras contínuas que leva o material a ter um comportamento anisotrópico devido à orientação do reforço. Isso confere vantagens ao material compósito, especialmente quando comparado com materiais como o aço e o alumínio (CALLISTER, 2007; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006).

2.3.2 Aplicações

De acordo com a literatura (BUNSELL; RENARD, 2005; CALLISTER, 2007; CHAWLA, 2012; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006), a aplicação de cada material compósito será o que irá definir que tipo de matriz será utilizado. Para aplicações onde a temperatura de trabalho seja inferior a

200°C, são escolhidas as matrizes poliméricas, já as matrizes metálicas são indicadas para aplicações cuja temperatura de trabalho seja até 800°C. Por fim, compósitos feitos com matrizes cerâmicas são escolhidos para atuar em aplicações cuja temperatura de trabalho será superior a 1000°C (MARINUCCI, 2011).

Os elementos de reforço mais usuais utilizados nos compósitos de matrizes poliméricas são a fibra de carbono, a fibra de vidro e a fibra de aramida (ABMACO, [s.d.]; ALMACO, [s.d.]; BUNSELL; RENARD, 2005; CHAWLA, 2012; LV et al., 2015; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006; WONG; PICKERING; RUDD, 2010).

Dentre as aplicações para os compósitos poliméricos de fibra de carbono, estão a indústria automotiva que tem demonstrado interesse nas propriedades mecânicas e performance deste material (DUFLOU et al., 2009; MARSH, 2011; SAVAGE; OXLEY, 2010; SAVAGE, 2010). Devido ao aumento da demanda por fibra de carbono para a indústria automotiva, a empresa *SGL Automotive Carbon Fibers* irá triplicar sua produção no ano de 2015 graças a uma *joint venture* firmada entre esta empresa e a *BMW Group* (JACOB, 2014; SGL GROUP, 2014). A Figura 10 (BAIN & COMPANY, 2014) compara a massa necessária da carroceria de um carro fabricado com os materiais aço, compósito de fibra de vidro e compósito de fibra de carbono para que a resistência mecânica fosse a mesma nos três casos.

Figura 10 - Massa equivalente de um veículo por material utilizado (BAIN & COMPANY, 2014)

A indústria de energia eólica, conhecida por usar compósito de fibra de vidro, também tem aumentado sua produção de peças feitas a partir deste compósito (MARSH, 2014). E a indústria aeroespacial também tem estudado meios de minimizar a fadiga em materiais compósitos utilizados em aeronaves (GIURGIUTIU, 2016). A Boeing, Airbus e até mesmo a Embraer tem desenvolvido aeronaves com 50% em peso de compósito polimérico de fibra de carbono (AIRBUS, 2014; BAIN & COMPANY, 2014; CARBERRY, 2008; GIURGIUTIU, 2016; HOLMES, 2014b; NILAKANTAN; NUTT, 2015; ROBERTS, 2007).

A Tabela 4 mostra as aplicações para compósitos poliméricos divididos por setor.

Tabela 4 - Aplicações por setores para o compósito polimérico
(HULL, 1981; MARINUCCI, 2011; MATHIJSEN, 2015)

Indústria	Exemplos
Aeroespacial	Asas, fuselagem, trem de pouso, hélice de helicóptero, carenagens e componentes para aeronaves, mísseis, planadores, armamento, blindagem, lançadores de foguetes.
Automotiva	Carrocerias de automóveis, caminhões, ônibus, trens, tratores, carenagens, para-choque, <i>containers</i> , tanques de caminhões, sinalização.
Náutica	Embarcações motorizadas de todos os portes, canoas, caiaques, veleiros, embarcações de recreio e esporte, pranchas de surf e <i>Wind surf</i> , boias de sinalização, <i>piers</i> flutuantes.
Química	Tanques, tubos, conexões, vaso de pressão, dutos, coifas, chaminés, bombas, válvulas, exaustores e ventiladores, <i>containers</i> , torres de resfriamento, estações de tratamento de efluentes, fossas sépticas, plantas de papel e celulose, usinas e revestimentos.
Construção Civil	Telhas, domos, coberturas, painéis decorativos e de fachada, banheiras, piscinas, pias, mármore sintético, caixas d'água, vitrais, banheiros, divisórias, portas, fôrmas para concreto, casas pré-fabricadas, guaritas, cadeiras, mesas, escadas.
Elétrica/eletrônica	Placas isolantes, perfis, caixas de entroncamento, alojamento de lâmpadas, luminárias, postes para iluminação, painéis de comando, placas de circuito, painéis solares, antenas parabólicas.

2.3.3 Classificação dos Materiais Compósitos

A classificação de um material compósito é feita baseando-se na geometria e orientação do reforço. Os materiais compósitos possuem diferentes tipos de reforços, como particulados, fibras ou fibra/metal (ABMACO, [s.d.]; ALMACO, [s.d.]; BUNSELL; RENARD, 2005; CALLISTER, 2007; CHAWLA, 2012; HULL, 1981; MARINUCCI, 2011; PIMENTA; PINHO, 2011; ZHANG et al., 2015). Os reforços em fibras, por definição, possuem um comprimento maior que as dimensões da secção transversal (CALLISTER, 2007).

São considerados compósitos fibrados aqueles que apresentam reforço na forma de fibras e podem ser formados por lâminas ou camadas que são o elemento básico de um compósito reforçado com fibra (MARINUCCI, 2011). As camadas na peça ou no componente são distribuídas seguindo as especificações do projetista, estas camadas são chamadas de lâmina. Nos compósitos fibrados, o conjunto justaposto dessas lâminas, que são unidades básicas na formação do compósito, é chamado de laminado. A Figura 11 mostra um esquema de sobreposição das lâminas que formam um laminado.

O reforço de cada camada neste tipo de laminado é alternado entre as direções 0° e 90° e para isso ocorrer, é utilizado um reforço na forma de tecido. Este tecido pode ser também confeccionado com reforços diferentes na trama (sentido transversal) e no urdume (sentido do comprimento da fibra), o que o caracteriza como um tecido híbrido.

Isso pode ocorrer quando em uma direção são solicitados carregamentos diferentes do que no outro sentido, ou seja, é possível fabricar um tecido com fibra de carbono na direção com maior solicitação e com fibra de vidro na direção de menor solicitação, ou então, tecidos de fibra de vidro e fibra de aramida ou fibra de carbono e fibra de aramida.

A Figura 12 é uma representação das classificações dos materiais compósitos poliméricos. Pela Figura 12 é possível verificar que o corpo humano também é composto por materiais compósitos, neste caso, naturais. Cartilagem, hialina (nariz), músculos, ossos, ligamentos, tendões, cordas vocais, fibrocartilagens (joelho), células, pele e cartilagem elástica (orelha) são exemplos de compósitos naturais encontrados no corpo humano.

Figura 11 - Exemplo de Laminado. Camadas de material de reforço nas direções de 0° e 90°
(MARINUCCI, 2011)

Figura 12 - Classificação dos materiais compósitos
(NETO; PARDINI, 2006).

Os compósitos com fibras curtas, ou seja, fibras picadas, proporcionam resistência mecânica em todas as direções do laminado, por isso, são chamados de quasi-isotrópicos. Porém, se comparados com compósitos com fibras contínuas, apresentaram uma resistência mecânica inferior (MARINUCCI, 2011).

Os compósitos de fibras contínuas podem apresentar arranjos diferentes: compósitos com fibras unidirecionais (UD) e compósitos com fibras bidirecionais (BD). É possível também um arranjo 3D, onde o compósito apresentará resistência na direção da espessura (MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006).

A partir das propriedades mecânicas e elásticas da fibra e da matriz é feito o projeto de cada lâmina (camada) do compósito. Essas propriedades são adquiridas através de ensaios mecânicos ou então são fornecidas pelos fabricantes tanto da fibra quanto da matriz. Para o projeto da lâmina é importante levar em consideração a resistência mecânica, o módulo de elasticidade, o módulo de cisalhamento, a deformação e o coeficiente de Poisson (BUNSELL; RENARD, 2005; CALLISTER, 2007; CHAWLA, 2012; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006; STEINBERGER et al., 2006).

Em compósitos estruturais, as matrizes mais utilizadas são as poliméricas termofixas, exemplo: resina epóxi, poliéster, fenólica e viniléster (BUNSELL; RENARD, 2005; CHAWLA, 2012; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006). Para a produção de compósito em grande escala e com propriedades mecânicas inferiores quando comparado aos compósitos de matriz polimérica termofixa, utiliza-se os polímeros termoplásticos. O alumínio, o níquel e o titânio são exemplos de matrizes metálicas, enquanto que, para matrizes cerâmicas, tem-se o carboneto de silício, o nitreto de silício e a alumina (MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006).

2.3.4 Processos de Fabricação do Compósito Polimérico Reforçado com Fibra de Carbono

De forma geral, o processo de fabricação de compósito polimérico consiste em impregnar o material de reforço com uma matriz polimérica. Desse

modo, o componente formado será um sólido com geometria definida. Muitas vezes, durante a fabricação de um compósito não são necessárias etapas de usinagem, o compósito formado já se encontra em condições de uso (MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006).

A fabricação de compósitos é comumente chamada de moldagem. O processo de moldagem pode ser manual ou automatizado. A moldagem também pode ser em moldes fechados ou abertos (MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006).

Os processos de fabricação de material compósito em componentes estruturais ou peças se distinguem na qualidade do acabamento que se obtém nas superfícies do elemento e também na quantidade de moldes necessários (MARINUCCI, 2011). O processo de molde aberto (apenas um molde necessário) confere ao material um acabamento liso e uniforme em apenas uma das faces da peça, enquanto que o processo de molde fechado (par de moldes chamados macho e fêmea) confere ao material acabamento liso em ambas as faces (MARINUCCI, 2011).

Os processos de moldagem manual (*hand lay-up*), moldagem por aspersão (*spray-up*) e bobinagem contínua (*filament winding*) são exemplos de processos que utilizam molde aberto (MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006). A moldagem por transferência de resina ou *resin transfer moulding* (RTM), moldagem por compressão (*sheet moulding compound* - SMC e *bulk moulding compound* - BMC) e pultrusão (*pultrusion*) são exemplos de processos de molde fechado, sendo que o BMC ainda permite o uso de injeção (MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006).

No Brasil, grande parte dos processos de fabricação utiliza o sistema de impregnação da fibra no momento da fabricação da peça (*wet system*) [2]. Dessa forma, os produtos ficam restritos a componentes de automóveis de competição, estruturas aeroespaciais e alguns artigos esportivos [2]. Os exemplos de processos baseados no conceito de *wet system* são: moldagem manual, moldagem por aspersão, bobinagem contínua, moldagem por injeção a vácuo e pultrusão (MARINUCCI, 2011; OSBORNE, 2014).

A Figura 13 mostra a produção do compósito polimérico de fibra de carbono desde a matéria prima, o propeno, até o produto final. Os preços por quilograma de fibra de carbono contido também estão descritos na figura.

*Não considera fibras picadas ou moidas

Figura 13 - Cadeia de produção do compósito polimérico de fibra de carbono (BAIN & COMPANY, 2014)

2.3.4.1 Moldagem Manual (*Hand Lay-Up*)

Este tipo de moldagem se tornou o mais utilizado em todo mundo, quer seja pelo baixo custo de investimento quer seja pela praticidade (CHAWLA, 2012; MARINUCCI, 2011). Esta moldagem compreende a colocação de sucessivas camadas de reforço impregnadas pela matriz polimérica sobre a superfície de um molde (forma negativa da peça a que se deseja fabricar). Os materiais de reforço comumente usados para esse processo são as mantas, tecidos e fios picados (MARINUCCI, 2011).

Em casos de peças espessas, deve ser feito a laminação por etapas sucessivas de alguns grupos de camadas para que seja evitada a contração do material polimérico como resultado do calor liberado da cura da matriz (reação exotérmica), podendo até causar trinca no gel coat (camada de resina colocada previamente na superfície do molde que confere ao material um acabamento liso na superfície protegendo contra intempéries também serve como base para aplicação de tinta) (MARINUCCI, 2011).

Para que haja a consolidação do laminado no molde, roletes sobre a fibra impregnada são passados sucessivamente em direções perpendiculares entre si. Esse procedimento tem também a função de retirar o ar aprisionado

no compósito durante a laminação. De acordo com a literatura (MARINUCCI, 2011), é recomendado que a viscosidade da matriz polimérica seja em torno de 300 mPa.s. Dessa forma, é possível garantir uma distribuição homogênea da matriz evitando regiões mais densas que outras no compósito.

O processo de moldagem manual tem um custo mais barato em comparação com os outros processos devido ao baixo investimento em equipamentos (ABMACO, [s.d.]; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006). As vantagens desse processo são a flexibilidade de projeto, o baixo investimento, nenhuma restrição de tamanho de peça e a facilidade de laminação do campo de trabalho. A Figura 14 ilustra este processo. A cura pode ser realizada dentro de um forno com temperatura controlada ou em temperatura ambiente (CHAWLA, 2012).

Figura 14 - No processo por laminação por contato (hand lay-up), as fibras são dispostas manualmente e a resina é aspergida ou derramada (CHAWLA, 2012; MARINUCCI, 2011)

2.4 Reciclagem de Fibras de Carbono

2.4.1 Cenário Atual da Produção e Reciclagem de Materiais Compósitos Poliméricos

A produção e demanda de fibra de carbono e, conseqüentemente, de compósito polimérico de fibra de carbono tem crescido. Em 2011, a demanda mundial de fibra de carbono foi de 46.000 toneladas (PIMENTA; PINHO, 2014). É estimado que nos setores industrial (energia eólica e automotiva) e aeroespacial, a demanda cresça em 17% e 14%, respectivamente, ao ano entre 2011 e 2020 (BAIN & COMPANY, 2014). É esperado que estes setores representem 95% da demanda global de fibra de carbono (BAIN & COMPANY, 2014).

No Brasil, o consumo de fibra de carbono entre os anos de 2005 e 2010 manteve-se entre 100 e 200 toneladas por ano. No entanto, em 2012, este consumo cresceu atingindo 3,7 mil toneladas fazendo com que o Brasil representasse 9% da demanda mundial de fibra de carbono (BAIN & COMPANY, 2014). A tendência no Brasil é que os setores eólico e de óleo e gás *offshore* sejam fontes de demanda de fibra de carbono nos próximos 5 a 10 anos (BAIN & COMPANY, 2014).

Outros setores que também virão a ser fontes de demanda de fibra de carbono no Brasil, será através da construção de aviões Embraer que utilizam compósitos poliméricos de fibra de carbono e na indústria automotiva em decorrência de regulamentos que incentivam maior eficiência dos automóveis (BAIN & COMPANY, 2014).

Devido a novas mudanças regulatórias na emissão de CO₂, a indústria automotiva tem desenvolvido carros que consumam menos combustível. O uso de compósito polimérico de fibra de carbono na carroceria dos carros permite a redução do seu peso e assim a diminuição da emissão de gases poluentes (BAIN & COMPANY, 2014). A *BMW Group* e a *SGL Group* realizaram uma *joint venture* em 2014 para que a produção de fibra de carbono fosse triplicada até 2015. É esperado que a nova planta dessa cooperação produza 9.000 toneladas de fibra de carbono ao ano (SGL GROUP, 2014). A produção e o

consumo do compósito polimérico têm crescido no mundo de tal forma que empresas buscam a automação da produção dos materiais compósito (COMPOSITES EUROPE, 2014).

Atualmente, a disposição deste tipo de resíduo gerado tem sido feita em aterros sanitários o que é considerada insatisfatória para o meio ambiente, economicamente e legalmente. De acordo com a nova diretiva na união europeia (EU, 2000/53/EC, 2000), 85% de todo veículo que for sucateado a partir de 2015 deverá ser reciclável (MEREDITH et al., 2012; PICKERING, 2006; PIMENTA; PINHO, 2014). No Brasil, a reciclagem tem ganhado maiores proporções depois da lei 12305 de 2010 ter sido aprovada já que a reciclagem tem-se mostrado preferencial no gerenciamento de resíduo sólidos urbanos (CAMPOS, 2014). Desde agosto de 2014 novas obrigações foram impostas para o procedimento de disposição em aterros sanitário nas cidades brasileiras para que dessa forma seja possível alcançar as metas descritas no Plano Nacional de Resíduo Sólidos (CAMPOS, 2014).

Estratégias que contemplam uma Produção Limpa (*Cleaner Production*) são baseadas em operações, sustentabilidade, diminuição de resíduos gerados, reciclagem e reutilização para o âmbito industrial, por isso, o foco é na microeconomia (KHALILI et al., 2015). O desenvolvimento sustentável por outro lado, é caracterizado pela capacidade de integrar aspectos de sustentabilidade e gerenciamento de resíduo ao mesmo tempo que visa a prosperidade econômica e social de uma nação (HENRIQUES; CATARINO, 2015; KHALILI et al., 2015). Este foco é na macroeconomia.

Embora poucos estudos atualmente contemplem a análise do ciclo de vida dos materiais compósitos como indica a literatura (SONG; YOUN; GUTOWSKI, 2009), iniciativas privadas e governamentais tem proposto a viabilização da reciclagem das fibras de carbono bem como a sua reutilização (ABMACO, [s.d.]; BMW GROUP, 2013; MURAKAMI et al., 2015; NILAKANTAN; NUTT, 2015; PICKERING, 2006; PIMENTA; PINHO, 2011, 2014). Um exemplo disso é o acordo assinado de colaboração científica na pesquisa de reciclagem de fibra de carbono entre as empresas *Boeing* e *BMW Group* feito em 2013 (BMW GROUP, 2013; CARBERRY, 2008). A *Airbus* estabeleceu um conselho de reciclagem de compósito para que em 2020 a própria empresa seja capaz de reciclar 95% do compósito polimérico de fibra de carbono (AIRBUS, 2014).

Alguns estudos na reciclagem de compósito polimérico de fibra de carbono têm mostrada que este processo usa apenas 5% da eletricidade necessária para produzir fibras de carbono novas. É estimado que se as 900 toneladas de compósito polimérico de fibra de carbono presentes nos aviões que serão produzidos até 2015 fossem reciclados e as fibras de carbono recuperadas reutilizadas em novos compósitos, isto traria uma economia de energia para abastecer 175.000 casas por um ano (CARBERRY, 2008).

2.4.2 Tipos de Reciclagem de Fibra de Carbono

A matriz termofixa do compósito reforçado com fibra de carbono não pode ser simplesmente refundida devido às ligações cruzadas entre as moléculas (BUNSELL; RENARD, 2005; CHAWLA, 2012; MEREDITH et al., 2012; PIMENTA; PINHO, 2011). O Poliéster e o Epóxi, que são exemplos de resinas termofixas usadas em 90% dos compósitos poliméricos no mundo (GARCÍA; VEGAS; CACHO, 2014), necessitam de processos complexos para que sejam obtidos os constituintes originais. No entanto, alguns polímeros termofixos podem ser convertidos ao seu monômero original facilmente, como é o caso do Poliuretano (PICKERING, 2006).

De acordo com a literatura (ABMACO, [s.d.]; HOWARTH; MAREDDY; MATIVENGA, 2014; LÓPEZ et al., 2013; MORIN et al., 2012; YANG et al., 2015) os materiais compósitos reforçados com fibras (de carbono ou de vidro), podem ser reciclados através de processos que são divididos em classes: mecânica, energética e termoquímica. É encontrado na literatura também, novas propostas para a reciclagem de compósitos poliméricos, uma delas é por meio de métodos eletroquímicos (SUN et al., 2015).

A reciclagem mecânica baseia-se na cominuição do compósito polimérico e reaproveitamento das partículas produzidas como carga ou aditivo na indústria do cimento, por exemplo (ABMACO, [s.d.]; GARCÍA; VEGAS; CACHO, 2014; PALMER et al., 2009). Alguns estudos na reciclagem mecânica de compósito polimérico propõe uma estimativa da energia necessária para esta reciclagem para diferentes compósitos (HOWARTH; MAREDDY; MATIVENGA, 2014).

A reciclagem energética, que consiste na recuperação da energia contida nos polímeros, pode ser dividida entre incineração e co-incineração em fornos de cimento (ABMACO, [s.d.]).

A reciclagem termoquímica constitui-se pelo uso de calor ou tratamento químico visando transformar os resíduos poliméricos em oligômeros ou hidrocarbonetos ou então, degradar termicamente a matriz polimérica, contudo, preservando a integridade das fibras (ABMACO, [s.d.]; MCCONNELL, 2010; PIMENTA; PINHO, 2014). Os principais processos de reciclagem nesta classe são a pirólise, oxidação em leito fluidizado e a solvólises, este último comumente referenciado e conhecido como reciclagem química (PALMER et al., 2009; PIÑERO-HERNANZ et al., 2008a, 2008b).

A Tabela 5 (PIMENTA; PINHO, 2011, 2014) mostra uma comparação entre os principais processos de reciclagem. Estes procedimentos consistem em recuperar fibras do compósito através de um processo térmico ou químico. As fibras são liberadas e coletadas, e tanto a energia quanto os gases e os líquidos resultantes destes processos podem ser recuperados da matriz termofixa (LÓPEZ et al., 2013; MEREDITH et al., 2012; TORRES et al., 2000). Estes processos podem ser antecidos por limpeza e cominuição mecânica do resíduo (LÓPEZ et al., 2013; PICKERING, 2006; PIMENTA; PINHO, 2011; TORRES et al., 2000).

Geralmente as fibras de carbono recicladas possuem resistência mecânica comparável com fibras de carbono virgem (PIMENTA; PINHO, 2011, 2014). No entanto, alguns defeitos superficiais podem ocorrer como, resíduos da matriz, defeitos pontuais e traços de carbonização como mostra a Figura 15, e estes defeitos fazem com que a resistência mecânica da fibra de carbono reciclada seja inferior quando comparada com a resistência mecânica da fibra de carbono virgem (PIMENTA; PINHO, 2011). Depois do processo de reciclagem, as fibras podem ser novamente impregnadas com uma nova resina para a manufatura de novos compósitos reforçados com fibras de carbono (PIMENTA; PINHO, 2011).

Tabela 5 - Sumário de análise de diferentes processos de reciclagem com vantagens e desvantagens
(PIMENTA; PINHO, 2011, 2014)

	Tipo de Reciclagem		
	Pirólise	Leito Fluidizado	Reciclagem Química
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> - Manutenção das propriedades mecânicas - Potencial para recuperar a matéria-prima da resina - Sem uso de solventes químicos 	<ul style="list-style-type: none"> - Tolerância à contaminação - Sem a presença de resíduo de carbonização na superfície das fibras 	<ul style="list-style-type: none"> - Retenção das propriedades mecânicas e comprimento das fibras
Desvantagem	<ul style="list-style-type: none"> - Possível deposição de resíduo de carbonização na superfície da fibra - Sensibilidade das propriedades das fibras recicladas para os parâmetros de processamento - Gases tóxicos 	<ul style="list-style-type: none"> - Degradação da resistência mecânica entre 25% e 50% - Degradação do comprimento da fibra - Estrutura não uniforme da fibra 	<ul style="list-style-type: none"> - Adesão à resina polimérica reduzida - De todos os métodos baixa reprodução em grande escala - Gera impacto ambiental caso solventes sejam usados

Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura de fibras recicladas (via pirólise) (a) fibras de carbono virgens e limpas (b) fibras de carbono recicladas com resíduo de carbonização
(PIMENTA; PINHO, 2014).

2.4.2.1 Processo Termoquímico - Reciclagem em Leito Fluidizado

A oxidação em leito fluidizado é um processo térmico que consiste na combustão da matriz polimérica num fluxo quente e rico em oxigênio (MEREDITH et al., 2012; YANG et al., 2012). Durante a reciclagem, a sucata do compósito (reduzida a tamanhos de aproximadamente 25 mm) é alimentada em um leito fluidizado. Este leito é composto de areia sílica com tamanho de

partícula de 0,85 mm. A areia é fluidizada num fluxo de ar quente com velocidade de 0,4 – 1,0 m/s em temperaturas variando de 450°C a 550°C (JIANG et al., 2008; MEREDITH et al., 2012; PICKERING, 2006; WONG; PICKERING; RUDD, 2010).

A resina de epóxi requer temperatura de 550°C para que ocorra uma rápida volatilização. No leito fluidizado que está em um meio oxidante, ocorre a combustão da matéria orgânica e também a liberação de compostos voláteis e as fibras que são liberadas são carregadas pelo fluxo de gás (LÓPEZ et al., 2013; MEREDITH et al., 2012; OLIVEUX; DANDY; LEEKE, 2015; PICKERING, 2006; PIMENTA; PINHO, 2011). As fibras então são separadas do gás e podem passar por uma câmara secundária de combustão onde o polímero é totalmente oxidado.

A energia do gás é recuperada posteriormente (PICKERING, 2009, 2006; PIMENTA; PINHO, 2014). Antes de serem lançados na atmosfera, os gases provenientes desse processo, são oxidados a 850°C (WONG; PICKERING; RUDD, 2010). A Figura 16 mostra um esquema deste processo.

Figura 16 - Processo de reciclagem através do leito fluidizado (PICKERING, 2006; TURNER; PICKERING; WARRIOR, 2011; WONG; PICKERING; RUDD, 2010)

Fibras de carbono recicladas através do processo de Leito Fluidizado apresentam uma degradação da resistência mecânica de 20% e a rigidez original preservada quando processada a 550°C (PICKERING, 2006; WONG;

PICKERING; RUDD, 2010). Mesmo o processo tendo sido feito em ar, as fibras de carbono não apresentam traço considerável de oxidação (PICKERING, 2006). Segundo a literatura, análises da superfície de uma fibra de carbono reciclada pelo Leito Fluidizado, mostram apenas uma pequena redução de superfície que contém oxigênio, isso favorece a possibilidade que as fibras têm para a adesão a uma nova matriz polimérica se for reutilizada como compósito (PICKERING, 2006).

A capacidade de tratar misturas e materiais contaminantes como pinturas ou presença de núcleo de espuma é considerada como uma vantagem particular deste processo (PICKERING, 2006; TURNER; PICKERING; WARRIOR, 2011). Como os enxertos de metais moldados com o compósito ficam retidos na placa de distribuição do ar, eles não precisam ser retirados antes da alimentação do processo (PICKERING, 2006).

De acordo com a literatura as fibras pequenas usadas para dispersão na moldagem de compostos ou para tecidos não trançados compreende a aplicação mais promissora deste processo (GRZANKA, 2014; MEREDITH et al., 2012; PICKERING, 2006).

2.4.2.2 Processo Termoquímico - Reciclagem Química

Métodos químicos para reciclar compósitos reforçados com fibras de carbono tem sido considerado promissores para a indústria aeroespacial (DAUGUET et al., 2015). Estes métodos são baseados num meio reativo de álcool benzílico e fluidos supercríticos encontrados na literatura (MEREDITH et al., 2012; OLIVEUX et al., 2013; PICKERING, 2009; PIMENTA; PINHO, 2011, 2014; YILDIRIR et al., 2015).

A solvólise, envolve a hidrólise, glicólise, metanólise e aminólise da matriz polimérica para se obter monômeros ou oligômeros enquanto que as fibras de carbono permanecem inertes e são coletadas posteriormente (ABMACO, [s.d.]; CHAWLA, 2012; LÓPEZ et al., 2013; PALMER et al., 2009; PIÑERO-HERNANZ et al., 2008a, 2008b; YILDIRIR; ONWUDILI; WILLIAMS, 2014). Este é um processo que ocorre em temperaturas menores que 350°C (PIMENTA; PINHO, 2011).

Para materiais poliméricos obtidos por reações de polimerização por condensação, como por exemplo, o politereftalato de etileno (PET), politereftalato de butileno (PBT), poliamida (PA) e poliuretano (PU), são utilizados fluidos supercríticos para promover a reciclagem (ABMACO, [s.d.]; LIU et al., 2012; OKAJIMA et al., 2014; PIÑERO-HERNANZ et al., 2008b; YUYAN; GUOHUA; LINGHUI, 2009).

Processos químicos que utilizam solventes no processo de recuperação da fibra de carbono podem apresentar riscos à saúde humana e ao meio-ambiente, por isso, fluidos supercríticos têm sido escolhidos como uma alternativa para o processo de solvolises do compósito polimérico (MORIN et al., 2012; PIÑERO-HERNANZ et al., 2008a).

Alguns estudos (YILDIRIR; ONWUDILI; WILLIAMS, 2014) mostram que ao utilizar etileno glicol como agente reativo, é possível obter uma remoção de 92,1% da resina epóxi que há no resíduo do compósito e as propriedades superficiais da fibra de carbono após o processo são semelhantes às das fibras virgens (LIU et al., 2012).

De acordo com a literatura (YANG et al., 2012), a reciclagem química (solvolises) necessita de uma pré-separação dos tipos de compósitos antes de iniciar o processo para que a qualidade das fibras recuperadas não seja prejudicada. Outro fator que influencia a qualidade das fibras é o próprio tipo de material orgânico que compõe a matriz polimérica (YANG et al., 2012).

A Figura 17 mostra os dois tipos de processos que podem ser feitos neste tipo de reciclagem. O primeiro é o chamado “solvolises de baixa temperatura” segundo a literatura (MORIN et al., 2012). O segundo é chamado de “solvolises em condição supercrítica” (MORIN et al., 2012).

Figura 17 - Esquema do processo de reciclagem química (a) solvolises em baixa temperatura
(b) solvolises em condição supercrítica
(MORIN et al., 2012)

2.4.2.3 Processo Termoquímico – Reciclagem via Pirólise

O processo de decomposição de moléculas orgânicas em atmosfera inerte é chamado Pirólise. Este é um dos mais difundidos processo de reciclagem de fibra de carbono, tanto em escala comercial e laboratorial (PIMENTA; PINHO, 2011, 2014).

Os polímeros termofixos possuem um valor calorífico, assim como todo material orgânico. Este material ao ser queimado, resulta em fonte de energia, gases de hidrocarbonetos (ABMACO, [s.d.]). O valor calorífico de alguns compostos como as resinas poliéster, éster vinílico, fenólica e epóxi, foi mensurado e de acordo com a literatura, todas elas possuem aproximadamente 30.000 kJ/kg (PICKERING, 2006).

Durante a pirólise, o compósito é aquecido até temperaturas entre 400°C e 700°C num meio próximo a total ausência de oxigênio (LÓPEZ et al., 2013; NAHIL; WILLIAMS, 2011; YANG et al., 2012). A matriz polimérica é então transformada em compostos de baixa densidade, líquidos ou gases, enquanto que as fibras de carbono permanecem inertes (MORIN et al., 2012; PIMENTA; PINHO, 2011, 2014). Os gases da reação são aproveitados como combustíveis para gerar calor ao processo enquanto que a fração líquida pode ser reaproveitada como matéria-prima de outros processos químicos (ABMACO, [s.d.]). A queima da resina epóxi tem produzido como fração líquida alguns óleos que poderão ser reutilizados como óleo extensor no processo de

produção da resina (ABMACO, [s.d.]; MORIN et al., 2012). Um diagrama do processo é mostrado na Figura 18 (PICKERING, 2006).

A Tabela 6 (PICKERING, 2006) mostra as porcentagens em massa dos produtos da pirólise realizada a 500°C (PICKERING, 2006). As Tabelas 7 e 8 (PICKERING, 2006) mostram os produtos líquidos e gasosos, respectivamente, provenientes da pirólise de um compósito de resina epóxi reforçada com fibra de carbono. Tanto a composição dos gases quanto dos sólidos e dos líquidos resultantes da pirólise é em função do tipo da matriz polimérica e da temperatura de processo (CUNLIFFE; JONES; WILLIAMS, 2003).

Figura 18 - Esquema do Processo de Pirólise (PICKERING, 2006)

Tabela 6 - Produtos da Pirólise expressa em %massa (PICKERING, 2006)

Compósito	Temperatura (°C)	Sólido (%)	Líquido (%)	Gás (%)
Resina Epóxi reforçada com Fibra de Carbono	500	67,4	31,3	1,2

Tabela 7 - Produtos líquidos da pirólise do compósito de resina epóxi reforçada com fibra de carbono
(PICKERING, 2006)

Produto	Proporção (% mol)
Ácido Acético	06,10
Complexo Piridina	06,10
Fenol	05,10
Anilina	73,90
p-Toluidina	04,40
Isoquinolina	04,30

Tabela 8 - Produtos gasosos da pirólise do compósito de resina epóxi reforçada com fibra de carbono
(PICKERING, 2006)

Produto	Proporção (% mol)
1-Propeno	14,70
Água	41,90
Dióxido de enxofre	10,80
Cianeto de hidrogênio	05,50
1-Buteno	02,30
1,3-Butadieno	05,00
Bromometano	01,40
Acetona	13,40
Acetonitrila	02,50
1,3-Ciclopentadieno	02,60

Na última década, empresas ao redor do mundo, principalmente as europeias, iniciaram suas atividades em reciclagem de fibra de carbono em escala comercial (PIMENTA; PINHO, 2011) dando perspectiva econômica para esse novo empreendimento.

A Figura 19 (PIMENTA; PINHO, 2011, 2014) mostra uma comparação entre as propriedades mecânicas obtidas para as fibras provenientes dos processos de reciclagem: Pirólise, Oxidação em Leito Fluidizado e Reciclagem Química. A qualidade das fibras de carbono recuperadas via pirólise, é influenciada pelas condições do próprio processo, isto é, temperatura, atmosfera controlada e tempo de processamento (PIMENTA; PINHO, 2012).

Figura 19 - Propriedades mecânicas de fibra de carbono reciclada comparada com fibra de carbono virgem (a) Modulo de Young (b) Resistência a Tração (c) Tensão de Cisalhamento Interfacial com resina epóxi. Os valores em verde são da Fibra de carbono reciclada e os valores em preto da fibra de carbono virgem (PIMENTA; PINHO, 2011, 2014)

3. Objetivos

O presente trabalho propõe os seguintes objetivos:

- Estudar o comportamento das fibras de carbono virgens submetidas a degradação térmica;
- Determinar as condições de degradação térmica da matriz polimérica;
- Recuperar fibras de carbono presentes em um compósito polimérico feito a partir do processo de moldagem manual;
- Determinar parâmetros do processo de recuperação via pirólise das fibras de carbono presentes no compósito polimérico através da avaliação das condições do processo de pirólise e de ensaios preliminares;
- Estudar a influência de uma atmosfera oxidante durante a degradação térmica do compósito polimérico;
- Caracterizar as fibras de carbono recuperadas;
- Identificar o potencial das fibras de carbono recuperadas de reutilização em nova reimpregnação de uma matriz polimérica;
- Comparar a qualidade superficial das fibras de carbono recuperadas via pirólise com fibras de carbono virgens.

4. Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Para a realização deste trabalho, foi adquirido juntamente com uma empresa do setor de materiais compósitos amostras de compósitos poliméricos reforçados com fibra de carbono. A aquisição destas amostras foi feita de acordo com o descarte da linha de produção da própria empresa.

A matriz polimérica das amostras era composta de resina epóxi feita a partir de uma mistura entre Araldite® LY 5052 e Aradur® 5052. De acordo com o fabricante da resina epóxi, as propriedades físico-químicas da resina são mostradas na Tabela 9 (HUNTSMAN, 2004).

A fibra de carbono utilizada no compósito contemplado por este estudo equivale ao HTS40 E13 3k®, onde, de acordo com o fabricante, HTS40 é a sigla que faz referência à classificação de propriedade mecânica do material que significa que é um material *High Tenacity* com Limite de Rigidez (*Strength*) acima de 4000MPa como mostra a Tabela 10 (TOHO TENAX, 2015). A sigla E13 faz referência a classificação da fibra onde E significa epóxi e 3K significa 3.000 monofilamentos de fibra de carbono, ou seja, cada fio de fibra de carbono é constituído por 3.000 monofilamentos da ordem de 7µm de diâmetro.

A Tabela 11 (TEXIGLASS, 2005) especifica os parâmetros utilizados pela Teceladora na confecção do tecido de fibra de carbono que foi utilizado na produção do compósito polimérico estudado neste trabalho.

Também foi utilizado neste trabalho amostras de fibra de carbono que não sofreram nenhum tipo de processamento visando serem utilizadas como material de reforço em um compósito. Em outras palavras, estas fibras de carbono são consideradas virgens. Estas fibras de carbono foram fornecidas diretamente do fabricante.

Tabela 9 - Propriedades físico-químicas do sistema de resina epóxi presente na matriz polimérica do compósito utilizado neste trabalho (HUNTSMAN, 2004)

Dados Gerais	Araldite LY 5052		
	Aspecto (visual)	líquido transparente	
	Cor (Gardner, ISO 4630)	≤ 2	
	Viscosidade a 25 °C (ISO 12058-1)	1000 - 1500	(mPa.s)
	Densidade a 25 °C (ISO 1675)	1,17	(g/cm ³)
	Flash Point (ISO 2719)	≥ 140	(°C)
	Aradur 5052		
	Aspecto (visual)	líquido transparente	
	Cor (Gardner, ISO 4630)	≤ 4	
	Viscosidade a 25 °C (ISO 12058-1)	40 - 60	(mPa.s)
Proporção de Mistura	Componentes	em Peso	em Volume
	Araldite LY 5052	100	100
	Aradur 5052	38	47
Viscosidade da Mistura	a 25 °C	500 - 700 mPa.s	
Pot Life	a 25 °C	110 - 160 min	
Gel Time	a 25 °C	420 - 500 min	
Gelificação a 23 °C	Início	Fim	
	5 – 6,5 h	7 - 8 h	
Temperatura de Transição Vítrea	Cura	Início T_g (°C)	T_g (°C)
	2 dias a 25 °C	50 - 52	52 - 55
	8 dias a 25 °C	60 - 64	62 - 66
	4 meses a 23 °C	64 - 68	67 - 71
	1 dia a 23 °C + 10 h a 40 °C	68 - 72	70 - 76
	1 dia a 23 °C + 1 h a 100 °C	116 - 120	118 - 130
Ensaio de tração	Cura		
		15 h a 50 °C	8 h a 80 °C
	Resistência a Tração (MPa)	82 - 86	84 - 86
	Deformação (%)	3,1 - 3,7	5,7 - 5,9
Coeficiente Linear de Dilatação Térmica	Cura		
	Valor Médio	15 h a 50 °C	8 h a 80 °C
	α de 20 - 90 °C (10 ⁻⁶ /K)	71	-
	α de 20 - 120 °C (10 ⁻⁶ /K)	-	71

Tabela 10 - Propriedades mecânicas da fibra de carbono
(TOHO TENAX, 2015)

Grade	Filamentos	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Deformação (%)	Densidade (g/cm ³)
HTS40	3.000	4400	240	1,8	1,77

Tabela 11 - Parâmetros da tecelagem da fibra de carbono. Dados fornecidos pela companhia de Tecelagem
(TEXIGLASS, 2005)

Parâmetros	Unidade	Mínimo	Nominal	Máximo
Peso	g/m ²	180	200	220
Número de fios de Urdume	fios/cm	4,75	5,00	5,25
Número de fios de Trama	fios/cm	4,50	5,00	5,50
Espessura do tecido	mm	0,28	0,33	0,38
Carga de ruptura do Urdume teórica	kgf/cm	160	200	220
Carga de ruptura da Trama teórica	kgf/cm	160	200	220

Os descartes da doação do compósito proveniente da linha de produção da empresa eram placas de 33cm de comprimento, 7cm de largura e 3,5mm de espessura e, para melhor manuseio, algumas delas foram cortadas, com o auxílio de uma guilhotina, em tiras transversais de aproximadamente 7cm de comprimento e 3,5cm de largura.

4.2 Análise de Caracterização

Os ensaios feitos para caracterizar tanto a fibra de carbono virgem quanto o compósito de fibra de carbono visaram determinar os parâmetros do processo de recuperação das fibras de carbono via pirólise.

4.2.1 Caracterização térmica da Fibra de Carbono e do Compósito de Fibra de Carbono.

Como o propósito deste trabalho é verificar a viabilidade de reuso das fibras de carbono recuperadas, fez-se importante considerar os aspectos morfológicos e das propriedades superficiais da fibra de carbono virgem a fim de que, por comparação destas propriedades com a fibra de carbono recuperada, fosse possível chegar às conclusões do presente trabalho.

A fibra de carbono virgem foi submetida a ensaios de caracterização para identificar o comportamento do material frente a uma degradação térmica. Para este propósito, foram realizados ensaios de análise termogravimetria (TGA) com uma balança termogravimétrica Netzsch STA 449 F1 para constatar a perda de massa em função da temperatura.

Um espectrômetro de massa NETZSCH QMS 403C (QMS – *Quadrupole Mass Spectrometer*) foi acoplado ao equipamento de TGA com a finalidade de identificar os gases provenientes da degradação térmica. Este ensaio serviu para que fosse conhecido o comportamento da fibra de carbono virgem ao ser aquecido em condições de pirólise. Dessa forma, os resultados puderam ser utilizados para se determinar os parâmetros do processo de recuperação por meio da pirólise das fibras de carbono.

Para que a amostra pudesse ser colocada sobre a balança termogravimétrica, esta teve que ser cortada em um pedaço de aproximadamente 2 x 2mm. Este ensaio também seguiu os parâmetros utilizados no ensaio de TGA do compósito (CUNLIFFE; JONES; WILLIAMS, 2003; MATIELLI RODRIGUES et al., 2014; PIÑERO-HERNANZ et al., 2008a; YANG et al., 2015).

A amostra de fibra de carbono virgem foi aquecida, com taxa de aquecimento de 5°C/min, da temperatura ambiente (20°C) até 700°C. Ao atingir a temperatura de 700°C, esta foi mantida por uma hora. O aquecimento foi feito sob condições de atmosfera inerte (N₂), com um fluxo de gás de 50ml/min.

Para ajudar a estabelecer os parâmetros do processo de recuperação via pirólise, as fibras de carbono virgens (FC) também foram submetidas a dois processos de queima ao ar em uma mufla. A primeira amostra, com dimensões de 8,0 x 6,5cm, foi aquecida da temperatura ambiente (20°C) até a temperatura

de 500°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e mantido nesta temperatura por 1h.

A segunda amostra, com dimensões de 8,0 x 5,5cm, também foi submetida a um aquecimento de 20°C até 600°C com a mesma taxa de aquecimento e mantida nesta temperatura por 1h. A Tabela 12 mostra os parâmetros adotados para estes dois processos.

Tabela 12 - Parâmetros adotados para a queima das amostras de fibra de carbono

Amostra	Temperatura inicial (°C)	Isoterma (°C)	Tempo de isoterma (h)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Gás
FC500-1	20	500	1	10	ar
FC600-1	20	600	1	10	ar

A partir do compósito polimérico também foram realizados ensaios de caracterização para identificar o comportamento térmico do material. Foram realizados ensaios de análise termogravimetria (TGA) para constatar a perda de massa em função da temperatura. Acoplado ao equipamento de TGA, estava um espectrômetro de massa com a finalidade de identificar os gases provenientes da degradação térmica. Estes ensaios também puderam ser utilizados para se determinar os parâmetros de pirólise.

Todos os gases resultantes da perda de massa durante a degradação térmica foram analisados a fim de identificar quais componentes eram eliminados ao longo do aquecimento imposto a amostra.

Para que a amostra pudesse ser colocada sobre a balança termogravimétrica, esta teve que ser cortada em um pedaço de aproximadamente 2 x 2 x 3,5mm. Dois ensaios foram feitos para o compósito de fibra de carbono, ambos seguiram alguns parâmetros encontrados na literatura (CHEN; YEH, 1996; CUNLIFFE; JONES; WILLIAMS, 2003; MATIELLI RODRIGUES et al., 2014; PIÑERO-HERNANZ et al., 2008a; YANG et al., 2015).

O primeiro ocorreu com um aquecimento controlado, com taxa de aquecimento de 5°C/min, da temperatura ambiente (20°C) até 500°C. Ao atingir a temperatura de 500°C, esta foi mantida por uma hora. O aquecimento foi feito sob condições de atmosfera inerte (N₂), com um fluxo de gás de 50ml/min.

O segundo ensaio ocorreu com um aquecimento controlado, com taxa de aquecimento de 5°C/min, da temperatura ambiente (20°C) até 700°C. Ao atingir a temperatura de 700°C, esta foi mantida por uma hora. O aquecimento foi feito sob condições de atmosfera inerte (N₂), com um fluxo de gás de 50ml/min.

Também foram realizados três processos de queima de amostras do compósito polimérico de fibra de carbono (CPFC). Isto foi feito para verificar a influência do ar na degradação da matriz polimérica. Este ensaio também permitiu comparar os resultados obtidos com os do processo de recuperação em atmosfera inerte a fim de verificar se o oxigênio presente no ar oxida a fibra de carbono formando CO₂ ou CO. Isto pode ser constatado pelo balanço de massa inicial e final da amostra.

O primeiro processo foi feito através do aquecimento da amostra de 20°C a 550°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. A temperatura de 550°C foi mantida por 1h as dimensões da amostra eram de 9,0 x 4,5 x 0,5cm. O segundo processo envolveu o aquecimento da amostra de 20°C a 450°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. A dimensão desta amostra era de 6,0 x 2,1 x 0,5cm A temperatura de 450°C também foi mantida por 1h. Por fim, o terceiro ensaio também foi um aquecimento de 20°C a 450°C porém, esta temperatura foi mantida por 2h. A taxa de aquecimento usado também foi de 10°C/min e a dimensão da amostra era de 6,0 x 2,6 x 0,5cm. A Tabela 13 mostra os parâmetros utilizados para a realizações destes ensaios.

Tabela 13 - Parâmetros adotados para a queima das amostras de compósito polimérico de fibra de carbono

Amostra	Temperatura inicial (°C)	Isoterma (°C)	Tempo de isoterma (h)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Gás
CPFC450-1AR	20	450	1	10	ar
CPFC450-2AR	20	450	2	10	ar
CPFC550-1AR	20	550	1	10	ar

Dessa forma foi possível verificar as condições que ocorrem oxidação na superfície das fibras de carbono. Uma vez que a oxidação não é interessante

para o presente trabalho, este fator foi levado em consideração na determinação dos parâmetros do ensaio de pirólise.

As amostras utilizadas nos processos de queima, isto é, as amostras de fibra de carbono e as amostras do compósito, foram pesadas antes e depois do ensaio para determinar o balanço de massa envolvido segundo a Equação 1. Onde m_i é a massa inicial da amostra, m_f a massa final da amostra após o processo de queima. A Figura 20 mostra os ensaios descritos nesta seção de caracterização térmica.

$$\%Perda\ de\ massa = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Figura 20 - Fluxograma dos testes de caracterização térmica das amostras de fibra de carbono e compósito polimérico

4.2.2 Análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de espectroscopia de raio-X (EDS)

As análises e estudos morfológicos da superfície da fibra de carbono virgem e do compósito polimérico que foram submetidas aos ensaios de caracterização térmica (pelo ensaio de TGA e queima ao ar), foram realizadas

usando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o equipamento Phenom Pro X da Phenom World.

O ensaio de EDS (energia dispersiva de espectroscopia de raio-X) foi feito para que fosse identificado os elementos químicos presentes na superfície das amostras. As fibras de carbono tem em sua composição química 95-99% de carbono (ABMACO, [s.d.]; ALMACO, [s.d.]; TOHO TENAX, 2015). Ao passo que a matriz polimérica possui elementos como Carbono, Oxigênio e Nitrogênio (conforme Figura 1). O ensaio de EDS irá identificar se há a presença dos elementos da matriz polimérica nas fibras que foram recuperadas através dos ensaios de caracterização térmica. Dessa forma, os dados obtidos, podem contribuir para determinar os parâmetros do processo de reciclagem via pirólise.

A princípio, a fibra de carbono virgem foi analisada em MEV e EDS para se obter dados do estado inicial de uma fibra de carbono que não sofreu nenhum tipo de tratamento térmico ou impregnação de resina polimérica para a formação de um compósito.

Foi também analisada em MEV a amostra de fibra de carbono virgem que foi submetida ao ensaio de termogravimetria. As amostras que foram queimadas ao ar na mufla (500°C e 600°C) também foram analisadas. Através da inspeção visual das imagens obtidas em MEV foi possível verificar se houve a ocorrência de formação de poros, degradação da fibra e até mesmo oxidação como no caso das amostras queimadas ao ar.

Com base nos resultados da análise em MEV e EDS será possível verificar quais elementos químicos estão presentes numa fibra de carbono virgem e quais elementos estão aderidos à superfície da fibra após os ensaios de TGA e queima ao ar. Juntamente com os resultados da análise do QMS, pode ser determinada a faixa de temperatura que ocorre a degradação da fibra de carbono. Os parâmetros da pirólise também foram determinados para que fosse evitado a oxidação e, conseqüentemente, formação de poros nas fibras de carbono recuperadas.

As amostras do compósito polimérico também foram analisadas em MEV e EDS a fim de verificar sua estrutura e qualidade superficial tanto da fibra de carbono quanto da matriz polimérica. Uma vez que a matriz polimérica, que é composta pela resina epóxi que não é condutora, a amostra foi recoberta

com ouro (Au). Dessa forma foi possível haver um contraste visual entre a matriz e o material de reforço.

Foram também analisadas as amostras de compósito de fibra de carbono que foram submetidas aos dois ensaios de termogravimetria onde ocorreu a degradação da matriz polimérica. Através da inspeção visual das imagens obtidas em MEV foi possível verificar a ocorrência da eliminação da matriz polimérica que ocorreu durante os ensaios de TGA. O ensaio de EDS também foi realizado para estas amostras.

As análises em MEV e EDS permitem verificar quais elementos químicos estavam presentes no compósito polimérico antes do ensaio de TGA e quais elementos químicos continuaram presentes mesmo após o ensaio de TGA. Juntamente com os resultados da análise do QMS, será possível estipular parâmetros do processo de pirólise. Pois será possível determinar a temperatura na qual a matriz polimérica é eliminada.

Com o propósito de constatar a ação do oxigênio sobre as amostras de compósito que haviam sido submetidas a um processo de queima, foi realizada análise em MEV. Dessa forma, foi possível verificar se houve perda de massa das fibras de carbono proveniente da oxidação da fibra de carbono formando CO_2 e CO . Também, através do ensaio de MEV foi possível constatar se houve a ocorrência de diminuição do diâmetro das fibras de carbono, sugerindo, além da perda de massa, uma desconfiguração da morfologia superficial.

A Figura 21 mostra os ensaios descritos nesta seção de caracterização em MEV e EDS para as amostras de fibra de carbono. A Figura 22 mostra os ensaios feitos de caracterização em MEV e EDS para as amostras do compósito polimérico.

Figura 21 - Fluxograma dos testes de caracterização em MEV e EDS das amostras de fibra de carbono

Figura 22 - Fluxograma dos teste de caracterização em MEV e EDS das amostras do compósito polimérico

4.3 Recuperação via Pirólise

O processo de recuperação das fibras de carbono presentes num compósito polimérico utilizado neste trabalho foi a pirólise. De acordo com os resultados obtidos pelos ensaios de caracterização da fibra de carbono virgem e do compósito de fibra de carbono e da literatura (CHEN; YEH, 1996; CUNLIFFE; JONES; WILLIAMS, 2003; DAI et al., 2011a; EL GOURI et al., 2009; LÓPEZ et al., 2013; MATIELLI RODRIGUES et al., 2014; MCCONNELL,

2010; MEREDITH et al., 2012; NAHIL; WILLIAMS, 2011; OLIVEUX; DANDY; LEEKE, 2015; PICKERING, 2006; PIMENTA; PINHO, 2011, 2014; SEPTEMBER, 2007; SHA et al., 2013; TIWARI; BIJWE, 2014; TORRES et al., 2000; YANG et al., 2012), foi possível determinar os parâmetros do ensaio de pirólise. A Figura 23 mostra os equipamentos utilizados.

Figura 23 - Esquema do aparato do processo de pirólise para a recuperação da fibra de carbono

A mufla utilizada é da marca JUNG modelo LF00612 e o controlador da vazão é da marca MKS Mass-Flo® Controller. O gás inerte utilizado foi o argônio (Ar) a uma vazão de 1,2L/min durante todo o tempo de aquecimento, patamar da isoterma e resfriamento. Tanto o aquecimento quanto o resfriamento foram feitos em atmosfera inerte. O volume da cuba da mufla utilizada era de 10,2L.

Para que o gás utilizado (argônio) enchesse a cuba da mufla e não escapasse pela saída dos gases, foi colocada uma mangueira na saída dos gases e a outra ponta da mangueira mergulhada num recipiente com água. Assim, ao findar o tempo de purga, a mangueira foi retirada do recipiente com água e o aquecimento deu-se início.

As amostras de compósito polimérico foram cortadas com auxílio de uma serra. Pela densidade do compósito que era 1,77g/cm² e pelas dimensões de cada amostra, foi possível determinar a massa inicial de cada amostra. A massa final de cada amostra foi pesada e pela Equação 1 foi possível determinar a perda de massa. O cadinho de alumina utilizado tinha tamanho compatível com o das amostras de compósito de tal modo que as amostras cabiam dentro do cadinho.

A taxa de aquecimento estipulada foi de 10°C/min e as temperaturas de isotermas foram de 300 °C, 450 °C, 550 °C e 700 °C. O tempo de permanência em cada isoterma foi de 1 e 2h. Após esse tempo, a mufla foi desligada, porém o fluxo do gás permaneceu constante durante o resfriamento. A mufla só foi aberta para que a amostra fosse retirada, apenas após que a temperatura da mufla atingisse 100 °C durante o resfriamento após o ensaio. A Tabela 14 mostra os parâmetros dos processos de pirólise feitos para as amostras de compósito polimérico de fibra de carbono (CPFC).

Tabela 14 - Parâmetros utilizados para o processo de pirólise

Amostra	Temperatura inicial (°C)	Isoterma (°C)	Tempo de Isoterma (h)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Gás	Fluxo do Gás (L/min)
CPFC300-1	20	300	1	10	Argônio	1,2
CPFC300-2	20	300	2	10	Argônio	1,2
CPFC450-1	20	450	1	10	Argônio	1,2
CPFC450-2	20	450	2	10	Argônio	1,2
CPFC550-1	20	550	1	10	Argônio	1,2
CPFC550-2	20	550	2	10	Argônio	1,2
CPFC700-1	20	700	1	10	Argônio	1,2
CPFC700-2	20	700	2	10	Argônio	1,2

Todo o sistema dos equipamentos utilizados nesta etapa bem como os ensaios propriamente ditos foi realizado dentro de uma capela para exaustão dos gases provenientes da pirólise a fim de que não causasse nenhum tipo de

danos à saúde do operador (CUNLIFFE; JONES; WILLIAMS, 2003; PARK; JIN, 2004; PICKERING, 2006).

4.4 Avaliação dos Resultados

Visando avaliar o potencial de reutilização das fibras de carbono recuperadas via pirólise, todas as amostras das fibras recuperadas pelo processo de pirólise foram analisadas por MEV e EDS. Dessa forma, os resultados obtidos puderam confirmar quais parâmetros adotados foram os que forneceram fibras de carbono livre da matriz polimérica. Também foi possível verificar em quais condições do processo de pirólise que confere ao material recuperado qualidades superficiais compatíveis com as fibras de carbono virgem. A Figura 24 mostra o fluxograma do ensaio de MEV e EDS para as fibras recuperadas via pirólise.

Figura 24 - Fluxograma da análise de MEV e EDS feitos para as fibras de carbono recuperadas

A análise em MEV permitiu que fossem verificadas as condições morfológicas e de qualidade superficial das fibras de carbono que foram recuperadas via pirólise. Em conjunto com a análise em MEV, foi feita análise química com EDS para que fosse verificado quais elementos químicos estariam presentes nas amostras de fibra de carbono recuperadas.

Os aspectos visuais das imagens obtidas por MEV visando a morfologia, qualidade superficial, isto é, defeitos superficiais como poros, carbonização e arrancamento de material, bem como composição química, foram os fatores que determinaram a eficácia do processo de recuperação (BROCKS; CIOFFI; VOORWALD, 2013; DAI et al., 2011a, 2011b).

Para que essa avaliação fosse feita, foram utilizados os resultados obtidos durante a caracterização da fibra de carbono virgem como padrão de

comparação com as fibras de carbono recuperadas. A Figura 25 exemplifica isso.

As condições do ensaio de pirólise que causaram, nas fibras de carbono recuperadas, uma característica muito semelhante com as características das fibras de carbono virgens, são justamente aquelas que tem potencial de recuperar fibras de carbono com a possibilidade de serem reutilizadas em um novo compósito.

Figura 25 - Fluxograma do método utilizado para avaliar os resultados obtidos

5. Resultados e Discussão

5.1 Análise de caracterização

Através deste ensaio foi possível construir uma curva de perda de massa em função da variação da temperatura durante o ensaio. Dessa forma, foi possível relacionar a perda de massa das amostras com o aumento da temperatura.

Também foi possível analisar qualitativamente a composição química dos gases que foram volatizados durante o aquecimento dos ensaios baseando-se no peso molecular dos compostos definidos pela literatura (PICKERING, 2006)

5.1.1 Caracterização térmica da Fibra de Carbono e do Compósito de Fibra de Carbono

A Figura 26 mostra a curva de perda de massa da fibra de carbono virgem em atmosfera inerte quando aquecida até 700°C.

Figura 26 - Curva da perda de massa de uma amostra de fibra de carbono virgem em função da temperatura

De acordo com a Figura 26, nota-se que a fibra de carbono virgem, ao ser aquecida sob condições de atmosfera inerte, não sofre degradação de sua massa mesmo após a temperatura de 600°C, a variação de massa tende a zero. A espectrometria de massa permite avaliar qualitativamente os tipos de

gases que são liberados quando a amostra é submetida a um aquecimento. A Figura 27 mostra que mesmo após a temperatura de 600°C não é detectado nenhum composto sendo eliminado.

Os compostos que foram identificados durante a degradação do compósito de fibra de carbono, que serão discutidos adiante, não são detectados neste ensaio. As curvas do ensaio de QMS permanecem inalteradas durante todo o ensaio, mesmo após a temperatura de 600°C. Isto se dá pois trata-se de uma amostra de fibra de carbono de 95-99% de carbono em sua composição química de acordo com a literatura (ABMACO, [s.d.]; ALMACO, [s.d.]; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006; TOHO TENAX, 2015) e que está sendo aquecida em uma atmosfera inerte, ou seja, sem a ação da oxidação transformando o carbono da fibra em gás CO_2 ou CO .

Figura 27 - Curvas da análise feita com espectrômetro de massa

A Tabela 15 mostra os valores do balanço de massa feito para as amostras de fibra de carbono que foram submetidas a queima ao ar.

Tabela 15 - Valores do balanço de massa para as amostras de fibra de carbono submetidas a queima ao ar na mufla.

Amostra	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Perda de Massa (g)	Perda de Massa (%)
FC500-1	0,8245	0,7048	0,1197	14,52
FC600-1	0,8098	0,2372	0,5726	70,71

Através dos valores apresentados na Tabela 15 é possível ver que houve perda de massa da fibra de carbono quando esta é aquecida a temperaturas superiores a 500°C e em atmosfera oxidante. A perda de massa da amostra aquecida até 500°C ao ar foi de 14,52 % e a perda de massa da amostra aquecida até 600°C ao ar foi de 70,71%.

Estes valores mostram que a fibra de carbono, quando aquecida ao ar nas temperaturas estipuladas, sofre degradação térmica perdendo sua massa e consequentemente sua integridade estrutural. Esse fenômeno contribui para o argumento da utilização de um gás inerte durante o processo de reciclagem das fibras de carbono. Dessa forma será evitado a degradação das fibras de carbono, uma vez que esta se deseja recuperar com propriedades semelhantes à fibra de carbono virgem.

O material compósito também foi submetido à caracterização térmica pelo ensaio de TGA. A curva continua mostrada na Figura 28 descreve a perda de massa ao longo do aumento da temperatura que é elevada até 700°C. À medida que a temperatura se eleva, ocorre a degradação da matriz polimérica que é composta de resina epóxi. Não ocorre oxidação, pois o ensaio foi realizado em atmosfera inerte (N₂).

A massa inicial da amostra, que pela Figura 28 está expressa em porcentagem de TG, é de 100%, no entanto, aos 20 minutos de ensaio há uma queda nesse valor devido a umidade presente na amostra que fora eliminada.

Para se determinar a temperatura onde teve início da degradação térmica, foi necessário levantar uma curva da derivada da perda de massa em função do tempo (DTG) conforme a Figura 28.

Figura 28 - Curva contínua representa a perda de massa de uma amostra de compósito de fibra de carbono em função da temperatura. A curva descontínua representa a derivada da perda de massa em função do tempo (eixo da direita DTG)

De acordo com a literatura (MATIELLI RODRIGUES et al., 2014; PARK; JIN, 2004), a degradação da resina epóxi ocorre em duas etapas, a primeira, por volta de 268 °C onde ocorre a eliminação das impurezas ou das cadeias poliméricas que não foram curadas. A segunda etapa se dá a partir de 410 °C e é onde ocorre a maior taxa de degradação das cadeias que sofreram um processo de cura que garante a estabilidade dimensional típica do compósito polimérico.

Essas diferenças na temperatura de degradação da matriz polimérica podem ser explicadas por outro fator. Durante a cura da matriz, a porção de resina localizada na extremidade e na superfície do compósito a ser moldado, sofre uma taxa de cura mais acentuada devido a fatores de transferência de calor. Por outro lado, a porção de resina localizada no interior da peça do compósito, inevitavelmente, tem uma cura não tão acentuada devido a questões de transferência de calor e ao gradiente de temperatura que existe na espessura da peça durante o processo de cura.

Dessa forma, quando uma amostra do compósito de fibra de carbono é submetida a um aquecimento, a primeira porção da matriz polimérica a ser degradada, que se refere à primeira etapa de degradação segundo a literatura (MATIELLI RODRIGUES et al., 2014; PARK; JIN, 2004), será aquela que

necessita de um menor energia para quebrar as cadeias cruzadas em sua estrutura, cadeias essas típicas de um termofixo.

Esta região é caracterizada pela densidade de reticulado inferior ao longo das cadeias poliméricas. Ou seja, trata-se da região no interior da amostra onde a matriz polimérica não sofreu cura de forma que todas as ligações cruzadas ao longo das cadeias poliméricas fossem estabelecidas.

Consequentemente, a segunda porção da matriz polimérica a ser degradada, que se refere a segunda etapa de degradação como descrito na literatura, será aquela que necessita de um maior aporte de calor para quebrar todas as ligações cruzadas presentes ao longo das cadeias poliméricas. Esta região caracteriza-se pela maior densidade de reticulação.

Pela Figura 28 através da curva da derivada, vemos três pontos essenciais para a compreensão do fenômeno que ocorre durante o aquecimento do material compósito. O primeiro é por volta de 240 °C onde ocorre o início da degradação térmica, isto é, a primeira etapa do processo de degradação. O segundo ponto é aproximadamente a 405 °C onde a curva da derivada faz uma pequena inflexão sugerindo a segunda etapa do processo de degradação da matriz polimérica conforme o que a literatura explica (MATIELLI RODRIGUES et al., 2014; PARK; JIN, 2004). Por fim, o terceiro ponto é a 350°C onde a taxa de perda de massa alcança seu máximo.

A literatura (EL GOURI et al., 2009) também relata esse fenômeno explicando que uma amostra de resina epóxi, ao ser aquecida, inicia-se sua perda de massa a partir de 300 °C e a degradação pode ocorrer até 600°C. De acordo com a análise feita, a degradação da matriz polimérica, no entanto, iniciou-se por volta de 240 °C, essa discrepância da temperatura pode ser explicada devido a regiões na matriz polimérica que, durante o processo de fabricação, não sofreram uma cura completa em sua estrutura, facilitando a perda de massa.

O material compósito fornecido pela indústria era formado com 60% de fibra de carbono e 40% de resina polimérica. Pela Figura 28 percebe-se que a perda de massa no fim do ensaio chegou a 35%. Como a resina polimérica representa 40% do compósito, pode-se inferir que 5% da resina não fora eliminada. No entanto, isso não é condizente com a literatura (EL GOURI et al.,

2009; MATIELLI RODRIGUES et al., 2014; PARK; JIN, 2004) que diz que a resina epóxi é eliminada a 700°C.

É possível, no entanto, que o carbono presente na resina polimérica não tenha sido totalmente eliminado durante o ensaio de TGA, antes, este ficou depositado na superfície da fibra de carbono sob a forma de *char* como a literatura se refere (MEREDITH et al., 2012; PICKERING, 2006; PIMENTA; PINHO, 2011; QUANG DAO et al., 2013)

Através da Figura 28 é possível constatar também que, a partir da temperatura de 500 °C, a perda de massa tende a estabilizar e a taxa da perda de massa, isto é, a derivada, se manteve igual à zero.

Para verificar esse comportamento, foi realizado um novo ensaio sob as mesmas condições, no entanto, ao chegar à temperatura de 500°C, a amostra foi mantida nesta isoterma por 1 hora. A Figura 29 mostra o resultado obtido.

(a)

Figura 29 - Curvas obtidas pelo teste de TGA (a) perda de massa em função do tempo e da temperatura (b) derivada da perda de massa em função do tempo e temperatura

De acordo com a Figura 29, pode-se notar que, em um patamar de uma isoterma, a perda de massa tende a zero, e para que se continue a degradação da matriz polimérica é necessário continuar com o aporte de energia, ou seja, aumentar a temperatura do processo de degradação térmica.

O ensaio de termogravimetria foi realizado simultaneamente com um espectrômetro de massa que analisou os gases provenientes da queima da amostra de compósito de fibra de carbono. A Figura 30 mostra os componentes gasosos que foram identificados durante a queima, cada curva é representada pelo valor da massa molar. A Tabela 16 relaciona as massas molares com os compostos encontrados.

Figura 30 - Curva mostrando as moléculas de compostos que são liberadas conforme aquecimento e perda de massa de uma amostra de compósito de fibra de carbono

Tabela 16 - Peso moleculares dos compostos identificados durante a degradação térmica através do QMS

Massa Molar	Composto	Fórmula Molecular
12	Carbono	C
18	Água	H ₂ O
28	Nitrogênio	N ₂
41	Acetonitrila	C ₂ H ₃ N
42	Propeno	C ₃ H ₆
44	Dióxido de carbono	CO ₂
56	Buteno	C ₄ H ₈
58	Acetona	C ₃ H ₆ O
66	Ciclopentadieno	C ₅ H ₆
79	Complexo de piridina	C ₅ H ₅ N
93	Anilina	C ₆ H ₅ NH ₂
94	Fenol	C ₆ H ₆ O
107	p-Toluidina	C ₇ H ₉ N

Pela Figura 30 nota-se que a partir de 250°C dióxido de carbono (peso molecular 44g/mol - CO₂) começa a ser liberado da amostra. Em 360°C ocorre a maior liberação do CO₂. Por volta de 300°C acetonitrila (massa molar 41g/mol – C₂H₃N), propeno (massa molar 42g/mol – C₃H₆), buteno (massa

molar 56g/mol – C_4H_8), acetona (massa molar 58g/mol – C_3H_6O), complexo de piridina (massa molar 79g/mol – C_5H_5N), ciclopentadieno (massa molar 66g/mol – C_5H_6), anilina (massa molar 93g/mol – $C_6H_5NH_2$), fenol (massa molar 94g/mol – C_6H_6O) e p-toluidina (massa molar 107g/mol – C_7H_9N) começam a ser liberados da amostra.

De acordo com a Figura 28, a curva de derivada mostra que o máximo da taxa de degradação térmica para a primeira fase de degradação ocorre por volta de 350°C. Nesta temperatura ocorre a liberação dos compostos acetonitrila, propeno, buteno e acetona. A liberação destes compostos alcança um valor máximo em 350°C.

A segunda etapa de degradação da resina epóxi, que ocorre a partir de 400°C, é onde o máximo da liberação dos compostos de complexo de piridina, ciclopentadieno, anilina, fenol e p-toluidina alcança o seu máximo. O CO_2 também alcança um segundo ponto onde sua liberação é maior, por volta de 430°C.

A massa molar do monóxido de carbono (CO) é 28g/mol. O gás nitrogênio (N_2) também tem um peso molecular de 28g/mol. Em todo caso, não houve alteração na curva de liberação de compostos de massa molar 28g/mol. Isto significa que não houve liberação de CO proveniente da amostra. A água (H_2O) que tem peso molecular 18g/mol também não foi identificada entre os gases provenientes da degradação térmica do compósito polimérico.

Pode-se inferir que os compostos com massa molar menor, isto é, até 58g/mol, são liberados primeiro a partir de 300°C. Os compostos com massa molar maior, isto é, 66g/mol até 107g/mol, alcançam seu máximo de liberação a partir de 400°C. A ocorrência disso pode ser explicada pelo fato de ser termodinamicamente viável que compostos orgânicos de tamanho molecular menor (com no máximo 4 carbonos em sua cadeia principal) se desprenda da matriz polimérica primeiro. E depois, com o aporte de energia aumentando, os compostos orgânicos de tamanho molecular maior (com 5 carbonos ou mais na cadeia principal) serão eliminados por último.

As amostras de compósito que foram submetidas a queima ao ar apresentaram uma perda de massa como mostra a Tabela 17.

Tabela 17 - Valores do balanço de massa para as amostras de compósito polimérico de fibra de carbono submetidas a queima ao ar

Amostra	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Perda de Massa (g)	Perda de Massa (%)
CPFC450-1AR	11,1664	7,1375	4,0289	36,08
CPFC450-2AR	14,1293	9,054	5,0753	35,92
CPFC550-1AR	20,8672	11,9257	8,9415	42,85

Pelos valores apresentados na Tabela 17 nota-se que as amostras que foram queimadas ao ar a 450°C por 1h e 2h (CPFC450-1AR e CPFC450-2AR) obtiveram uma perda de massa semelhante, 36,08% e 35,92%, respectivamente. Estes valores apresentam uma diferença de 0,16%. Como a proporção da matriz polimérica presente no material compósito é de 40%, percebe-se que a queima do compósito nestas condições não conseguiu eliminar toda a matriz polimérica.

A amostra de compósito polimérico de fibra de carbono que fora submetida a queima ao ar a 550°C (CPFC550-1AR), resultou numa perda de massa de 42,85%. Este valor é interessante pois corresponde com a quantidade de resina polimérica presente no material compósito que é 40%. No entanto, de acordo com os ensaios em MEV que serão apresentados na seção 5.1.2, é possível ver que a fibra de carbono também está sendo degradada juntamente com a matriz polimérica.

Com estes resultados pode-se verificar que a degradação da matriz polimérica será apenas viável se a fibra de carbono não sofrer degradação. Antes, esta deverá permanecer inerte durante o processo de reciclagem.

5.1.2 Análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de espectroscopia de raio-X (EDS)

A Figura 31 mostra duas micrografias de um tecido fabricado com fibras de carbono. É possível ver a trama e o urdume do tecido que formam entre si um ângulo de 90°. O ensaio de EDS aponta que apenas carbono é encontrado na amostra, o que é esperado uma vez que a fibra de carbono comercial tem

em sua composição 95 – 99% de carbono (ABMACO, [s.d.]; ALMACO, [s.d.]; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006). Os pontos na Figura 31 mostram onde foi realizado o ensaio de EDS na amostra.

Figura 31 - Imagem de elétrons retroespalhados obtido em MEV e espectro de EDS. Fibra de carbono virgem

A Figura 32 mostra a imagem obtida de uma amostra de fibra de carbono virgem que foi submetida a um ensaio de TGA a 700 °C. Através da imagem obtida, é visível a formação de poros na fibra de carbono. Também é formado *char* que se desprende da fibra de carbono e a fragiliza. Isso pode ser observado também em outros estudos na literatura (AKBAR; GÜNGÖR, 2014; LÓPEZ et al., 2013; MATIELLI RODRIGUES et al., 2014). Dessa forma, juntamente com os resultados obtidos pelo ensaio de TGA, pode-se afirmar que a fibra de carbono já se encontra em degradação a 700 °C.

O gás utilizado foi N₂ industrial, e, portanto, traços de O₂ se encontravam presente no gás. Esta é uma razão pela qual houve a formação dos poros como é mostrado na Figura 32.

Figura 32 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV. Fibra de carbono virgem após teste de TGA a 700°C

A amostra de fibra de carbono virgem que foi queimada a 500 °C ao ar apresenta que, embora a morfologia superficial não tenha sido alterada, o diâmetro das fibras de carbono diminuiu e houve também fragilização das fibras e rompimento das mesmas. A Figura 33 mostra esse resultado. O resultado do balanço de massa também mostra que houve perda de massa de 14,52% como é mostrado na seção 5.1.1. Nota-se a importância de se garantir uma atmosfera que não favorecerá a degradação da fibra de carbono.

A Figura 34 mostra o resultado obtido da amostra que também foi submetida a uma queima ao ar, porém a 600°C. Nesta temperatura, ocorreu a perda de massa devido ao surgimento de poros na fibra de carbono, indicando a degradação do material. De acordo com o resultado obtido na seção 5.1.1 a perda de massa da fibra de carbono nessas condições foi de 70,71%. Esta condição não é favorável para a reciclagem da fibra de carbono uma vez que

se deseja manter as fibras de carbono inalteradas em tamanho, morfologia superficial, diâmetro e massa.

Figura 33 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV. Fibra de carbono virgem após queima a 500 °C ao ar. Rompimento da fibra e redução do diâmetro destacado na imagem

Figura 34 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV. Fibra de carbono virgem após queima a 600 °C ao ar. Poros destacados na figura

A fim de se ter uma evidência da matriz polimérica presente no compósito estudado neste trabalho, a Figura 35 mostra o compósito de fibra de carbono antes do processo de pirólise.

O compósito apresentado na Figura 35 apresenta traços de ouro (Au) pois a amostra foi recoberta com ouro para que fosse possível a visualização do contraste entre a matriz e o material de reforço. A matriz polimérica não é condutora enquanto que a fibra de carbono é. O EDS foi feito em toda a região da imagem obtida em MEV da Figura 35.

Através deste ensaio pode-se verificar que o compósito polimérico de fibra de carbono possui nitrogênio e oxigênio em sua composição química. Estes elementos são característicos da matriz polimérica. O carbono presente na amostra pertence tanto à matriz polimérica quanto à fibra de carbono.

Figura 35 - Imagem de elétrons retroespalhados obtido em MEV e espectro de EDS.
Compósito polimérico de fibra de carbono

Também é verificado o urdume e a trama do compósito, direções em que as fibras de carbono foram dispostas durante a fabricação do tecido do material de reforço. A disposição das fibras nestas direções faz entre as fibras um ângulo de 90° como pode ser observado na Figura 35, onde algumas fibras estão paralelas ao plano da imagem e outras perpendiculares.

Após a amostra de compósito polimérico ter sido submetida ao ensaio de TGA, onde ocorreu a degradação térmica, uma análise superficial foi realizada em MEV. A Figura 36 ilustra regiões dessa amostra.

Figura 36 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV e espectro de EDS. Amostra de compósito após teste de TGA a 500 °C (a) região da amostra com resíduo de matriz polimérica (b) região da amostra sem resíduo de matriz polimérica

É constatado que, através da Figura 36a que os resíduos da matriz polimérica ainda permanecem incrustados entre as fibras de carbono mesmo após o ciclo de degradação térmica ao qual foi submetida durante o ensaio de TGA. A análise em EDS foi feita na região de cada imagem e mostra traços de oxigênio ainda presente confirmando a presença da matriz polimérica. Outra região da mesma amostra Figura 36b revela que a matriz polimérica foi totalmente eliminada.

Este resultado sugere que para garantir a total eliminação da matriz polimérica a etapa de pirólise seja efetuada também em temperatura maior que 500 °C.

Após realizado o ensaio de TGA feito até a temperatura de 700°C, foi verificado a ocorrência de arrancamento do material como mostra a Figura 37.

Figura 37 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV e espectro de EDS. Amostra de compósito após ensaio de TGA a 700 °C. Imagem da esquerda destaca o arrancamento de material e imagem da direita os pontos onde foi feita análise em EDS

A Figura 38 mostra os resultados obtidos da amostra de compósito que foi submetido a uma queima ao ar a 550°C e mantido nesta temperatura por 1h. Nestas condições, onde a atmosfera era oxidante, houve a degradação e eliminação da matriz polimérica, no entanto, a secção transversal da fibra de carbono não foi mantida a mesma, ou seja, o diâmetro da fibra de carbono foi comprometido. Isto é condizente com o balanço de massa deste processo pois a perda de massa foi de 42,85%. Esse valor é maior que a proporção de resina polimérica presente no compósito.

É possível ver através da Figura 38 o surgimento de ondulações ao longo da superfície da fibra de carbono. Isto sugere que a morfologia superficial da fibra de carbono é alterada devido à degradação do material.

Figura 38 - Imagem obtida por elétrons retroespalhados em MEV. Fibra de carbono recuperada por queima ao ar a 550°C por 1h

Outro fator que pode corromper a integridade superficial das fibras seria o arrancamento de material que pode ocorrer juntamente com a eliminação da matriz polimérica (MATIELLI RODRIGUES et al., 2014).

As amostras queimadas ao ar a 450°C por 1h e 2h não foram analisadas em MEV pois de acordo com o balanço de massa obtido após o processo, foi constatado que não houve a total eliminação da matriz polimérica. O que significa que estes parâmetros não são interessantes para o presente trabalho.

5.2 Recuperação via Pirólise

Conforme descrito na seção 4.3 e pela Figura 23, o ensaio de pirólise foi realizado sob condições controladas em atmosfera inerte tanto para o aquecimento quanto para o resfriamento da amostra.

As Figuras 39 e 40 mostram amostras de compósito de fibra de carbono antes e depois da pirólise. Este conjunto de amostras foi mantido em suas respectivas isotermas por 1h.

Compósito de Fibra de Carbono
Fibra de Carbono recuperada	300°C 1h
	450°C 1h
	550°C 1h
	700°C 1h

Figura 39 - Amostras de fibra de carbono virgem, compósito de fibra de carbono antes da pirólise e fibras recuperadas via pirólise mantidas por 1h nas isotermas

Compósito de Fibra de Carbono
Fibra de Carbono Recuperada	300°C 2h
	450°C 2h
	550°C 2h
	700°C 2h

Figura 40 - Amostras de fibra de carbono virgem, compósito de fibra de carbono antes da pirólise e fibras recuperadas via pirólise mantidas por 2h nas isotermas

As amostras de fibra de carbono recuperadas a 300°C por 1 e 2h apresentam poucas alterações em sua morfologia. É possível notar a presença da matriz polimérica o que significa que o processo de eliminar a matriz polimérica não se completou.

Pela amostra submetida à pirólise em 450 °C por 1 h, foi possível perceber o descolamento entre as camadas que antes formavam o compósito. Esses resultados sugerem, em concordância com os ensaios de TGA e QMS, que a partir de 400°C a matriz polimérica residual começa a ser eliminada, pois é a matriz polimérica que faz a adesão entre as camadas de fibra de carbono do compósito. A amostra submetida à pirólise em 450 °C por 2 h também apresentou, desde a superfície da amostra até as camadas no interior da amostra, flexibilidade e destacamento de todas as camadas que antes formavam a amostra de compósito.

Da mesma forma, as amostras que foram aquecidas a temperaturas de 550 °C e 700 °C, tanto por 1 e 2 h, ao serem manuseadas para inspeção, demonstraram estar totalmente livres de quaisquer traços residuais da matriz polimérica. Desse modo, foi possível encontrar no interior das amostras, fibras de vidro que estavam entrelaçadas passando pela trama do tecido, que segundo a literatura (ABMACO, [s.d.]; ALMACO, [s.d.]; MARINUCCI, 2011; NETO; PARDINI, 2006), podem ser encontradas em compósito de fibra de carbono.

Essas fibras de vidro proporcionam uma melhor adesão entre a trama e urdume do tecido de fibra de carbono ou então, dependendo da aplicação, elevar a resistência mecânica em uma direção específica. No caso, essas fibras de vidro encontradas no interior do compósito são provenientes do processo de fabricação do tecido que foi utilizado para o confeccionar.

Para todas as fibras de carbono recuperadas, em especial aquelas recuperadas em temperatura superior ou igual a 550 °C, foi necessário submetê-las a uma inspeção visual utilizando a técnica de microscopia eletrônica para verificar a morfologia e integridade superficial das fibras.

A Tabela 18 mostra a massa inicial, final e a perda de massa de cada amostra submetida ao processo de recuperação via pirólise.

Tabela 18 - Valores do balanço de massa para as amostras de compósito polimérico de fibra de carbono submetidas ao processo de pirólise

Amostra	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Perda de Massa (g)	Perda de Massa(%)
CPFC300-1	11,797	9,582	2,215	18,78
CPFC300-2	15,797	12,917	2,881	18,24
CPFC450-1	14,337	10,000	4,337	30,25
CPFC450-2	14,985	10,000	4,985	33,27
CPFC550-1	15,803	9,527	6,276	39,72
CPFC550-2	19,254	6,610	12,644	65,67
CPFC700-1	18,213	8,237	9,976	54,77
CPFC700-2	13,179	3,507	9,672	73,39

Pelos valores de perda de massa mostrados na Tabela 18 é mostrado que a amostra que foi submetida à pirólise a 300°C por 1h e 2h (CPFC300-1 e CPFC300-2) apresentaram uma perda de massa semelhante. A perda de massa para CPFC300-1 foi de 18,78% enquanto que para a amostra

CPFC300-2 foi de 18,24%. Como a diferença entre essas perdas de massa foi de 0,54% pode-se considerar que a perda de massa nesta temperatura foi próxima. Esses valores mostram que a matriz polimérica, por ser equivalente a 40% em massa do compósito polimérico, não foi totalmente eliminada. Isto denota que de acordo com os ensaios de caracterização térmica, a resina polimérica está na fase inicial de degradação.

A perda de massa para a amostra CPFC450-1 foi de 30,25% enquanto que para a amostra CPFC450-2 a perda de massa foi de 33,27%. A diferença entre esses valores de perda de massa é de 3,02%. Como a resina polimérica presente no compósito representa 40% em massa, pode-se afirmar que em ambos os casos haverá traços residuais da matriz polimérica nas fibras de carbono recuperadas por estes parâmetros.

O processo de pirólise feito a 550°C por 1h (amostra CPFC550-1), apresentou uma perda de massa de 39,72%. Este valor é muito próximo de 40% que é a proporção em massa da resina polimérica nas amostras de compósito do presente trabalho. Pode ser inferido que as fibras de carbono recuperadas nestas condições irão apresentar nenhum traço residual de matriz polimérica.

Por outro lado, a amostra CPFC550-2 apresentou uma perda de massa de 65,67%. Isso significa que o processo além de ter eliminado a matriz polimérica também passou a degradar a fibra de carbono. Esse fenômeno não é interessante para o presente trabalho uma vez que se deseja recuperar fibras de carbono com propriedades dimensionais semelhantes às fibras de carbono virgens que formam o compósito polimérico.

As amostras CPFC700-1 e CPFC700-2 mostram uma perda de massa de 54,77% e 73,39%, respectivamente. Nestas condições e de acordo com o resultado obtido, a fibra de carbono sofre degradação térmica. Dessa forma, a fibra de carbono recuperada através desses parâmetros, não poderão desempenhar a mesma finalidade que as fibras de carbono virgens.

5.3 Avaliação dos Resultado

Para o propósito de avaliar o potencial de reutilização das fibras de carbono recuperadas, foi feito uma comparação entre as fibras recuperadas e a fibra de carbono virgem.

De acordo com os resultados obtidos, as amostras CPFC300-1 e CPFC300-2 (que foram pirolisadas a 300°C tanto por 1 h e 2 h) apresentaram resíduo da matriz polimérica. Isto foi também constatado através do ensaio de EDS que foi feito sobre toda a região da imagem obtida mostrando a presença dos elementos nitrogênio, oxigênio e carbono conforme literatura indica (YANG et al., 2015). No entanto, é mais visível a presença da matriz polimérica na amostra que foi submetida à pirolise por 1 h. Isto sugere que, embora as duas amostras foram mantidas na mesma temperatura, quanto maior o tempo de pirólise menor será o resíduo da matriz polimérica do compósito. A Figura 41 e Figura 42 mostram os resultados obtidos em MEV e EDS.

Figura 41 - Imagens obtidas por elétrons retroespalhados em MEV (a) fibra de carbono virgem. Fibra de carbono recuperada (b) 300°C por 1h e (c) 300°C por 2h

Figura 42 - Espectro obtido por ensaio em EDS para as amostras (a) CPFC300-1 e (b) CPFC300-2. EDS feito na região obtida em MEV

A pirólise feita a 450°C por 1 h permite obter fibras de carbono que ainda apresentam traços residuais da matriz como mostra a Figura 43b. O espectro de EDS que foi feito sobre toda a região da amostra analisada em MEV (Figura 44a) mostra a presença dos elementos típicos da matriz polimérica, embora seja perceptível uma menor quantidade quando visualmente comparada com as fibras recuperadas a 300 °C por 1 e 2h.

As fibras de carbono recuperadas a 450 °C por 2 h, por sua vez, apresentam regiões onde não há traços de matriz polimérica e regiões onde ainda há. Na Figura 43c pode-se visualizar uma região onde não há traços visíveis da matriz polimérica, no entanto, o espectro do EDS que foi feito sobre toda a região da amostra analisada em MEV acusou em alguns pontos ao longo da amostra a presença de oxigênio como mostrado na Figura 44b.

Figura 43 - Imagens obtidas por elétrons retroespalhados em MEV (a) fibra de carbono virgem. Fibra de carbono recuperada (b) 450°C por 1h e (c) 450°C por 2h

Figura 44 - Espectro obtido por ensaio em EDS para as amostras (a) CPFC450-1 e (b) CPFC450-2. EDS feito na região da imagem obtida em MEV

Os resultados obtidos através das fibras recuperadas a 550 °C tanto por 1 e 2 h mostram que, nesta temperatura, como já demonstrado pelo ensaio de TGA e QMS, a matriz polimérica não permanece aderida à superfície das fibras de carbono, antes ela é degradada. O ensaio de EDS que foi feito sobre toda a região da imagem obtida em MEV não detectou, nestas amostras, nenhum outro elemento que não fosse o carbono o que significa que não foi detectado os elementos típicos da matriz polimérica. A Figura 45 e a Figura 46 mostram os resultados obtidos.

Figura 45 - Imagens obtidas por elétrons retroespalhados em MEV (a) fibra de carbono virgem. Fibra de carbono recuperada (b) 550°C por 1h e (c) 550°C por 2h

Figura 46 - Espectro obtido por ensaio em EDS para as amostras (a) CPFC550-1 e (b) CPFC550-2. EDS feito na região da imagem obtida em MEV

Para que as fibras de carbono recuperadas sejam reutilizadas em um novo compósito alguns fatores devem ser observados. Quando a atmosfera inerte é aplicada como parâmetro para o ensaio de eliminação da matriz polimérica, é evitado que as fibras de carbono sejam degradadas juntamente com matriz polimérica devido à ausência de oxigênio.

Caso ocorra a degradação da fibra de carbono, esta sofrerá uma fragilização e sua resistência mecânica diminuirá impossibilitando-a de ser reutilizada como um material de reforço numa nova matriz polimérica (MAYR et al., 2011; MEREDITH et al., 2012; MONTES-MORÁN; YOUNG, 2002; PIMENTA; PINHO, 2012; QUANG DAO et al., 2013).

No entanto, em atmosfera inerte, é possível que ocorra a carbonização da superfície das fibras de carbono segundo mostra alguns estudos da literatura (DAI et al., 2011b; MATIELLI RODRIGUES et al., 2014; YANG et al., 2015). Este fenômeno também causa uma redução nas propriedades mecânicas da fibra de carbono (DAI et al., 2011a; JIANG et al., 2009; PICKERING, 2006; PIMENTA; PINHO, 2012; YANG et al., 2015). Porém alguns pesquisadores tem estudado a possibilidade de usar o efeito de carbonização resultante da pirólise de certa forma que melhore a tenacidade a fratura (WOOD, 2015).

No presente trabalho, o fenômeno de carbonização ocorreu nas amostras que foram submetidas à pirólise a 700 °C por 1 e 2 h. As Figuras 47 e

48 mostram traços de carbonização, formação de poros e arrancamento de material. O ensaio de EDS foi feito sobre toda a região da imagem obtida em MEV

Figura 47 - Imagens obtidas por elétrons retroespalhados em MEV (a) fibra de carbono virgem. Fibra de carbono recuperada (b) 700°C por 1h e (c) 700°C por 2h

Figura 48 - Espectro obtido por ensaio em EDS para as amostras (a) CPFC700-1 e (b) CPFC700-2. EDS feito na região da imagem obtida em MEV.

Caso deseje-se reutilizar as fibras de carbono recuperadas, estes fatores de qualidade superficial devem ser analisados. É esperado que a superfície das fibras de carbono recuperadas esteja limpa de contaminações e livres de resíduos da matriz polimérica anterior. Não apenas contaminações superficiais, mas também poros e outros defeitos podem atuar como um impedimento para que ocorra uma impregnação eficaz de uma nova matriz polimérica, podendo causar o destacamento das fibras de carbono da matriz polimérica devido à baixa aderência como a literatura indica (AKBAR; GÜNGÖR, 2014; DAI et al., 2011a; HAN; OH; KIM, 2014a, 2014b; KAFI et al., 2014; MONTES-MORÁN; YOUNG, 2002; XU; LI; DING, 2013).

É interessante notar que, ao contrário do que a literatura sugere (CHEN; YEH, 1996; CUNLIFFE; JONES; WILLIAMS, 2003; PIMENTA; PINHO, 2012), não foi necessário reduzir o tamanho das amostras submetidas a pirólise por meio de etapas de cominuição. O processo de recuperação das fibras de carbono via pirólise mostrou-se indicado para ser realizado quando se deseja manter a estrutura entrelaçada do tecido do material de reforço. Isso permite

que o comprimento das fibras de carbono não seja reduzido durante o processo de recuperação.

A pirólise feita a 550°C por 1h nas amostras de compósito polimérico resultou na recuperação de fibras de carbono livres da matriz polimérica, com superfície compatível com a fibra de carbono virgem. Isso sugere que as fibras de carbono recuperadas nestas condições têm potencial de reutilização em um novo compósito. A literatura (GILLET; MANTAU; CAZAURANG, 2015) também indica que mesmo as fibras de carbono recuperadas que não possuem mais o comprimento original, podem apresentar potencial nas propriedades mecânicas para a reutilização em um novo compósito.

6. Conclusões

1. As fibras de carbono virgens quando submetidas a combustão sofreram degradação térmica a partir de 500°C;
2. A queima do compósito polimérico a 450°C e 550°C para recuperar fibras de carbono não obteve êxito devido a ocorrência da degradação da fibra de carbono;
3. A degradação térmica em atmosfera inerte da matriz polimérica presente no compósito polimérico reforçado com fibra de carbono iniciou-se a 240°C e foi completada após 500°C;
4. A pirólise feita a 550°C por 1h das amostras de compósito polimérico foi o processo que recuperou as fibras de carbono sem degradá-las termicamente, isto é, não apresentaram poros, ocorrência de arrancamento ou fratura do material e sem deixar resíduos da matriz polimérica.
5. As fibras de carbono recuperadas via pirólise a 550°C por 1h não apresentaram poros, ocorrência de arrancamento ou rompimento do material.
6. A morfologia superficial das fibras que foram recuperadas a 550°C por 1h por meio da pirólise é semelhante às das fibras virgens o que indica o potencial de serem reutilizadas em um novo compósito.
7. A característica entrelaçada do tecido do material de reforço não foi comprometida nos processos de pirólise;
8. O processo de pirólise pode ser aplicado para descartes de compósito polimérico sem que haja etapas de cominuição da amostra.

Referências Bibliográficas

- ABMACO. **Compósitos 1 - Materiais, Processos, Aplicações, Desempenhos e Tendências**. São Paulo: Associação Brasileira de Materiais Compósitos, [s.d.].
- AIRBUS. Airbus targets carbon fibre recycling. **Reinforced Plastics**, v. 58, n. 4, p. 17, jul. 2014.
- AKBAR, D.; GÜNGÖR, Ü. E. Study of high radio frequency plasma discharge effects on carbon fiber using Raman spectroscopy. **Surface and Coatings Technology**, v. 240, p. 233–242, 2014.
- ALMACO. **Compósitos 5 - Alto Desempenho**. São Paulo: Associação Latino Americana de Materiais Compósitos, [s.d.].
- BAIN & COMPANY. **Potencial de diversificação da indústria química brasileira - Relatório 4 Fibras de Carbono** Rio de Janeiro Banco Nacional do Desenvolvimento, , 2014.
- BMW GROUP. Boeing and BMW Group team up on carbon fibre recycling. **Reinforced Plastics**, v. 57, n. 1, p. 8, jan. 2013.
- BONILLA, S. H. et al. The roles of cleaner production in the sustainable development of modern societies: an introduction to this special issue. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 1, p. 1–5, jan. 2010.
- BRATUKHIN, A. G.; BOGOLYUBOV, V. S. (EDS.). **Composite Manufacturing Technology**. London: Chapman & Hall, 1995.
- BROCKS, T.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C. Effect of fiber surface on flexural strength in carbon fabric reinforced epoxy composites. **Applied Surface Science**, v. 274, p. 210–216, 2013.
- BUNSELL, A. R.; RENARD, J. **Fundamentals of Fibre Reinforced Composite Materials**. London: Institute of Physics, 2005.
- CALLISTER, W. **Materials science and engineering: an introduction**. [s.l: s.n.]. v. 94
- CAMPOS, H. K. T. Recycling in Brazil: Challenges and prospects. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 85, p. 130–138, abr. 2014.
- CARBERRY, W. Airplane Recycling Efforts benefit boeing operators. **Boeing AERO Magazine QRT**, p. 6–13, 2008.
- CHAWLA, K. K. **Composite Materials Science and Engineering**. 3. ed. New York: Springer, 2012.
- CHEN, K. S.; YEH, R. Z. Pyrolysis kinetics of epoxy resin in a nitrogen atmosphere. **Journal of Hazardous Materials**, v. 49, p. 105–113, 1996.

COMPOSITES EUROPE. **COMPOSITES EUROPE 2014 set for new record Reinforced Plastics**, jul. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0034361714701584>>. Acesso em: 26 out. 2015

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

DAI, Z. et al. Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 15, p. 6980–6985, maio 2011a.

DAI, Z. et al. Effect of heat treatment on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 20, p. 8457–8461, ago. 2011b.

DAUGUET, M. et al. Recycling of CFRP for high value applications: Effect of sizing removal and environmental analysis of the SuperCritical Fluid Solvolysis. **Procedia CIRP Life Cycle Engineering**, v. 29, p. 734–739, 2015.

DILSIZ, N.; WIGHTMAN, J. P. Surface analysis of unsized and sized carbon fibers. **Carbon**, v. 37, n. 7, p. 1105–1114, 1999.

DOVÌ, V. G. et al. Cleaner energy for sustainable future. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, n. 10, p. 889–895, 2009.

DUFLOU, J. R. et al. Environmental impact analysis of composite use in car manufacturing. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 58, n. 1, p. 9–12, 2009.

EL GOURI, M. et al. Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 11, p. 2101–2106, nov. 2009.

FRESNER, J. Cleaner production as a means for effective environmental management. **Journal of Cleaner Production**, v. 6, n. 3-4, p. 171–179, set. 1998.

GABR, M. H. et al. Mechanical and thermal properties of carbon fiber/polypropylene composite filled with nano-clay. **Composites Part B: Engineering**, v. 69, p. 94–100, fev. 2015.

GARCÍA, D.; VEGAS, I.; CACHO, I. Mechanical recycling of GFRP waste as short-fiber reinforcements in microconcrete. **Construction and Building Materials**, v. 64, p. 293–300, ago. 2014.

GILLET, A.; MANTAUX, O.; CAZAURANG, G. Characterization of composite materials made from discontinuous carbon fibres within the framework of composite recycling. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 75, p. 89–95, ago. 2015.

GIURGIUTIU, V. **Structural Health Monitoring of Aerospace Composites**. [s.l.] Elsevier, 2016.

GRZANKA, R. The greening of carbon fibre. **Reinforced Plastics**, v. 58, n. 3, p. 44–46, maio 2014.

GUALPA, M. C.; RICCARDI, C. C.; VÁZQUEZ, A. Study of the kinetic and crosslinking reaction of novolak with epoxy resin. **Polymer**, v. 39, n. 11, p. 2247–2253, jan. 1998.

HAN, S. H.; OH, H. J.; KIM, S. S. Evaluation of fiber surface treatment on the interfacial behavior of carbon fiber-reinforced polypropylene composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 60, p. 98–105, 2014a.

HAN, S. H.; OH, H. J.; KIM, S. S. Evaluation of the impregnation characteristics of carbon fiber-reinforced composites using dissolved polypropylene. **Composites Science and Technology**, v. 91, p. 55–62, jan. 2014b.

HENRIQUES, J.; CATARINO, J. Sustainable Value and Cleaner Production – research and application in 19 Portuguese SME. **Journal of Cleaner Production**, v. 96, p. 379–386, jun. 2015.

HOLMES, M. Carbon fibre reinforced plastics market continues growth path. **Reinforced Plastics**, v. 57, n. 6, p. 24–29, nov. 2013.

HOLMES, M. Continued growth for European GRP market. **Reinforced Plastics**, v. 58, n. 6, p. 28–30, nov. 2014a.

HOLMES, M. Global carbon fibre market remains on upward trend. **Reinforced Plastics**, v. 58, n. 6, p. 38–45, nov. 2014b.

HOWARTH, J.; MAREDDY, S. S. R.; MATIVENGA, P. T. Energy intensity and environmental analysis of mechanical recycling of carbon fibre composite. **Journal of Cleaner Production**, v. 81, p. 46–50, out. 2014.

HUANG, Y.; YOUNG, R. J. Interfacial behaviour in high temperature cured carbon fibre/epoxy resin model composite. **Composites**, v. 26, n. 8, p. 541–550, ago. 1995.

HULL, D. **An Introduction to Composite Materials**. São Paulo: Cambridge University Press, 1981.

HUNTSMAN. **Cold-curing epoxy system based on Araldite® LY 5052 / Aradur® 5052** São Paulo Huntsman, , 2004.

JACOB, A. Carbon fibre and cars – 2013 in review. **Reinforced Plastics**, v. 58, n. 1, p. 18–19, jan. 2014.

JIANG, G. et al. Surface characterisation of carbon fibre recycled using fluidised bed. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 9, p. 2588–2593, fev. 2008.

JIANG, G. et al. Characterisation of carbon fibres recycled from carbon fibre/epoxy resin composites using supercritical n-propanol. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 2, p. 192–198, fev. 2009.

KAFI, A. et al. Effect of surface functionality of PAN-based carbon fibres on the mechanical performance of carbon/epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 94, p. 89–95, 2014.

KHALILI, N. R. et al. From cleaner production to sustainable development: the role of academia. **Journal of Cleaner Production**, v. 96, p. 30–43, 2015.

KNIGHT, C. C. et al. Fabrication and properties of composites utilizing reclaimed woven carbon fiber by sub-critical and supercritical water recycling. **Materials Chemistry and Physics**, v. 149-150, p. 317–323, jan. 2015.

LEE, J.-S.; KANG, T.-J. Changes in physico-chemical and morphological properties of carbon fiber by surface treatment. **Carbon**, v. 35, n. 2, p. 209–216, 1997.

LI, M. et al. Effects of carbon fiber surface characteristics on interfacial bonding of epoxy resin composite subjected to hygrothermal treatments. **Applied Surface Science**, v. 288, p. 666–672, jan. 2014.

LIU, L. et al. Interfacial characterization, control and modification of carbon fiber reinforced polymer composites. **Composites Science and Technology**, set. 2015.

LIU, Y. et al. Chemical recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites in subcritical water: Synergistic effect of phenol and KOH on the decomposition efficiency. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 3, p. 214–220, 2012.

LÓPEZ, F. A. et al. Recovery of carbon fibres by the thermolysis and gasification of waste prepreg. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 675–683, 2013.

LV, M. et al. Friction and wear behaviors of carbon and aramid fibers reinforced polyimide composites in simulated space environment. **Tribology International**, v. 92, p. 246–254, dez. 2015.

MANO, E. B. **Polímeros Como Materiais de Engenharia**. São Paulo: Edgar Blücher Ltda, 1996.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Identificação de Plásticos, Borrachas e Fibras**. São Paulo: Edgar Blücher Ltda, 2000.

MARINUCCI, G. **Materiais Compósitos Poliméricos - Fundamentos e Tecnologia**. São Paulo: [s.n.].

MARSH, G. Carbon recycling: a soluble problem. **Reinforced Plastics**, v. 53, n. 4, p. 22–27, maio 2009.

- MARSH, G. Carbon composite car body panels gain traction with Gurit Automotive. **Reinforced Plastics**, v. 55, n. 5, p. 24–27, set. 2011.
- MARSH, G. Greater role for composites in wind energy. **Reinforced Plastics**, v. 58, n. 1, p. 20–24, jan. 2014.
- MATHIJSEN, D. The world on a composites diet: How more and more markets are trying to lose weight with reinforced plastics. **Reinforced Plastics**, v. 59, n. 1, p. 38–43, jan. 2015.
- MATIELLI RODRIGUES, G. G. et al. Recycling of carbon fibers inserted in composite of DGEBA epoxy matrix by thermal degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 109, p. 50–58, 2014.
- MAYR, G. et al. Active thermography as a quantitative method for non-destructive evaluation of porous carbon fiber reinforced polymers. **NDT and E International**, v. 44, n. 7, p. 537–543, 2011.
- MCCONNELL, V. P. Launching the carbon fibre recycling industry. **Reinforced Plastics**, v. 54, n. 2, p. 33–37, 2010.
- MEREDITH, J. et al. Recycled carbon fibre for high performance energy absorption. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 6, p. 688–695, 2012.
- MONTES-MORÁN, M. A.; YOUNG, R. J. Raman spectroscopy study of high-modulus carbon fibres: effect of plasma-treatment on the interfacial properties of single-fibre–epoxy composites. **Carbon**, v. 40, n. 6, p. 857–875, maio 2002.
- MORIN, C. et al. Near- and supercritical solvolysis of carbon fibre reinforced polymers (CFRPs) for recycling carbon fibers as a valuable resource: State of the art. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 66, p. 232–240, 2012.
- MURAKAMI, F. et al. How the Brazilian government can use public policies to induce recycling and still save money? **Journal of Cleaner Production**, v. 96, p. 94–101, jun. 2015.
- NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Recycling of carbon fibre reinforced polymeric waste for the production of activated carbon fibres. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 67–75, 2011.
- NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Edgar Blücher Ltda, 2006.
- NILAKANTAN, G.; NUTT, S. Reuse and upcycling of aerospace prepreg scrap and waste. **Reinforced Plastics**, v. 59, n. 1, p. 44–51, jan. 2015.
- OKAJIMA, I. et al. Chemical recycling of carbon fiber reinforced plastic using supercritical methanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 91, p. 68–76, jul. 2014.

- OLIVEUX, G. et al. Recycling of glass fibre reinforced composites using subcritical hydrolysis: Reaction mechanisms and kinetics, influence of the chemical structure of the resin. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 3, p. 785–800, mar. 2013.
- OLIVEUX, G.; DANDY, L. O.; LEEKE, G. A. Current Status of Recycling of Fibre Reinforced Polymers: review of technologies, reuse and resulting properties. **Progress in Materials Science**, v. 72, p. 61–99, mar. 2015.
- OSBORNE, T. An introduction to resin infusion. **Reinforced Plastics**, v. 58, n. 1, p. 25–29, jan. 2014.
- PALMER, J. et al. Successful closed-loop recycling of thermoset composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 4, p. 490–498, 2009.
- PARK, S.-J.; JIN, F.-L. Thermal stabilities and dynamic mechanical properties of sulfone-containing epoxy resin cured with anhydride. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 3, p. 515–520, dez. 2004.
- PICKERING, S. New research into carbon fibre recycling. **Additives for Polymers**, v. 2009, n. April, p. 10, 2009.
- PICKERING, S. J. Recycling technologies for thermoset composite materials-current status. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, p. 1206–1215, 2006.
- PIMENTA, S.; PINHO, S. T. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook. **Waste Management**, v. 31, n. 2, p. 378–392, 2011.
- PIMENTA, S.; PINHO, S. T. The effect of recycling on the mechanical response of carbon fibres and their composites. **Composite Structures**, v. 94, n. 12, p. 3669–3684, 2012.
- PIMENTA, S.; PINHO, S. T. **Chapter 19 - Recycling of Carbon Fibers**. [s.l.] Elsevier Inc., 2014.
- PIÑERO-HERNANZ, R. et al. Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, p. 454–461, 2008a.
- PIÑERO-HERNANZ, R. et al. Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 46, n. 1, p. 83–92, ago. 2008b.
- QIN, W. et al. Mechanical and electrical properties of carbon fiber composites with incorporation of graphene nanoplatelets at the fiber–matrix interphase. **Composites Part B: Engineering**, v. 69, p. 335–341, fev. 2015.

- QUANG DAO, D. et al. Determination of characteristic parameters for the thermal decomposition of epoxy resin/carbon fibre composites in cone calorimeter. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 19, p. 8167–8178, jun. 2013.
- RASHKOVAN, I. A.; KORABEL'NIKOV, Y. G. The effect of fiber surface treatment on its strength and adhesion to the matrix. **Composites Science and Technology**, v. 57, n. 8, p. 1017–1022, jan. 1997.
- ROBERTS, T. Rapid growth forecast for carbon fibre market. **Reinforced Plastics**, v. 51, n. 2, p. 10–13, fev. 2007.
- ROBERTS, T. The Carbon Fibre Industry Worldwide. 2009.
- RYBICKA, J.; TIWARI, A.; LEEKE, G. A. Technology readiness level assessment of composites recycling technologies. **Journal of Cleaner Production**, set. 2015.
- SARAC, A. S. et al. Surface characterisation of electrografted random poly[carbazole-co-3-methylthiophene] copolymers on carbon fiber: XPS, AFM and Raman spectroscopy. **Applied Surface Science**, v. 222, n. 1-4, p. 148–165, 2004.
- SAVAGE, G. Formula 1 Composites Engineering. **Engineering Failure Analysis**, v. 17, n. 1, p. 92–115, jan. 2010.
- SAVAGE, G.; OXLEY, M. Repair of composite structures on Formula 1 race cars. **Engineering Failure Analysis**, v. 17, n. 1, p. 70–82, jan. 2010.
- SEPTEMBER, W. Recycling solutions for cured and un-cured carbon fibre composites . n. September, 2007.
- SEVERINI, F. et al. Chemical modification of carbon fiber surfaces. **Carbon**, v. 40, n. 5, p. 735–741, abr. 2002.
- SGL GROUP. **BMW Group and SGL Group to triple carbon fibre production at Moses Lake Reinforced Plastics**, jul. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0034361714701572>>. Acesso em: 26 out. 2015
- SHA, J. J. et al. Influence of thermal treatment on thermo-mechanical stability and surface composition of carbon fiber. **Applied Surface Science**, v. 274, p. 89–94, 2013.
- SHARMA, M. et al. Carbon fiber surfaces and composite interphases. **Composites Science and Technology**, v. 102, p. 35–50, 2014.
- SONG, Y. S.; YOUN, J. R.; GUTOWSKI, T. G. Life cycle energy analysis of fiber-reinforced composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 8, p. 1257–1265, ago. 2009.
- STEINBERGER, R. et al. Infrared thermographic techniques for non-destructive damage characterization of carbon fibre reinforced polymers during tensile fatigue testing. **International Journal of Fatigue**, v. 28, p. 1340–1347, 2006.

SUN, H. et al. Recycling of carbon fibers from carbon fiber reinforced polymer using electrochemical method. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 78, p. 10–17, nov. 2015.

TEXIGLASS. **Ficha Técnica de Tecido de Fibra de Carbono** São Paulo Texiglass, , 2005.

TIWARI, S.; BIJWE, J. Surface Treatment of Carbon Fibers - A Review. **Procedia Technology**, v. 14, p. 505–512, 2014.

TOHO TENAX. <http://www.tohotenaxamerica.com>, 2015. Disponível em: <<http://www.tohotenaxamerica.com/>>

TORAY. **Toray increases CFRP part production capacity** Reinforced Plastics, jul. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0034361714701602>>. Acesso em: 26 out. 2015

TORRES, A. et al. Recycling by pyrolysis of thermoset composites: characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained. **Fuel**, v. 79, p. 897–902, 2000.

TURNER, T. A.; PICKERING, S. J.; WARRIOR, N. A. Development of recycled carbon fibre moulding compounds – Preparation of waste composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 42, n. 3, p. 517–525, abr. 2011.

UNTERWEGER, C. et al. Characterization of carbon fiber surfaces and their impact on the mechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v. 108, p. 41–47, 2015.

VAUTARD, F. et al. Influence of an oxidation of the carbon fiber surface on the adhesion strength in carbon fiber-acrylate composites cured by electron beam. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 34, p. 93–106, abr. 2012a.

VAUTARD, F. et al. Influence of the carbon fiber surface microstructure on the surface chemistry generated by a thermo-chemical surface treatment. **Applied Surface Science**, v. 261, p. 473–480, nov. 2012b.

VAUTARD, F. et al. Influence of surface defects on the tensile strength of carbon fibers. **Applied Surface Science**, v. 322, p. 185–193, dez. 2014.

VAUTARD, F.; GRAPPE, H.; OZCAN, S. Stability of carbon fiber surface functionality at elevated temperatures and its influence on interfacial adhesion. **Applied Surface Science**, v. 268, p. 61–72, mar. 2013.

VAUTARD, F.; OZCAN, S.; MEYER, H. Properties of thermo-chemically surface treated carbon fibers and of their epoxy and vinyl ester composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 7, p. 1120–1133, jul. 2012.

WITIK, R. A. et al. Carbon fibre reinforced composite waste: An environmental assessment of recycling, energy recovery and landfilling. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 49, p. 89–99, 2013.

WONG, K. H.; PICKERING, S. J.; RUDD, C. D. Recycled carbon fibre reinforced polymer composite for electromagnetic interference shielding. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 6, p. 693–702, 2010.

WOOD, K. **Carbon fiber reclamation : Going commercial** Composite World, , 2015.

WU, G. et al. Interfacially reinforced methylphenylsilicone resin composites by chemically grafting multiwall carbon nanotubes onto carbon fibers. **Composites Part B: Engineering**, v. 82, p. 50–58, dez. 2015.

XIA, L. et al. Enhanced oxidation resistance of carbon fiber reinforced lithium aluminosilicate composites by boron doping. **Corrosion Science**, jul. 2015.

XU, P.; LI, J.; DING, J. Chemical recycling of carbon fibre/epoxy composites in a mixed solution of peroxide hydrogen and N,N-dimethylformamide. **Composites Science and Technology**, v. 82, p. 54–59, jun. 2013.

YANG, J. et al. Recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites under various oxygen concentrations in nitrogen–oxygen atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 253–261, jan. 2015.

YANG, Y. et al. Recycling of composite materials. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 51, p. 53–68, 2012.

YILDIRIR, E. et al. Evaluating the mechanical properties of reinforced LDPE composites made with carbon fibres recovered via solvothermal processing. **Composites Part B: Engineering**, v. 78, p. 393–400, set. 2015.

YILDIRIR, E.; ONWUDILI, J. A.; WILLIAMS, P. T. Recovery of carbon fibres and production of high quality fuel gas from the chemical recycling of carbon fibre reinforced plastic wastes. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 92, p. 107–114, 2014.

YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. **Introduction to Polymers**. third edit ed.[s.l.] CRC Press, 2011.

YUAN, H. et al. Effect of surface modification on carbon fiber and its reinforced phenolic matrix composite. **Applied Surface Science**, v. 259, p. 288–293, out. 2012.

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

ZHANG, H.; ZHANG, Z. Comparison of short carbon fibre surface treatments on epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 64, n. 13-14, p. 2031–2038, out. 2004.

ZHANG, H.; ZHANG, Z.; BREIDT, C. Comparison of short carbon fibre surface treatments on epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 64, n. 13-14, p. 2021–2029, out. 2004.

ZHANG, J. et al. Fabrication of woven carbon fibers reinforced Al–Mg (95–5wt%) matrix composites by an electromagnetic casting process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 226, p. 78–84, dez. 2015.

ZHOU, Y. et al. Improvement in mechanical properties of carbon fabric–epoxy composite using carbon nanofibers. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 198, n. 1-3, p. 445–453, mar. 2008.