

Reciclagem de fibras de carbono oriundas de compósitos estruturais de matriz epóxi por processo térmico de pirólise e aplicação como materiais de eletrodo em supercapacitores

Recycling of carbon fibers from structural composites of epoxy matrix by thermal pyrolysis and application as electrode materials in supercapacitors

Valdinei Euzebio Rodrigues^{1,2}, Hugo Moreira da Silva Costa^{1,2},
Beatriz Carvalho da Silva Fonseca², Mauricio Ribeiro Baldan²,
Rita de Cassia Mendonça Sales¹, Jorge Tadao Matsushima^{1,2}.

¹ Faculdade de Tecnologia de São José dos Campos - Professor Jessen Vidal, FATEC, Avenida Cesare Mansueto Giulio Lattes, 1350, CEP: 12247-014, São José dos Campos, São Paulo, Brasil.

² Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE-SJC, Avenida dos Astronautas, 1758, CEP: 12227-010, São José dos Campos, São Paulo, Brasil.

e-mail: valdinei.rodrigues@fatec.sp.gov.br, hugomoreiracosta@hotmail.com, beatriz_alpinopolis@hotmail.com, mauricio.baldan@inpe.br, rita.sales@fatec.sp.gov.br, jorge.matsushima@fatec.sp.gov.br.

RESUMO

Compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono são materiais cada vez mais utilizados em diferentes segmentos industriais, em especial, os segmentos aeronáuticos e automobilísticos devido a sua elevada resistência mecânica e baixa massa específica. Desta forma, existe grande preocupação com o descarte e a reciclagem dos componentes que representam produtos de alto valor econômico agregado, principalmente fibras de carbono. O processo de pirólise tem sido um dos métodos de reciclagem de compósitos para recuperar as fibras de carbono a partir da degradação da matriz polimérica. No setor de energia, fibras de carbono são traduzidas como bons materiais de armazenamento de energia, por apresentar desejáveis características condutoras e capacitivas que potencializam sua aplicação como material de eletrodo em supercapacitores. Neste sentido, a proposta deste trabalho consiste em viabilizar o uso de fibras de carbono recicladas por pirólise de compósitos epóxi reforçado com fibras de carbono como material de eletrodo de supercapacitores e avaliar a influência dos tratamentos termoquímico e químico sobre suas propriedades capacitivas. Imagens FEG-MEV mostraram que as fibras de carbono foram praticamente limpas permanecendo um mínimo de carbono residual sobre a superfície. A área BET e as análises FTIR, Raman e de voltametria cíclica mostraram que os tratamentos termoquímico e químico realizados na FCP não contribuíram para melhorar a capacidade de armazenamento de cargas na interface eletrodo/eletrólito, pelo contrário, o tratamento químico levou a uma grande redução da capacidade da FCP no armazenamento de energia devido a incorporação de grupos OH e COOH. As curvas de carga/descarga evidenciam boa ciclabilidade e os valores de capacitância específica para a fibra de carbono reciclada de 34 Fg^{-1} , densidade de potência de $37,6 \text{ Wkg}^{-1}$ e densidade de energia de $4,7 \text{ Whkg}^{-1}$ encontram-se dentro da faixa para aplicações como eletrodos de supercapacitores.

Palavras-chave: Fibra de Carbono. Pirólise. Supercapacitores.

ABSTRACT

Carbon fiber reinforced polymeric composites are increasingly used materials in aeronautical and automotive industries, due to their excellent mechanical, chemical and electrical properties and low specific mass. In this way, there is a great concern regarding the components discard and recycling of the composites, which are considered as high economic value products to be wasted, mainly carbon fiber. The pyrolysis process has

been one of the methods of recycling composites to recover carbon fibers from the degradation of the polymer matrix. In energy sector, carbon fibers are known as good energy storage materials due to adequate conducting and capacitive properties as supercapacitor electrodes. In this sense, the purpose of this work is to enable the use of recovered carbon fibers from pyrolysis of carbon fiber epoxy composites as electrode material for supercapacitors and to evaluate the influence of thermochemical and chemical treatments on their capacitive properties. FEG-MEV images showed that the carbon fibers were practically clean with a minimum of residual carbon remaining on the surface. The BET area and FTIR, Raman and cyclic voltammetry analyzes showed that thermochemical and chemical treatments carried out at the FCP did not contribute to improving the charge storage capacity at the electrode/ electrolyte interface. On the contrary, the chemical treatment led to a great reduction on energy storage capacity due to the incorporation of OH and COOH groups. The charge/discharge curves show good cycling and the specific capacitance values for the recycled carbon fiber of 34 Fg^{-1} , power density of $37,6 \text{ Wkg}^{-1}$ and energy density of $4,7 \text{ Whkg}^{-1}$ are within range for applications such as supercapacitor electrodes.

Keywords: Carbon Fiber. Pyrolysis. Supercapacitors.

1. INTRODUÇÃO

Diferentes segmentos da indústria, em particular, o da aeronáutica e o do automobilístico tem cada vez mais usado compósitos epóxi reforçados com fibra de carbono (CERFC) como materiais de desempenho estrutural devido as suas excelentes propriedades destacadas pela durabilidade, baixa densidade e elevada resistência mecânica e química [1-4].

Com o uso crescente de CERFC, a demanda mundial por fibra de carbono tem aumentado, consideravelmente. A estimativa para 2020, é que a quantidade usada pelas indústrias ultrapasse a 112.000 toneladas, uma quantidade superior a aquela utilizada em 2017, cerca de 82.400 toneladas. [5]. Esta demanda já pode ser verificada na construção de algumas aeronaves, por exemplo, Airbus 350 XWB, que já aplica em sua estrutura primária 53% de CERFC nas instalações em asas e na fuselagem da aeronave [6].

Embora seja um material duradouro, a vida útil do CERFC é finita. É a partir deste momento que surgem os problemas quando grandes quantidades começam a ser substituídas e os materiais descartados necessitam de um destino adequado. Estes problemas também têm sido intensificados com o resíduo gerado em processos produtivos, incluindo pré-impregnados fora do prazo de validade de uso, manuseio e utilização inadequadas das matérias-primas e materiais de teste [4].

Atualmente, os descartes de materiais compósitos têm sido encaminhados para aterros sanitários e/ou incinerados. No entanto, a disposição em aterros sanitários está tornando-se proibitiva em razão da legislação ambiental cada vez mais rigorosa, além do custo elevado, o que tem pressionado as entidades públicas e privadas a buscarem novas tecnologias de reaproveitamento e de reciclagem de compósitos estruturais, visando uma destinação mais nobre para os materiais que os constituem [7].

No Brasil, faltam dados concretos sobre a destinação atual de compósitos estruturais, porém, a maior parte destes materiais são destinados em aterros industriais e/ou sanitários ou incinerados quando permitido [8]. Já existem algumas iniciativas para a implementação da logística reversa, porém, estas iniciativas estão condicionadas a acordos e parcerias entre empresas e envolvem apenas alguns compósitos, particularmente, aqueles reforçados com fibra de vidro [8].

Para CERFC, a reciclagem tem sido realizada por diferentes métodos, buscando-se por processos de baixo custo, rápidos e cada vez mais eficientes, para reciclar a grande quantidade de descartes gerada [1-4]. A pirólise é um processo térmico que tem sido empregado para este propósito, com o aproveitamento mais sublime dos componentes, seja pela recuperação das fibras de carbono que se trata de um material de grande valor econômico atrelado, como também pela produção de óleos e gases a partir da degradação da resina epóxi que é um material infusível não permitindo a remoldagem [1-4].

Em relação as fibras de carbono recuperadas por pirólise, estudos evidenciam um comprometimento de suas propriedades mecânicas que inviabiliza sua reutilização como material primário em processamento de compósitos de desempenho estrutural [2, 3]. Contudo, a maioria de suas características podem ser preservadas a partir de um melhor controle do processo de pirólise, viabilizando sua aplicação em outras frentes tecnológicas [9].

Materiais de carbono, em especial, fibras de carbono têm sido empregadas em sistemas de armazenamento de energia, devido as suas propriedades interessantes destacadas pelas suas características elétricas, por serem flexíveis, resistentes a corrosão, estáveis em altas temperaturas, por apresentarem baixa massa específica e por apresentarem área de superfície exposta que potencializa sua capacidade de armazenamento de

cargas para aplicações como material de eletrodo em supercapacitores [10, 11].

Nos dias de hoje, com o elevado nível de industrialização e de desenvolvimento tecnológico, há uma grande preocupação com as questões ambientais e com a escassez de recursos energéticos disponíveis e finitos [12, 13]. A economia desses recursos é necessária e o gerenciamento de energia, seja na conversão e armazenamento, é de suma importância para esse cenário. Neste contexto, os supercapacitores são dispositivos que têm desempenhado um papel de relevância no cenário científico, sendo uma alternativa de caráter promissor, baseado em sua alta densidade de potência, seu tempo de carregamento curto, sua segurança e sua vida útil mais longa [10, 11, 14].

Alguns poucos relatos evidenciam o uso de fibra de carbono reciclada em sistemas de armazenamento de energia [15-17]. ZHOU *et al.* [15] propuseram a construção de um supercapacitor flexível a partir de fibras de carbono reciclada. A introdução de grupos oxigenados com a modificação das fibras de carbono reciclada determinou um potencial trabalho de 2,4 V em um eletrólito aquoso contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, além de expandir a janela de potencial negativa para -1,4 V (*vs.* potencial do eletrodo de calomelano). Os testes de carga e descarga mostraram uma retenção de capacitância de 90% e 93,6% após 10.000 ciclos.

WANG, *et al.* [16] obtiveram a viabilização dos compósitos feitos com fibras de carbono recicladas/grafeno/MnO₂ como eletrodos flexíveis em supercapacitores, alcançando excelente capacitância específica ($475,1 \text{ Fg}^{-1}$) e estabilidade cíclica após 5.000 ciclos de carga e descarga em 1 Ag^{-1} .

ZHAO, *et al.* [17] também utilizaram fibras de carbono recicladas como suporte para o ancoramento de esferas de MoS₂ e alcançaram um valor de capacitância específica de 225 Fg^{-1} em $0,5 \text{ Ag}^{-1}$, demonstrando a ser um candidato como suporte condutivo promissor para eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia.

Baseado nas considerações feitas, este trabalho envolve o estudo de viabilidade de aplicação de fibras de carbono recicladas a partir do processo de pirólise do CERFC (FCP) como eletrodo de supercapacitores e da influência dos tratamentos termoquímico e químico realizados na FCP, visando promover o aumento da área superficial e criar de funcionalidades de superfície, respectivamente. Ambas as características superficiais apresentam influência direta sobre os efeitos capacitivos e pseudocapacitivos determinantes para aumentar a densidade de potência e de energia [10, 11].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Recuperação do tecido de fibra de carbono por processo de pirólise

Descartes de pré-impregnados de fibra de carbono/epóxi foram submetidos ao processo de pirólise, o qual foi realizado em um forno tubular da marca EDG Equipamentos, modelo EDG10P-S a temperatura de $500^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ e uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ por 4 h em atmosfera de argônio. Após o processo, o tecido de fibra de carbono pirolisada (FCP) foi limpo em acetona por 1 h em banho de ultrassom.

2.2. Tratamentos oxidativos no tecido de fibra de carbono pirolisada

A partir deste tecido de FCP, foram realizados dois tratamentos: termoquímico e químico. Os tratamentos foram realizados a fim de modificar a morfologia e a química de superfície da FCP. O tratamento termoquímico foi feito em um forno tubular da marca EDG Equipamentos, modelo EDG10P-S, numa atmosfera de argônio com rampa de aquecimento de 5°C min^{-1} até atingir o patamar de 600°C por 30 min seguido de um resfriamento até alcançar a temperatura ambiente. O tratamento químico da FCP foi feito em ácido nítrico 65 % marca Neon em ebulição por 1 h seguida de uma lavagem exaustiva com água deionizada e seca em estufa à vácuo a 100°C por 24 h. Após os tratamentos realizados, o tecido de FCP foi mergulhada em acetona e mantida em banho ultrassom por 1 h para finalização do preparo da amostra.

A amostra de FCP termoquimicamente tratada foi designada como FCP-TQ e aquela tratada quimicamente como FCP-Q.

2.3. Caracterização física e eletroquímica

O aspecto morfológico das amostras FCP, FCP-TQ e FCP-Q foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-MEV) utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA3 TESCAN, auxiliado pelo software VegaTCx64.

A área de superfície foi determinada usando o método de cálculo Brunauer, Emmet e Teeler (BET). As amostras FCP, FCP-TQ e FCP-Q foram previamente degaseificada por 24 h a 200°C e caracterizada por

um equipamento automático ASAP 2020 PLUS usando gás nitrogênio (N₂) a 77 K.

Informações qualitativas sobre as funcionalidades químicas de superfície foram obtidas por análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) usando a técnica de refletância total. Os espectros de FTIR foram registrados em uma faixa de 4.000 a 400 cm⁻¹ utilizando um espectrômetro Spectrum OnePerkinElmer com aquisição de 16 varreduras/min e resolução de 4 cm⁻¹.

A caracterização estrutural foi realizada por Espectroscopia de Espalhamento Raman utilizando um laser ($\lambda = 514,6 \text{ cm}^{-1}$). Os espectros Raman foram registrados por um instrumento de alta resolução da marca HoribaScientific e modelo LabRAM HR Evolution.

A caracterização eletroquímica foi feita pela técnica de voltametria cíclica para analisar os processos de interface eletrodo/eletrólito. As medidas eletroquímicas foram feitas usando um potenciostato AUTOLAB, modelo AUT84095 e tipo PGSTAT302N acoplada a uma célula de 3 eletrodos. FCP, FCP-TQ e FCP-Q foram utilizadas como eletrodos de trabalho. Um eletrodo Ag/AgCl saturado em KCl foi utilizado como referência e duas placas de platina serviram como contra-eletródo. As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma solução aquosa contendo 2,0 mol L⁻¹ H₂SO₄ em diferentes velocidades de varreduras.

2.4. Análise do processo de carga/descarga

O processo de carga/descarga foi analisado por cronopotenciometria em diferentes valores de corrente numa faixa de potencial entre 0,0 e 1,0 V e foi usada a mesma solução eletrolítica, equipamento e configuração de célula empregada para as medidas de voltametria cíclica. As curvas de carga e descarga forneceram dados utilizados para o cálculo da capacitância específica (C_{esp}), da eficiência coulômbica (α), da energia específica (W) e da potência específica (P) de acordo com as Eqs. 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

$$C_{esp} = \frac{i\Delta t}{\Delta V m} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{t_D}{t_C} 100\% \quad (2)$$

$$W = \frac{1}{2} C_{esp} (E_D)^2 \quad (3)$$

$$P = \frac{W}{t_D} \quad (4)$$

onde i é a corrente aplicada (A), Δt é a variação do tempo (s), ΔV é a variação de potencial, m é a massa dos eletrodos, t_D é o tempo de descarga, t_C é o tempo de carga e E_D é o potencial de descarga.

3. RESULTADOS

A Figura 1 apresenta as imagens FEG-MEV da FCP, FCP-TQ e FCP-Q. Como mostrado na Figura 1(A), os filamentos da fibra de carbono foram praticamente limpos com as condições de pirólise empregadas na reciclagem do CERFC, permanecendo somente quantidades traços de carbono residual resultantes da degradação da resina epóxi. Com o tratamento termoquímico realizado, à princípio, verifica-se que não houve qualquer alteração no aspecto morfológico bem como no diâmetro dos filamentos da FCP, conforme pode ser visualizado nas Figuras 1(B). Entretanto, com o tratamento químico, a FCP teve uma alteração morfológica mais acentuada com a formação de sulcos mais profundos no sentido longitudinal dos filamentos, porém sem a redução aparente do diâmetro do filamento, conforme pode ser visualizado na Figura 1(C).

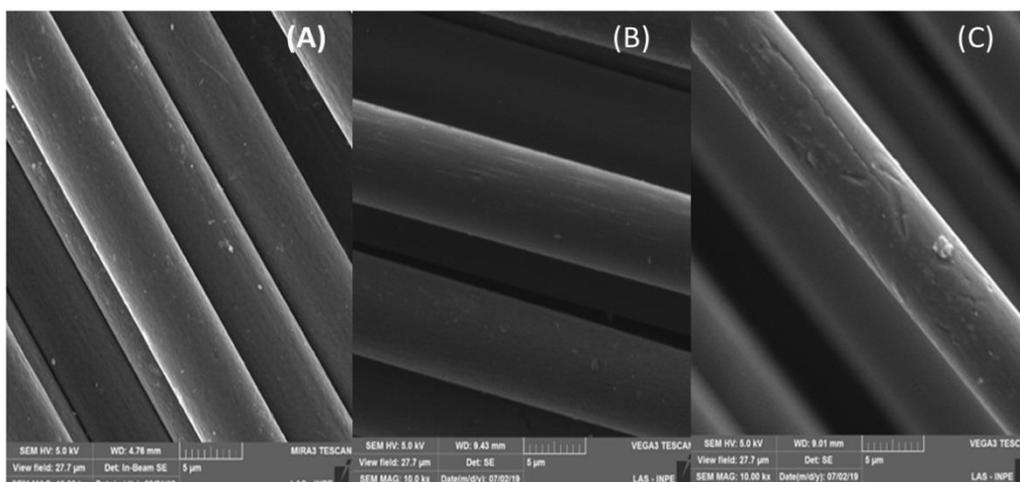


Figura 1: Imagens FEG-MEV (A) FCP, (B) FCP-TQ e (C) FCP-Q. Ampliação de 10.000 x.

Informações sobre a condição superficial da FCP, FCP-TQ e FCP-Q foram obtidas a partir da determinação da área de superfície através do método de cálculo BET em atmosfera de N₂ a 77K e pelas análises de FTIR para obter informações qualitativas sobre os grupos funcionais de superfície.

A Tabela 1 traz os valores de área BET determinadas para as amostras FCP, FCP-TQ e FCP-Q. Comparando estes valores, verifica-se uma grande diminuição da área de superfície para a FCP-Q, porém, o valor correspondente a área de superfície da FCP-TQ (36 m² g⁻¹) é muito próxima do da FCP (32 m² g⁻¹), evidenciando uma mínima influência do tratamento realizado. Isso também pode ser conferido a partir das imagens FEG-MEV, onde pode ser observado nenhuma alteração morfológica das FCP e FCP-TQ. Com relação a FCP-Q a diminuição da área de superfície (2 m² g⁻¹) pode ser atribuída a uma possível dissolução química com o tratamento realizado. O valor de área superficial BET da FCP de 32 m² g⁻¹ também corresponde àquele determinado por NAILL *et al.* [18], ao recuperar as fibras de carbono a partir da reciclagem de um compósito de resina polibenzoxazina.

Tabela 1: Área de superfície BET das amostras de FCP, FCP-TQ e FCP-Q.

ÁREA DE SUPERFÍCIE BET / m ² g ⁻¹	
FCP	32
FCP-TQ	36
FCP-Q	2

Os possíveis grupos funcionais presentes na FCP e aqueles introduzidos com os tratamentos termo-químico e químico foram caracterizados por análise FTIR. A Figura 2 apresenta os espectros FTIR das FCP, FCP-TQ e FCP-Q. Nos espectros estão delimitadas apenas as regiões e os picos correspondentes aos modos vibracionais dos grupos funcionais mais relevantes que evidenciaram modificações superficiais com os tratamentos realizados. Comparando os espectros FTIR, observa-se que a FCP-TQ e FCP-Q apresentaram alterações de alguns modos vibracionais comparada com a FCP, destacando a atenuação do sinal observada na região de 3.630 a 2.984 cm⁻¹ resultante dos modos de estiramento dos grupos OH e de 1.720 a 1.540 cm⁻¹ atrelado as vibrações de estiramento de C=O de ésteres e ácidos carboxílicos para a FCP-TQ [19-24]. Por outro lado, um aumento do sinal no espectro correspondente a esses modos vibracionais foi observado para a FCP, cujo aumento se atribui à oxidação química devido a uma maior quantidade de grupos OH e C=O formados, com a incorporação de uma quantidade maior de grupos carboxílicos a superfície da FCP.

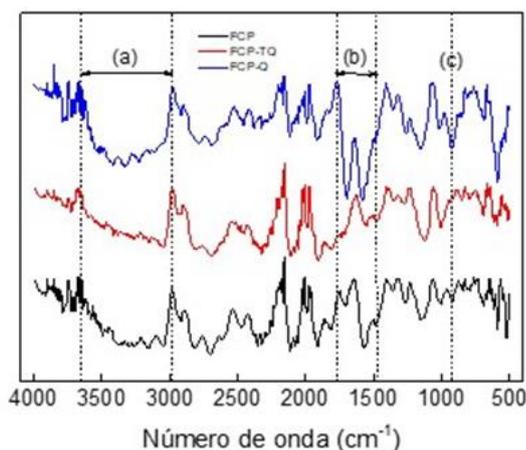


Figura 2: Espectros FTIR das FCP, FCP-TQ e FCP-Q.

A alteração estrutural da FCP com os tratamentos termoquímico e químico pode ser mais bem acompanhada por análise de Espectroscopia Raman, com a qual permite analisar os defeitos estruturais em materiais carbonosos, particularmente, em fibra de carbono.

A Figura 3 mostra os espectros Raman obtidos da FCP, FCP-TQ e FCP-Q. Os espectros foram deconvoluídos por funções gaussianas para a separação de efeitos Raman devido a sobreposição das bandas características de materiais carbonosos. Três bandas denominadas como D, D' e G foram definidas com a análise gráfica. As duas bandas de maior intensidade (D e G) definem o grau de organização estrutural de materiais carbonosos. A banda D centrada em 1.330-1.350 cm^{-1} é atribuída ao defeito e a desorganização estrutural de material carbonoso e a banda G localizada em 1.580-1.600 cm^{-1} está relacionada a estrutura ordenada gráfitica [25, 26]. Além disso, um ombro que se define na faixa do espectro em 1.500-1.550 cm^{-1} (banda D') está associado com as formas amorfas ou defeitos intersticiais [27,28].

Os valores da área (A) as bandas D, D' e G extraídos a partir da deconvolução dos espectros Raman e da razão da intensidade de pico das bandas D e G (I_D/I_G) e das bandas D' e G ($I_{D'}/I_G$) apresentados na Tabela 2, são indicadores que permitem obter maiores informações a respeito do grau de desorganização estrutural, cujos valores de I_D/I_G e $I_{D'}/I_G$ indicam a quantidade de cristalitos gráfiticos estruturalmente ordenados e a proporção de estruturas de carbono amorfo e de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície dos filamentos da fibra de carbono, respectivamente [29].

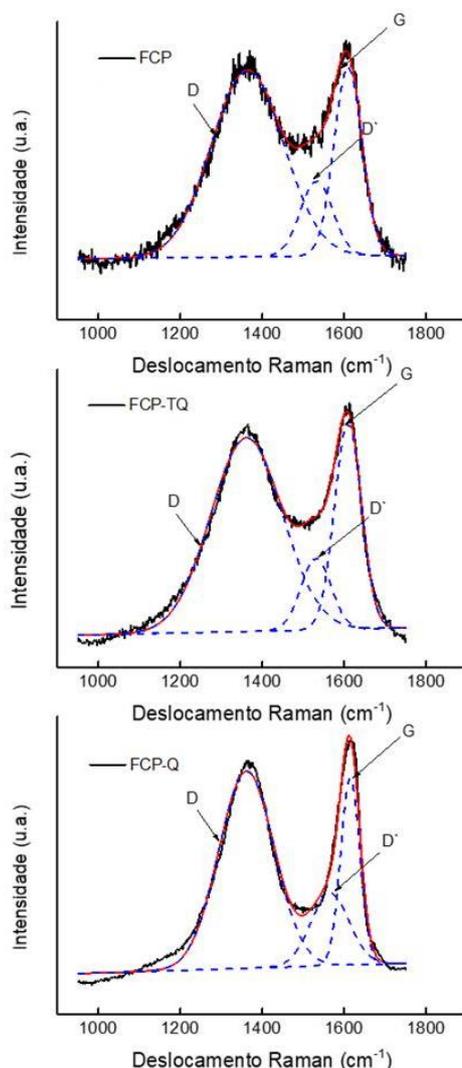


Figura 3: Espectros Raman das amostras FCP, FCP-TQ e FCP-Q.

Tabela 2: Valores da área das bandas D, D' e G extraídas a partir da deconvolução dos espectros Raman e da razão das intensidades de pico das bandas D e G (I_D/I_G) e das bandas D' e G ($I_{D'}/I_G$).

	ÁREA			I_D/I_G	$I_{D'}/I_G$
	D	D'	G		
FCP	63,6	11,5	24,8	0,98	0,39
FCP-TQ	64,2	10,0	25,6	0,93	0,34
FCP-Q	63,2	16,2	20,7	1,05	0,38

Os processos capacitivos e redox das FCP, FCP-TQ e FCP-Q foram caracterizadas por voltametria cíclica e estudadas utilizando uma solução eletrolítica em 2,0 mol L⁻¹ H₂SO₄ em diferentes velocidades de varredura. Os voltamogramas cíclicos registrados em uma faixa de potencial de trabalho de 0,0 V a 1,0 V a 10 mV s⁻¹ são mostrados na Figura 4.

Como pode ser visto na Figura 4, os voltamogramas cíclicos apresentaram um perfil quase retangular, indicando um bom dispositivo capacitivo. Para um capacitor ideal, este perfil voltamétrico tem o formato retangular, indicando que os processos de carregamento e descarregamento da dupla camada ocorrem com a mesma taxa, ou seja, a quantidade de espécies iônicas que se difundem e formam a dupla camada elétrica com a polarização eletródica, é a mesma que deixam a interface no processo de descarregamento. A perda da forma retangular dos perfis voltamétricos é uma consequência da combinação de fatores influenciados pelas características morfológicas, estruturais e elétricas dos materiais, atreladas as diferenças quanto as termina-

ções superficiais, a porosidade e a resistividade elétrica. Esta perda foi mais acentuada durante o descarregamento da dupla camada elétrica, devido a maior resistividade elétrica atrelada a saída dos íons e determinadas por energias de desorção elevadas, bem como, pela microestrutura dos poros e pelas terminações superficiais que dificultam o processo de descarregamento.

A área do perfil voltamétrico também se define como um importante parâmetro para se avaliar a performance capacitiva dos eletrodos, uma vez que este valor calculado quantifica a capacidade de armazenar e entregar energia. Essa área é determinada a partir do cálculo integral dos valores de corrente envolvidos e do tempo que ocorre o processo de carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica na varredura de potencial aplicado. Como pode ser visualizado nos perfis voltamétricos mostrados na Figura 4, a FCP-TQ apresentou maior área comparada às das FCP e FCP-Q, o que determinou uma melhor performance capacitiva para a FCP-TQ. Esses resultados evidenciam que o tratamento termoquímico realizado na FCP foi efetivo para o aumento de área superficial, bem como para a remoção de possível material permanente sobre os filamentos e desta maneira, aumentando-se efetivamente a área específica para o processo de carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica.

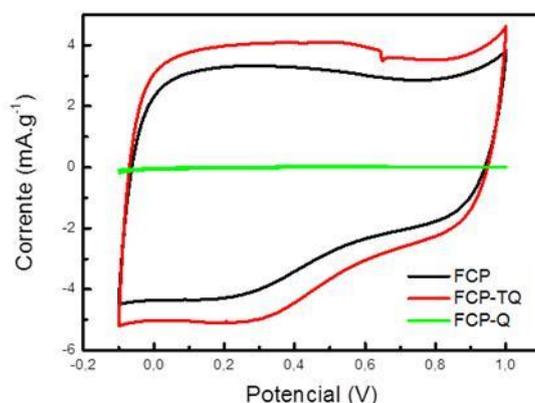


Figura 4: Volamogramas cíclicos da FCP, FCP-TQ e FCP-Q em $2,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a 5 mV s^{-1} .

Analisando-se as curvas galvanostáticas registradas para o 3º ciclo, as curvas de carga e descarga para as amostras FCP, FCP-TQ e FCP-Q, verifica-se que o processo de carregamento e descarregamento ocorre de forma quase linear para as FCP e FCP-TQ, estão apresentadas na Figura 5. A linearidade da curva de carga/descarga é resultado de processos que ocorre na interface eletrodo/eletrólito puramente capacitivos. Outra verificação é o tempo em que ocorre o processo, tempos maiores para uma determinada corrente envolvida significa maior capacidade de armazenamento e entrega de energia em uma determinada faixa de potencial, verificado para as FCP e FCP-TQ quando comparado às FCP-Q.

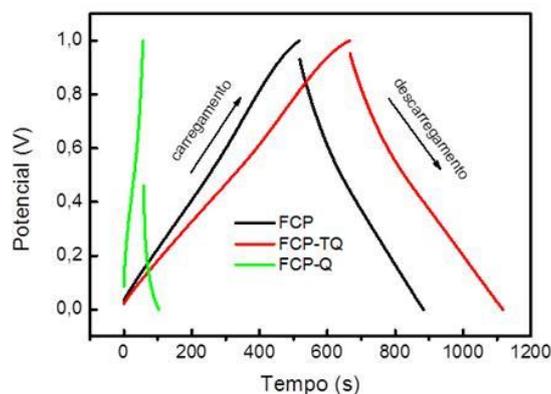


Figura 5: Curvas de carga e descarga obtidas em solução $2,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ estabelecidas em uma corrente de 1 mA .

A Tabela 3 traz os valores de capacidade específica (C_{esp}), densidade de potência (P) e de energia (W) para as FCP, FCP-TQ e FCP-Q. Com base nos valores de C_{esp} , verifica-se que as FCP-TQ apresentou a capa-

cidade específica mais elevada e já discutida a partir da análise morfológica, voltametria cíclica e curva carga/descarga.

Tabela 3: Valores de C_{esp} , P e W .

	$C_{esp} / F g^{-1}$	$P / W kg^{-1}$	$W / W h kg^{-1}$
FCP	34,0	37,6	4,70
FCP-TQ	28,0	37,4	3,80
FCP-Q	4,3	48,2	0,59
Supercapacitores convencionais	-	$\sim 10,0$ a 10^5	$\sim 0,06$ a 10^1

4. DISCUSSÃO

As condições empregadas para realizar a pirólise do CERFC foram bem estabelecidas de forma que foi possível recuperar as fibras de carbono sem observar alterações morfológicas significativas. Na imagem FEG-MEV ilustrada na Figura 1(A) pode ser visualizada fibras de carbono praticamente isentas de carbono residual que evidencia a eficiência do processo de pirólise. Sob condições semelhantes, FERNANDEZ *et al.* [29] também verificou esta eficiência ao recuperar fibras de carbono a partir da pirólise de pre-impregnados CERFC que, segundo eles, as fibras de carbono estiveram livres de resíduos apresentando uma superfície mais regular e lisa comparada as fibras de carbono virgens.

Em temperaturas abaixo de 400°C, FERNANDEZ *et al.* [30] afirmam que a remoção da resina epóxi não foi efetiva e em temperaturas de pirólise acima de 550°C ocorre a degradação das fibras de carbono recuperadas.

Conforme pode ser visto na Figura 1(B), a FCP não apresentou nenhuma alteração morfológica com o tratamento termoquímico a 600°C, o qual foi realizado tendo em vista a remoção do carbono residual remanescente. Este resultado confirma que não ocorreu qualquer indício de degradação dos filamentos nas condições de tratamento termoquímico empregadas. Um procedimento semelhante foi adotado por MAZZOCCHETTI *et al.* [31] para remover carbono pirolítico residual sobre fibras de carbono recuperadas por pirólise, porém eles verificaram uma oxidação superficial dos filamentos e a dificuldade de controle do processo.

A degradação dos filamentos da fibra de carbono foi somente observada para a FCP-Q (Figura 1(C)), com a formação de sulcos superficiais no sentido longitudinal dos filamentos, devido a uma provável dissolução química superficial com o tratamento química com HNO_3 e, conseqüentemente, a uma diminuição da área superficial específica. Esta influência também foi verificada por GRECO *et al.* [32] ao estudar a modificação superficial de feltros de carbono por tratamento químico com HNO_3 .

A área superficial específica foi determinada por medidas BET em atmosfera de N_2 a 77K. FCP e FCP-TQ apresentaram área de superfície BET de $32 m^2 g^{-1}$ e $36 m^2 g^{-1}$. Os valores são muito próximos e confirma uma influência pouco significativa do tratamento termoquímico realizado sobre a FCP. Por outro lado, houve uma grande redução da área de superfície da FCP-Q ($2 m^2 g^{-1}$), confirmando o efeito negativo do tratamento químico com HNO_3 com uma provável dissolução química dos poros e, conseqüentemente, a diminuição da área de superfície específica da FCP-Q. Esta diminuição de área BET para a FCP-Q e um valor próximo de área BET para a FCP-TQ comparada com a da FCP mostra que os tratamentos realizados pouco contribuem para o aumento da área de superfície que evidencia uma melhoria nas propriedades capacitivas da FCP.

A incorporação de funcionalidades superficiais com os tratamentos termoquímico e químico foi analisada por medidas de FTIR. Esta análise permitiu obter informações qualitativas sobre os grupos funcionais presentes na superfície. Como pode ser visto nos espectros FTIR apresentados na Figura 2, as regiões (a) $3.600 cm^{-1}$ a $2.100 cm^{-1}$, (b) $1.720 cm^{-1}$ e o pico na região (c) são atribuídos aos modos vibracionais correspondentes as deformações dos grupos OH e C=O de CO-OH [19-24].

MCNALLY, *et al.* [24] atribuem esses modos vibracionais as funcionalidades resultantes da degradação da resina epóxi durante o processo de pirólise para a recuperação das fibras de carbono, o que justifica a incorporação de grupos hidroxílicos e carboxílicos na FCP analisada. Uma atenuação do sinal referente as regiões (a) e (b) no espectro registrado para a FCP-TQ destacam parte removida das funcionalidades OH e C=O. Por outro lado, conforme pode visto no espectro da FCP-Q, houve um aumento da intensidade do sinal com o tratamento químico oxidativo na FCP. Baseado nesses resultados, fica evidente que há uma relação direta entre esses grupos funcionais resultantes com a área BET.

A partir dos valores de área das bandas D, D'e G analisados nos espectros Raman (Figura 3), pode-se afirmar que a amostra FCP-Q, perdeu sua cristalinidade associada a estrutura grafítica com a introdução de de-

feitos ou regiões amorfas, devido a maior área das bandas correspondentes. Esse resultado também pode ser confirmado pelos valores de I_D/I_G e I_D/I_G , cujos valores obtidos para a FCP-Q foram superiores com relação aqueles obtidos para a FCP e FCP-TQ. Além disso, os valores mais altos de I_D/I_G e I_D/I_G obtidos para a FCP-Q indicam que o tratamento químico provocou a dissolução química de poros da FCP justificando uma maior quantidade de defeitos que favoreceu a formação dos grupos hidroxílicos e carboxílicos caracterizados por FTIR.

Para material de eletrodo, o aumento da área superficial é crucial para o aumento da capacitância específica seja por carregamento da dupla camada elétrica ou por processos redox superficiais rápidos [10,11,14]. Este aumento da capacitância pode ser verificado pelos voltamogramas cíclicos mostrados na Figura 4, porém, o desvio da forma retangular do voltamograma evidencia a influência da porosidade superficial no processo de descarregamento da dupla camada elétrica devido à resistividade elétrica, independente da amostra analisada.

O comportamento voltamétrico visto na Figura 4 confirma que a resistividade elétrica é uma característica intrínseca das fibras de carbono recuperadas e determinada pela sua estrutura condutora e porosa atrelada.

O tratamento químico realizado na FCP foi importante para analisar a influência de grupos funcionais presentes sobre as propriedades pseudocapacitivas das fibras de carbono recuperadas. Com o tratamento realizado, não houve alteração morfológica da amostra FCP-Q, conforme mostra a imagem FEG-MEV ilustrada na Figura 1(C). Entretanto, por análise FTIR, conforme pode ser visto na Figura 2, é possível inferir modificações superficiais com a oxidação química através da formação de grupos funcionais oxigenados na superfície da amostra FCP-Q e baseados pela intensidade de defeitos estruturais mensurados por análise Raman a partir dos valores de I_D/I_G e I_D/I_G apresentados na Tabela 2.

Segundo ZHAN *et al.* [33], tratamentos químicos oxidativos resultam em modificações superficiais com grupos ativos, tais como $-O-C-$, $-C=O$, $-O-C=O$ que alteram de forma significativa a energia de superfície total e, conseqüentemente, a possível interação com o eletrólito. Dentre os grupos citados, salienta-se o efeito prejudicial do grupo $-O-C=O$ na diminuição do caráter condutor elétrico em materiais carbonosos devido a sua região altamente polarizada e, também a diminuição da capacidade de atração iônica na interface eletrodo/eletrólito [34,35]. Esta característica predominante da FCP-Q pode ser conferida em seu perfil voltamétrico mostrado na Figura 4, onde se verifica uma grande diminuição da corrente de carregamento/descarregamento da dupla camada comparada as amostras FCP e FCP-TQ.

5. CONCLUSÕES

Conclui-se que fibras de carbono recuperadas a partir do processo de pirólise de descartes de CERFC apresentaram potencial como eletrodos em supercapacitores. Os tratamentos termoquímico e químico realizados na FCP não contribuíram para melhorar a capacidade de armazenamento de cargas na interface eletrodo/eletrólito, pelo contrário, o tratamento químico levou a uma grande redução da capacidade da FCP no armazenamento. Isso provou que a FCP pode ser utilizada como material de eletrodo em supercapacitores sem a necessidade de passar por tratamentos posteriores.

Os principais valores que potencializam sua aplicação, tais como, capacitância específica, densidade de energia e de potência estão dentro da faixa apresentada por supercapacitores convencionais. Tais valores dependeram da eficiência na remoção da resina epóxi no processo de recuperação das fibras de carbono por pirólise, cujos tratamentos realizados mostraram o efeito da condição de superfície, com as formações de grupos funcionais que alteraram a energia de superfície e, conseqüentemente, o comportamento condutor e capacitivo das fibras de carbono recuperadas.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao projeto PIBIC juntamente com Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), os quais permitiram o desenvolvimento do projeto, este com a estrutura física, laboratórios e equipamentos, já aquele com fornecimento da bolsa de iniciação científica a qual custeia o projeto (#5498/2016_CPS e 143500/2019-8). Agradecemos ao Laboratório de Materiais do Laboratório de Plasmas e Processos do ITA (LABMAT/LPP/ITA) pela realização das análises FTIR.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] ZHANG, J., CHEVALI, V.S., WANG, H., WANG, C.H. "Current status of carbon fibre and carbon fibre composites recycling", *Composites Part B: Engineering*, v. 193, 108053, Jul. 2020.
- [2] KUMAR, S., KRISHNAN, S. "Recycling of carbon fiber with epoxy composites by chemical recycling for future perspective: a review", *Chemical Papers*, v. 74, pp. 3785-3807, May. 2020.

- [3] GOPALRAJ, S.K., KARKI, T. “A review on the recycling of waste carbon fibre/glass fibre-reinforced composites: fibre recovery, properties and life-cycle analysis”, *SN Applied Sciences*, v. 2, n. 433, Feb. 2020. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2195-4>.
- [4] WU, T., ZHANG, W., JIN, X., LIANG, X., SUI, G., YANG, X. “Efficient reclamation of carbon fibers from epoxy composite waste through catalytic pyrolysis in molten ZnCl₂”, *RSC Advances*, v. 9, pp. 377-388, Dec. 2019.
- [5] ZHU, J.H., CHEN, P.Y., SU, M.N. *et al.* “Recycling of carbon fibre reinforced plastics by electrically driven heterogeneous catalytic degradation of epoxy resin”, *Green Chem.*, v. 21, pp. 1635-1647, Feb. 2019.
- [6] TAVARES, S.M.O., de CASTRO, P.M.S.T., “Materials, In: Damage Tolerance of Metallic Aircraft Structures. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology, Springer, Cham, pp. 29-42, 2018.
- [7] HALLIWELL, S. *End of Life Options of Composite Waste: Recycle, Reuse or Dispose?* National Composites Network, TWI Ltda, 2006.
- [8] KERSTING, D.F., WIEBECK, H., ESPER, F.J., “Estudo sobre o tratamento de resíduos de compósitos estruturais produzidos com fibra de vidro e fibra de carbono – Uma revisão”, In: *Anais do 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, pp. 4243-4250, Natal, RN, Nov. 2016.
- [9] PICKERING, S.J. “Recycling technologies for thermoset composites materials – current status”, *Composites Part A*, vol. 37, pp. 1206-1215, 2006.
- [10] PANDOLFO, A.G., HOLLENKAMP, A.F. “Carbon properties and their role in supercapacitors”, *Journal of Power Sources*, v. 157, n. 1, pp. 11-27, Jun. 2006.
- [11] JAVAID, A. “Activated Carbon Fiber and Textiles”, In: *Woodhead Publishing Series in Textiles*, Woodhead Publishing, pp. 281-303, 2017.
- [12] LUKATSKAYA, M.R., DUNN, B., GOGOTSI, Y. “Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage”, *Nature communications*, v. 7, n. 12647, pp. 1-13, Sep. 2016.
- [13] ZHANG, X., HOU, L., CIESIELSKI, A. SAMORI, P. “2D Materials beyond graphene for high performance energy storage applications”, *Advanced Energy Materials*, v. 6, n. 1600671, pp. 1-21, Jul. 2016.
- [14] MIAO, L., SONG, Z., ZHU, D., LI, L. GAN, L. LIU, M., “Recent advances in carbon-based supercapacitors”, *Materials Advanced*, v. 1, pp. 945-966, Jul. 2020.
- [15] ZHOU, Y., ZHU, Z., ZHAO, C., ZHANG, K., WANG, B., ZHAO, C., CHEN, G., “Reclaimed Carbon Fiber-Based 2.4 V Aqueous Symmetric Supercapacitors”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, v. 7, pp. 5095-5102, 2019.
- [16] WANG, X., WEI, W.H., DU, W., *et al.* “Recycled carbon fiber-supported polyaniline/manganese dioxide prepared via one-step electrodeposition for flexible supercapacitor integrated electrodes”, *Polymers*, v. 10, n. 1152, pp. 1-11, Oct. 2018.
- [17] ZHAO, C., ZHOU, Y., GE, Z., ZHAO, C., “Facile construction of MoS₂/RCF electrode for high performance supercapacitor”, *Carbon*, v. 127, pp. 699-706, Nov. 2017.
- [18] 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, pp. 67-75, 2011.
- [19] BINIAK, S., SZYMA, G., SIEDLEWSKI, J., SWITKOWSKI, A., “The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups”, *Carbon*, v. 35, n. 12, pp. 1799-1810, Apr. 1997.
- [20] SEREDYCHA, M., HULICOVA-JURCAKOVA, LUB, G.Q., BANDOSZA, T., “Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance” *Carbon*, v. 46, n. 11, pp. 1475-1488, Sep. 2008.
- [21] LEE, J.H., AHN, H.J., CHO, D. *et al.*, “Effect of surface modification of carbon felts on capacitive deionization for desalination”, *Carbon Letters*, v.16, n. 2, pp. 93-100, Jan. 2015.
- [22] LIMA, D.R., HOSSEINI-BANDAGHARAEIB, A., THUES, P.S. *et al.*, “Efficient acetaminophen removal from water and hospital effluents treatment by activated carbons derived from Brazil nutshells”, *Colloids and Surfaces A*, v. 583, pp. 1-12, Sep. 2019.
- [23] THUE, J.S., UMPIERRES, C.S., LIMA, E.C. *et al.*, “Single-step pyrolysis for producing magnetic activated carbon from tucumã (*Astrocaryum maculeatum*) seed and nickel(II) chloride and zinc(II) chloride. Application for removal of nicotinamide and propranolol”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 398, n. 5, pp. 122903, Nov. 2020.
- [24] MACNALLY, T., BOYD, P., MACCLORY, C., *et al.*, “Recycled Carbon Fiber Filled Polyethylene Composites”, v. 107, pp. 2015-2021, Oct. 2007.

- [25] DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R. et al. “Raman spectroscopy of carbon nanotubes”, *Physical Reports*, v. 409, pp. 47-99, Mar. 2005.
- [26] PIMENTA, M.A., DRESSELHAUS, M.A., DRESSELHAUS, G. et al. “Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy”. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, n. 11, pp. 1276-1290, Jan. 2007.
- [27] SADEZKY, A., MUCKENHUBER, H., GROTHE, H. et al. “Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information”, *Carbon*, v. 43, n. 8, pp. 1731-1742, Jul. 2005.
- [28] JAWHARI, T., ROID, A., CASADO, J. “Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials”, *Carbon*, v. 33, n. 11, pp. 1561-1565, Jul. 1995.
- [29] LI, N., WU, Z., HUO, L., et al. “One step functionalization of carbon fiber using in situ generated aromatic diazonium salts to enhance adhesion with PPBES resins”, *RSC Advances*, v. 6, pp. 70704-70714, Jul. 2016.
- [30] FERNANDEZ, A., LOPES, C.S., GONZÁLES, C., LÓPEZ, F.A., “Characterization of Carbon Fibers Recovered by Pyrolysis of Cured Prepregs and Their Reuse in New Composites”. In: Khanna, R., Cayumil, R. (eds), *Recent Developments in the Field of Carbon Fibers*, chapter 7, London, United Kingdom, IntechOpen, 2018.
- [31] MAZZOCCHETTI, L., BENELLI, T., D’ANGELO, et al., “Validation of carbon fibers recycling by pyro-gasification: the influence of oxidation conditions to obtain clean fibers and promote fiber/matrix adhesion in epoxy composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 12, n. 8, pp. 504-514, Sep. 2018.
- [32] GRECO, A., MAFFEZZOLI, A., BUCCOLIERO, G., et al., “Thermal and chemical treatments of recycled carbon fibres for improved adhesion to polymeric matrix”, *Journal of Composite Materials*, v. 47, n. 3, pp. 369-377, Mar. 2012.
- [33] ZHANG, X., PEI, X., JIA, Q. et al. “Effects of CFs surface treatment on the tribological properties of 2D woven carbon fabric/polyimide composites”, *Appl Phys A*, v. 95, pp. 793-799, 2009.
- [34] FAN, L.Z., QIAO, S., SONG, W. et al. “Effects of the functional groups on the electrochemical properties of ordered porous carbon for supercapacitors”, *Electrochimica Acta*, v. 105, n.30, pp. 299-304, Aug. 2013.
- [35] ZHEN, L., QIAO, S., SONG, W. et al. “Oxygen group-containing activated carbon aerogel as an electrode material for supercapacitor”, *Materials Research Bulletin*, v. 70, pp. 209-214, Oct. 2015.

ORCID

Valdinei Euzebio Rodrigues	https://orcid.org/0000-0002-7703-1716
Hugo Moreira da Silva Costa	https://orcid.org/0000-0002-8437-2818
Rita Cassia Mendonça Sales Contini	https://orcid.org/0000-0002-2160-0609
Beatriz Carvalho da Silva Fonseca	https://orcid.org/0000-0002-7630-7004
Mauricio Ribeiro Baldan	https://orcid.org/0000-0002-4465-3834
Jorge Tadao Matsushima	https://orcid.org/0000-0002-3395-3604