

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

THALLES THADEU ASSUNÇÃO LUCAS

PROJETO DE UM REATOR DE OXIDAÇÃO POR FLUIDOS SUPERCRÍTICOS
PARA RECICLAGEM DE COMPÓSITOS

BELO HORIZONTE

2017

THALLES THADEU ASSUNÇÃO LUCAS

**PROJETO DE UM REATOR DE OXIDAÇÃO POR FLUIDOS SUPERCRÍTICOS
PARA RECICLAGEM DE COMPÓSITOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Marcello Rosa Dumont

BELO HORIZONTE

2017

THALLES THADEU ASSUNÇÃO LUCAS

**PROJETO DE UM REATOR DE OXIDAÇÃO POR FLUIDOS SUPERCRÍTICOS
PARA RECICLAGEM DE COMPÓSITOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no
Curso de Graduação de Engenharia de Materiais
do Centro Federal de Educação Tecnológica de
Minas Gerais como requisito parcial para obtenção
do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Doutor Marcello Rosa Dumont

Prof.^a. Doutora Roberta Viana Ferreira

Prof. Doutor Ivan José Santana

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, eu gostaria de agradecer ao Doutor Marcello Rosa Dumont pela devida orientação na qual tornou esse trabalho possível. Também, agradeço a Professora Doutora Adriana Akemi Okuma e Doutora Vanya Marcia Duarte Pasa que me ajudaram na realização desse trabalho.

Não mais importante, eu tive muito apoio dos meus amigos e colegas, que me ajudaram a completar o meu curso, logo agradeço a Ruth Paulino, Orsilaine Carvalho, Raissa Ribeiro, Nathany Vieira, Alana Benz, Barbara Peluzo, Nathalia Gomes, Lucas Gomes e Rafaela Nepomuceno por toda a experiência compartilhada na minha graduação. Também, agradeço Allan Martins, Caue Souza, Marcelo Hochudt, Camila Barbosa Albani e Vitor battissacco pela experiência compartilhada no intercâmbio.

Além do mais, a minha formação profissional não estaria completa sem os mestres que me forneceram o conhecimento necessário para completar a graduação. Sem eles, esse trabalho não seria possível, portanto, agradeço todos os professores do Departamento de Engenharia de Materiais por essa grandiosa tarefa. Não mais, agradeço especialmente ao Prof. Doutor Paulo Renato Perdigão de Paiva e a Prof^a. Mestra Aline Silva Magalhães por ter me dado a oportunidade de trabalhar no laboratório de caracterização de materiais e microscopia.

RESUMO

A reciclagem de materiais compósitos é dificultada pelo caráter heterogêneo do material e devido à necessidade de separar a fibra da matriz. Atualmente há uma grande demanda por esses materiais sendo utilizados em diversas aplicações como no campo da aeronáutica e da geração de energia sendo previstas grandes demandas para os próximos 20 anos. Portanto, é necessário determinar um método eficiente de reciclagem para compósitos, principalmente para os compósitos de matriz polimérica termofixa. A reciclagem em condições supercríticas garante, para essa matriz, maior remoção mantendo as propriedades mecânicas das fibras próximos a condição da fibra virgem. Entretanto, os reatores comerciais supercríticos são caros e a maioria não é produzido no Brasil. Deste modo, o trabalho consiste em um projeto de baixo custo de um reator para a produção de fluidos supercríticos. Nas condições supercríticas, por exemplo, para o isopropanol, o reator precisa suportar uma pressão de até 16 MPa na temperatura de até 240 °C sendo necessário selecionar os materiais para o projeto de acordo com esses parâmetros. Os materiais foram selecionados utilizando o método de Ashby no qual identificou os principais índices de méritos e plotou os gráficos de seleção, sendo escolhido assim o aço AISI 316. O projeto do reator considerou as condições de operação com segurança a partir do código ASME VIII no qual a pressão de trabalho e o carregamento nos parafusos foram calculados. O design e a segurança do projeto também foram confirmados pela análise de elementos finitos utilizando o Software SolidWorks. Testes preliminares de reciclagem supercrítica de uma amostra de epóxi reforçado com fibra de carbono em um reator comercial mostraram a viabilidade para recuperação da fibra.

Palavras-chave: Reciclagem Compósitos; supercrítico; reator; análise de elementos finitos

ABSTRACT

The recycling of composite materials is challenged due to the heterogeneous features of this material and the need to separate the fiber from the matrix region. Nowadays, there are a huge demand for this kind of materials to several applications, such as the aeronautical field and energy production. There is a forecasting to great demands for the next twenty years. Therefore, it is necessary to determine an efficient method to recycling composite thermosetting polymeric materials. The recycling in supercritical conditions grants, for this kind of matrix, the great removal matrix, while it keeps the mechanical properties of fiber close to the raw fiber condition. However, the commercial supercritical reactors are expensive and most of them are not produced in Brazil. Thus, this project consisted in a project of a low cost reactor for the supercritical fluid production. In the supercritical conditions, for example for n-propanol, the reactor needs withstand a pressure until 16 MPa in the temperature until 240 °C, it was necessary select the materials that compose the project according of these parameters. The materials were selected using the Ashby approach which identified the main materials indexes and it was plotted the selection graphs, thereby chosen the stainless steel AISI 316. The project of the reactor considered the working conditions with safety according the ASME section VIII code which the working pressure and bolt loading were calculated. the reactor design was produced by the software SolidWorks and the safety of project was assured by the finite element analysis. The design and safety of reactor also was assured by finite element analysis using the software SolidWorks. Preliminary supercritical recycling experiment of a sample of carbon fiber reinforced epoxy in a commercial reactor showed the viability for the fiber recovery.

Key-words: Composites recycling, supercritical reactor, finite element analysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos de reforço.....	13
Figura 2 - Diagrama temperatura-pressão do CO ₂	17
Figura 3 - Fluxograma para o projeto do reator.....	26
Figura 4 – Reator utilizado para o experimento de degradação.....	30
Figura 5 - Diagrama tenacidade a fratura por limite de escoamento de um vaso de pressão ..	32
Figura 6 - Diagrama de Módulo de Young por resistência a tração para uma junta de vedação	36
Figura 7 - Diagrama temperatura máxima de trabalho por resistência a tração.	36
Figura 8 - Design do cilindro de reação (a - vista completa; b - vista seccionada)	39
Figura 9 - Design da cabeça do reator (a- Vista completa; b- Vista seccionada).....	39
Figura 10 - Design do reator completo (a-Vista completa; b- Vista seccionada; c- Vista explodida).....	40
Figura 11 - Geometrias fixas na simulação (a- superfície inferior; b- face externa)	40
Figura 12 - Malha utilizada na análise de elementos finitos	41
Figura 13 - Resultado da análise de elementos finitos por tensão de von Mises	42
Figura 14 - Resultado da análise de elementos finitos (a- Deslocamento; b-Deformação equivalente)	43
Figura 15 - Compósito de fibra de carbono (a-compósito inicial; b-após processamento)	44
Figura 16 - MEV da parte fibrosa recuperada em diferentes magnitudes.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Pontos críticos de diferentes fluidos.....	16
Tabela 2 - Principais famílias de candidatos para a seleção do material do vaso de pressão ..	33
Tabela 3 - Tabela de seleção das principais ligas de aço inoxidável.....	34
Tabela 4 - Tipos de tensões no cilindro de reação.....	38

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	OBJETIVOS.....	11
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1	COMPÓSITOS.....	12
3.2	RECICLAGEM DE COMPÓSITOS.....	13
	RECICLAGEM QUÍMICA.....	14
3.3	FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.....	16
3.4	REATOR DE OXIDAÇÃO SUPERCRÍTICA.....	18
3.5	MÉTODOS DE SELEÇÃO DE MATERIAIS.....	19
3.6	ANÁLISE DE TENSÃO.....	21
3.7	ANÁLISE DE ELEMENTOS FINITOS.....	24
4	METODOLOGIA.....	26
4.1	SELEÇÃO DE MATERIAIS.....	26
4.2	CÁLCULOS ESTRUTURAIS.....	27
4.3	CRITÉRIO DE FALHA ESTÁTICA.....	29
4.4	SIMULAÇÃO POR ELEMENTOS FINITOS.....	29
4.5	EXPERIMENTO DE DEGRADAÇÃO EM UM REATOR COMERCIAL.....	29
5	RESULTADOS E DISCURSÕES.....	31
5.1	SELEÇÃO DE MATERIAIS DO REATOR.....	31
5.2	CÁLCULOS ESTRUTURAIS.....	37
5.3	CRITÉRIO DE FALHA ESTÁTICA DO REATOR.....	38
5.4	DESIGN DO REATOR.....	38
5.5	ANÁLISE DE ELEMENTOS FINITOS.....	40
5.6	EXPERIMENTO DE DEGRADAÇÃO EM UM REATOR COMERCIAL.....	43
6	CONCLUSÃO.....	47

7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	48
8	BIBLIOGRAFIA.....	49
9	ANEXO.....	51

1 INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos têm a capacidade de combinar propriedades de diferentes sistemas de matriz e reforço garantindo peças com excelentes propriedades e de baixo peso. Devido a isto, a demanda desses materiais na engenharia aumentou nos últimos anos, principalmente no setor aeroespacial e automotivo. Os materiais compósitos podem ser divididos por seu tipo de matriz ou pelo tipo de reforço. Os compósitos de matriz polimérica termorrígida são compostos por ligações cruzadas não podendo ser remoldados com aquecimento. Os materiais compósitos também podem apresentar alto valor agregado devido as fibras, por exemplo, as de carbono nas quais se não ocorrerem perdas das propriedades podem ser utilizadas em outras aplicações.

Normalmente, esses materiais são dispostos em aterros no fim do seu ciclo de vida. Esta alternativa não é muito desejável, pois, pode ocorrer a poluição do meio ambiente, além de inviabilizar a reutilização comercial do material. Legislações ambientais rigorosas de gestão de resíduos proíbem em alguns países a deposição desses compósitos em aterros. Portanto, são desenvolvidas várias técnicas para reciclagem de compósitos com expectativa de reaproveitamento da parte fibrosa e da matriz, são eles: reciclagem mecânica, reciclagem térmica e reciclagem química.

Uma alternativa viável para reciclagem de compósitos que não ocorra excessiva perda de propriedades mecânicas das fibras é reciclagem química utilizando fluidos supercríticos. Os fluidos supercríticos são gerados quando substâncias são expostas a alta pressão e temperatura que excedem o ponto crítico do fluido. Nessas condições, o fluido adquire propriedades atípicas, como baixa constante dielétrica, baixa viscosidade e baixa difusibilidade. Nessas condições, esses fluidos se comportam como solventes apolares. Várias pesquisas utilizam esses fluidos para avaliar a degradação polimérica (oxidação supercrítica), principalmente de resinas termorrígidas. Os fluidos supercríticos degradam a resina termorrígida, recuperando assim a parte fibrosa dos compósitos, com poucas perdas nas propriedades mecânicas das fibras. Os reatores para produção de fluidos supercríticos devem resistir às altas pressões e temperaturas, além de excelente resistência a corrosão. Esses parâmetros devem ser considerados na elaboração do projeto de reator e da seleção de materiais. A segurança é um fator importante no projeto do reator, para isso é necessário a utilização de fórmulas para determinar a pressão máxima de trabalho, as tensões no cilindro de reação e a carga no fechamento. Também, pode garantir maior segurança do projeto simulando as condições de operação pelo método de elementos finitos.

2 OBJETIVOS

- Projetar um reator (vaso de pressão) para a obtenção de fluidos supercríticos para reciclagem de compósitos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Selecionar os materiais mais indicados para o projeto do reator
- Simular as condições de operação do reator
- Fazer testes preliminares para avaliar a recuperação das fibras em um reator comercial

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

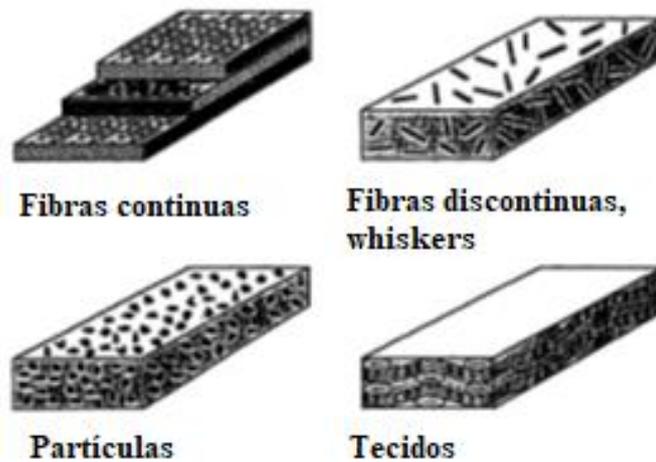
3.1 COMPÓSITOS

Atualmente os materiais compósitos são muito aplicados em diferentes setores da engenharia devido à combinação de excelentes propriedades mecânicas com baixa densidade. Os materiais compósitos podem ser definidos como a combinação macroscópica de dois ou mais materiais distintos tendo uma interface entre eles. Os compósitos unem as propriedades dos materiais constituinte, tendo assim propriedades estruturais que são superiores aos materiais puros. Normalmente, os compósitos podem ser classificados de acordo com a matriz ou de acordo com tipo de reforço (MIRACLE e DONALDSON, 2001).

A primeira classificação identifica os materiais de acordo com a sua matriz que tem função de aglutinar o reforço. Essa matriz pode ser polimérica, cerâmica ou metálica. A matriz também tem função de suportar os esforços mecânicos em situações de deformação. Há outras propriedades mecânicas dos compósitos que dependem diretamente da matriz, como a temperatura máxima de uso ou a resistência a deformação interlaminar (MIRACLE e DONALDSON, 2001).

O segundo tipo de classificação divide o material pelo tipo de reforço, sendo estes contínuos ou descontínuos, como pode ser observado na Figura 1. A principal função do reforço é providenciar maiores resistências e rigidez ao compósito, logo, as propriedades mecânicas dependem da fração volumétrica de reforço inserido no compósito sendo o ideal acima de 10% ou mais. O reforço descontínuo é descrito em forma de particulados e *Whiskers* sendo muito aplicado como reforço em matrizes metálicas ou cerâmicas. Entretanto, não se deve confundir reforço em partículas com enchimento (carga em polímeros por exemplo), apesar de enchimento garantir em muitos casos melhorias nas propriedades mecânicas o principal motivo do enchimento é redução de custo (MIRACLE e DONALDSON, 2001).

Figura 1 - Tipos de reforço



Fonte: (MIRACLE e DONALDSON, 2001)

Outro tipo de reforço são fibras contínuas, esse tipo de reforço tem comprimentos muito maiores do que suas áreas de seção transversal e as fibras são extremamente anisotrópicas. Para garantir a uniformidade de propriedades mecânicas, as fibras contínuas são utilizadas normalmente como laminados e apresentam uma direção diferente em cada camada dos laminados. Outra forma na qual fibras contínuas são aplicadas são na forma de tecidos bidirecionais, na qual fibras de direção opostas, chamado de trama e urdume que se cruzam de acordo com a geometria do tecido (MIRACLE e DONALDSON, 2001).

Os compósitos são aplicados em diversos setores na engenharia devido suas excelentes propriedades mecânicas e com redução de peso do componente. Além de melhores resistência a corrosão e à fadiga, esses materiais são utilizados na indústria aeronáutica e automobilística. O consumo de combustível num meio de transporte é diretamente proporcional ao peso do mesmo, logo a redução de consumo gerada pela seleção de materiais compósitos é relevante. Esses materiais também têm aplicações na construção civil, em setores de energia, como pás rotatórias de usinas eólicas, e de artigos esportivos, como bicicletas e raquetes de tênis. Observa-se então que o consumo de materiais compósitos já é estabelecido e com um mercado muito forte (MIRACLE e DONALDSON, 2001).

3.2 RECICLAGEM DE COMPÓSITOS

Em razão de maiores preocupações acerca do desenvolvimento sustentável, além de legislações ambientais mais rigorosas acerca da gestão de resíduos, é necessário desenvolver

técnicas para reciclagem de compósitos mais eficientes. Atualmente, a maioria dos compósitos termorrígidos são dispostos em aterros no fim da sua vida útil (SEBAIBI, BENZERZOUR, *et al.*, 2012). Essa alternativa não é muito interessante uma vez que por esse método ocorre a poluição do meio ambiente. Em muitos países europeus é ilegal depositar resíduos de compósitos em aterros (PICKERING, 2006). Isso se deve a diretiva da união europeia para gestão de resíduos na qual regulamenta a reciclagem e reaproveitamento de todos os materiais de engenharia, como por exemplo, requer que 85 % do peso de um veículo no seu fim de vida seja reciclado ou reutilizado (SEBAIBI, BENZERZOUR, *et al.*, 2012).

A reciclagem de compósitos termorrígidos apresenta certas dificuldades, o que explica o porquê não ter sido aplicado a reciclagem em larga escala. O primeiro problema é devido ao fato que estes compósitos são materiais heterogêneos com uma matriz polimérica e um reforço. O reforço, na maioria das vezes, é o material de maior valor agregado e com difícil remoção da matriz polimérica termorrígida. Também, a matriz polimérica dificulta bastante a reciclagem. Na maioria dos processos de reciclagem, as fibras recicladas apresentam perdas das propriedades mecânicas, enquanto a matriz polimérica é utilizada somente como recuperação energética (PICKERING, 2006).

Apesar dessas barreiras técnicas, pesquisadores desenvolveram uma variedade de técnicas para reciclar compósitos termorrígidos. Essas técnicas podem ser divididas em três categorias: reciclagem mecânica, reciclagem térmica e reciclagem química, sendo que cada uma delas tem vantagens e desvantagens. A reciclagem de compósitos termorrígidos apresenta certos desafios, entre eles, o processo de reciclagem e a aplicação final do reforço reciclado. Com isso Yang et al (2012) propõe que no futuro irão ser necessárias inovações em três áreas: desenvolvimento de novos compósitos facilmente recicláveis, técnicas de reciclagem mais eficientes e técnicas produtivas na qual podendo ser utilizados fibras recicladas como matéria prima.

RECICLAGEM QUÍMICA

A reciclagem química é um conjunto de técnicas utilizadas para reciclar o compósito utilizando solventes reativos que depolimerizam a matriz polimérica. Os primeiros estudos foram realizados com ácido nítrico altamente concentrado para digerir o compósito (YANG, BOOM, *et al.*, 2012). Entretanto, o processo se mostrou muito lento e prejudicial para o ambiente. Recentemente, inúmeras pesquisas mostraram resultados favoráveis na reciclagem de compósitos utilizando fluidos supercríticos. Esses fluidos quando aquecidos em altas

temperaturas e pressões passam por uma transição supercrítica na qual adquirem propriedades diferentes do seu estado natural. Como exemplo, eles apresentam baixa viscosidade, baixa constante dielétrica, alta difusibilidade e adquire propriedades semelhantes a um solvente apolar. Devido a essas propriedades, esses fluidos podem ser utilizados para decompor matriz termorrígida e não causar excessiva redução das propriedades mecânicas das fibras, além, de garantir que as fibras recicladas tenham uma boa qualidade superficial. Porém, a produção do fluido depende de reatores que muitas das vezes apresentam alto custo e há poucas empresas que utilizam este processo como método de reciclagem. Existem dois principais tipos de reciclagem por fluido supercrítico que variam pelo meio utilizado: hidrólise e a glicólise (OLIVEAUX, DANDY e LEEKE, 2015).

A hidrólise utiliza água supercrítica ou quase supercrítica para decompor a matriz polimérica, para isso são necessárias temperaturas aproximadas entre 250 °C a 400 °C e pressões de 4 MPa a 27 MPa (JIANG, PICKERING, *et al.*, 2009). A água é um solvente abundante e não causa problemas ecológicos o que faz dela uma excelente escolha como fluido, entretanto, a pressão e a temperatura de trabalho são altas em comparação aos outros tipos de fluidos como os álcoois. A temperatura é um fator importante para a degradação polimérica sendo que o aumento de temperatura garante maior eliminação da resina (PIÑERO-HERNANZ, DODDS, *et al.*, 2008). A adição de peróxido de hidrogênio ou a utilização água deionizada não surte efeito na degradação polimérica e na cinética do mesmo (PIÑERO-HERNANZ, DODDS, *et al.*, 2008; DAUGET, MANTAUX, *et al.*, 2015). Vários estudos tentaram otimizar o processo de hidrólise ao diminuir a temperatura e a pressão de trabalho ou a cinética do processo. Para isso, muitos trabalhos que utilizaram catalisadores alcalinos como hidróxido de potássio com concentração variando de 0,05 M a 0,5 M (DAUGET, MANTAUX, *et al.*, 2015). As condições básicas elevadas devido ao excesso de catalisadores pode causar degradação da superfície das fibras (PIÑERO-HERNANZ, DODDS, *et al.*, 2008). Também é observado que uso de catalisadores modifica o caminho da reação, aumentando assim a eficiência na remoção da resina até 95 %, porém, ocorre uma leve perda na resistência a tração, cerca de 10 % das fibras recuperadas (MORIN, LOPPINET-SERANI, *et al.*, 2012). Outros fatores, como a agitação do meio não é favorável para a degradação da resina (OLIVEAUX, DANDY e LEEKE, 2015). O tempo de permanência e o tipo de solvente supercrítico também tem efeito na decomposição do polímero termorrígido. As principais condições supercríticas para diferentes fluidos pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Pontos críticos de diferentes fluidos

Fluido	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Densidade (Kg m ⁻³)
CO ₂	31,2	7,4	468
H ₂ O	374,1	22,1	317
Metanol	240,0	7,9	275
Etanol	243,1	6,4	280
Isopropanol	235,6	5,4	274

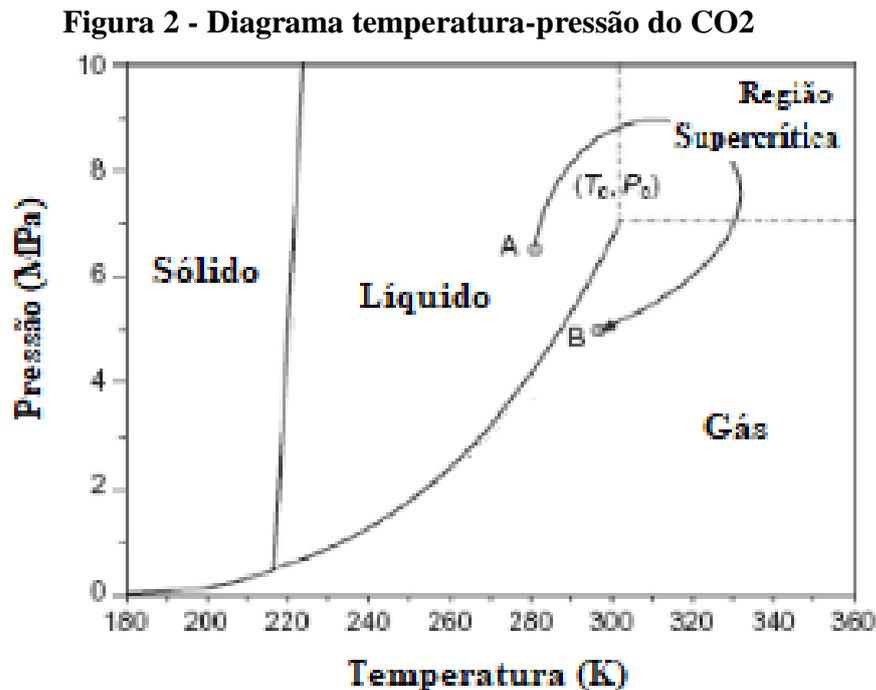
Fonte: (ERKEY, 2011)

Os álcoois apresentam, na maioria das vezes, temperatura e pressão do ponto supercrítico menor do que a da água. Por exemplo, um estudo realizado com o isopropanol na qual a temperatura e pressão crítica foram respectivamente de 236 °C e 5 MPa, foi capaz de reciclar a resina epóxi sem redução nas propriedades mecânicas e defeitos na superfície das fibras, sendo que a fibra recuperada apresenta em média 98% da resistência à tração em comparação a fibra virgem (JIANG, PICKERING, *et al.*, 2009). Yang et al (2012) analisaram a solvólise da resina epóxi anidrida curada utilizando o sistema de polietileno glicol (PEG) com hidróxido de sódio (NaOH), sendo que na temperatura de 180 °C por 50 minutos obteve completa dissolução da resina epóxi. Apesar dos fluidos supercríticos obterem sucesso na reciclagem de compósitos com alta eliminação da resina, até 95 %, e apresentarem pouca perda das propriedades mecânicas, a eficiência da dissolução química depende do tipo da resina (YANG, BOOM, *et al.*, 2012).

3.3 FLUIDOS SUPERCRITICOS

Os fluidos supercríticos são obtidos quando substâncias são aquecidas acima da temperatura e pressão crítica do fluido na qual pode ser analisado pelo diagrama de fases. Acima desta temperatura o fluido apresenta somente uma fase homogênea e um comportamento de gás denso. Os fluidos supercríticos apresentam propriedades diferentes do fluido na temperatura ambiente. Devido essas propriedades, os fluidos supercríticos podem ser utilizados em diversas aplicações com secagem supercrítica para produção de aerogel, polimerização por via verde, extração supercrítica de cafeína e como solvente para orgânicos. Os fluidos supercríticos dependem da pressão e temperatura do sistema. Alguns fluidos, como CO₂, apresentam baixa temperatura crítica de 31 °C e pressão crítica de 7 MPa, outros fluidos como a água necessita

temperatura e pressão elevadas para atingir o ponto crítico dificultando a sua obtenção. Os álcoois apresentam temperatura crítica elevada, porém apresentam baixa pressão crítica (BERTUCCO e VETTER, 2001). A região supercrítica do CO₂ pode ser observada no diagrama temperatura e pressão na Figura 2 onde é indicado na transformação de A para B uma etapa de secagem supercrítica.



Fonte: (ERKEY, 2011)

No ponto supercrítico, em alguns fluidos com a água, ocorre a diminuição da constante dielétrica, logo, a água começa a atuar com um solvente apolar de alta difusividade e baixa viscosidade, fenômeno conhecido como oxidação supercrítica (BERMEJO, RINCÓN e VAZQUEZ, 2007). Durante esta etapa, a maioria dos compostos orgânicos reagem com o fluido supercrítico formando CO₂ e H₂O. Devido à alta capacidade de degradar orgânicos, várias pesquisas sugerem a utilização de oxidação supercrítica como tratamento de esgoto, eliminação de compostos prejudiciais à saúde como resíduos farmacêuticos e na reciclagem de compósitos (OLIVEAUX, DANDY e LEEKE, 2015), (SOUZA, 2015).

Outro fluido no qual pode ser utilizado para a degradação de compostos orgânicos são álcoois devido à baixa pressão crítica em relação a água e a utilização dos mesmos para decomposição de orgânicos é favorável, principalmente pela sua baixa toxicidade (OLIVEAUX, DANDY e LEEKE, 2015). O método de decomposição de compostos orgânicos

por álcoois é diferente do obtido por água, tendo como a reação de transesterificação como mecanismo potencial de degradação (YANG, ZHOU, *et al.*, 2012).

3.4 REATOR DE OXIDAÇÃO SUPERCRÍTICA

Para resistir essas condições de operação, um reator de oxidação supercrítica é normalmente um investimento de alto custo com vários inconvenientes técnicos como corrosão acentuada e precipitação de sais nas paredes (VADILLO, SÁNCHEZ-ONETO, *et al.*, 2013). A corrosão acentuada é devido a dissociação de ácidos, bases e sais no ponto supercrítico sendo que os heteroátomos de cloro e enxofre se combinam com água formando ácidos clorídrico e sulfídrico que causam a corrosão severa e as altas temperaturas do reator amplifica esse processo (XU, WANG e HUANG, 2014). Devido à baixa solubilidade de compostos inorgânicos na água em condições supercríticas, ocorre precipitação de sais inorgânicos na parede do tubo e nas válvulas de alimentação ocasionando perda na transferência de calor no tubo, obstrução da alimentação, incrustação e erosão nas paredes do tubo (BERMEJO, RINCÓN e VAZQUEZ, 2007).

Em vista de resolver esses problemas relacionados com corrosão e precipitação de sais, vários autores propuseram técnicas para minimizar e controlar esses problemas. Primeiramente, a seleção de ligas metálicas resistentes a corrosão como as ligas HASTEALLOY 600, Inconel 625 ou aço inoxidável (VALERO, MENDOZA e ANDRÉS, 2015). As ligas Hastelloy 600 e Inconel 625 são as melhores ligas na qual pode ser aplicado em reatores de oxidação supercrítica, entretanto, essas ligas apresentam um alto custo, o que torna necessário a procura por novos materiais (SOUZA, 2015). Outras técnicas também foram desenvolvidas para minimizar o problema com corrosão e precipitação de sais nas paredes do tubo como paredes transpirantes e revestimentos. Apesar das pesquisas de reatores com paredes transpirantes serem promissoras, esse tipo de reator ainda não é aplicado industrialmente, mas, existem pesquisas de construção de reatores de oxidação supercrítica com paredes revestidas para plantas pilotos (XU, WANG e HUANG, 2014).

No reator para produção de fluidos supercríticos, a tensão interna pode ser determinada de acordo com seu design e pressão. A tensão na parede de cilindro é em função da pressão interna conforme Equação 1:

$$\sigma_t = \frac{PR}{2t} \quad (1)$$

Sendo σ_t igual a tensão quando o material é submetido a uma pressão constante P num cilindro de raio R e espessura t .

3.5 MÉTODOS DE SELEÇÃO DE MATERIAIS

No desenvolvimento de novos produtos ou na melhoria de um projeto, normalmente, o projetista precisa selecionar a melhor opção de material para o projeto. Logo, com o objetivo de selecionar o material ótimo para aplicação é necessário a utilização dos métodos de seleção. Entretanto, a seleção do material adequado para um projeto não é uma tarefa fácil, já que para um determinado projeto tem que considerar diversas propriedades, sendo que algumas delas podem ser conflitantes. Um exemplo é que em um projeto visando menor custo, menor peso e melhores propriedade mecânicas, as opções que atendem ao critério de melhores propriedades mecânicas e menor peso podem não necessariamente oferecer menor custo. Essa dificuldade de conciliar os critérios de seleção e decidir o que priorizar é o desafio na seleção de materiais. Neste contexto pode definir seleção de materiais como um problema de tomada de decisões com multiobjectivo na qual opção ótima é aquela que faz um balanceamento de todos os critérios. Como método para alcançar isso surge duas estratégias: os métodos implícitos (não derivativos) e os explícitos (derivativos) (D'ERRICO, 2015).

A metodologia explicita ou derivativa é o método de seleção que consiste na tradução dos critérios de objetivo em uma função (D'ERRICO, 2015). Essa metodologia consiste em analisar os critérios de objetivo e o design do produto e, então, expressar esses parâmetros em uma fórmula matemática. Essa fórmula matemática de acordo com o projeto visa maximizar ou minimizar um objetivo, expressando assim propriedades dos materiais na função. De acordo com Ashby (2010), a função objetiva pode ser descrita em três termos: requerimento funcional, parâmetro geométrico e propriedade dos materiais. Os dois primeiros termos são constantes para uma dada geometria e condição de carregamento e o termo relacionado com as propriedades do material é o termo analisado na seleção. Esse termo, conhecido como o índice de mérito é que deve ser maximizado para identificar o material ótimo para o projeto. Identificando o índice de mérito a seleção de materiais pela metodologia explicita se torna mais visual devido a estratégia de Ashby, o índice de mérito pode se transformar em uma função e ser plotado em gráficos, com isso é possível selecionar os possíveis candidatos através de um procedimento de pesquisa livre (ASHBY, 2010).

Através dessa estratégia, é possível selecionar as melhores opções a partir dos maiores índices de mérito, além, de encontrar materiais substitutos com o mesmo índice de mérito daquele que deseja substituir. Apesar dessa estratégia ser eficiente, objetiva e acessível, a seleção de materiais tem caráter multiobjectivo, e nem sempre o material que apresenta o maior índice mérito é a melhor opção. Para isso, tem que considerar a processabilidade, resistência a corrosão, custo entre outras limitações na escolha do material (ASHBY, 2010).

No método derivativo, apesar de ser fácil expressar em números propriedades como peso, limite de escoamento, tenacidade em fratura, algumas propriedades têm caráter subjetivo (D'ERRICO, 2015).

Os métodos não derivativos não buscam a correlação entre as propriedades e o objetivo como os métodos derivativos, portanto, é um método mais focado na tomada de decisão e análise subjetiva. O principal método não derivativo é o método da soma dos pesos, esse método consiste de identificar componentes chaves de um projeto como resistência a corrosão, processabilidade, resistência mecânica e assinalar pesos para os mesmos. Caso, o parâmetro seja um valor que pode ser quantificado, por exemplo, o limite de escoamento, o valor do parâmetro é dividido pelo maior valor para cada elemento. Caso, seja características qualitativa, então assinala um ranking numérico como 1 sendo para fraco e 5 para forte. Além do mais, neste método costuma inserir um fator peso, valor entre 0 e 1, que expressa a importância que um componente tem no projeto. Calculando os fatores pesos para cada opção e o índice de peso dos mesmos, é possível assim fazer a seleção do material ótimo, sendo aquele que possua o maior índice. Esse método permite assinalar valores a qualidades subjetivas, além de considerar mais fatores na seleção do material do que o método derivativo e poder considerar fatores que não necessariamente está atrelado as propriedades dos materiais, como custo de produção, fator estético, qualidade superficial e entre outros. Esse método é instável e sensível a subjetividade. O projetista pode definir um peso para um componente de tal forma que subestima a sua real importância, afetando assim a seleção adequada do material. Para evitar isso, os projetistas podem utilizar técnicas da estatística e da modelagem computacional para melhorar a seleção, como a lógica difusa e algoritmo genético, porém essas técnicas são muito complexa e precisam que o projetista tenha conhecimento avançado em lógica e programação para uma análise ideal (D'ERRICO, 2015).

Existe uma ampla gama de softwares com banco de dados dos materiais existentes que facilitam a seleção de materiais. A maioria desses programas utilizam os métodos discutidos anteriormente para selecionar e mostrar os possíveis materiais, alguns utilizam algoritmos genético e logica difusa no seu processo, porém, os mesmos apresentam limitação devido sua

intrínseca limitada interatividade com humanos. Esse não é o caso do Cambridge Engineering Selector (CES) comercialmente lançado pela Granta Design, uma ferramenta baseada no princípio de pesquisa livre de Ashby para seleção de materiais. O programa contém um grande banco de dados com uma variedade de informações das propriedades de diversos materiais, e apresenta um algoritmo específico que permite construir gráficos bidimensionais das propriedades para cada estudo de caso e selecionar o material através de sobreposição da linha do índice de mérito no gráfico numa interface amigável para o usuário (D'ERRICO, 2015).

3.6 ANÁLISE DE TENSÃO

Para determinar a segurança de um projeto primeiramente é necessário entender como o mesmo se comporta quando submetido a esforços mecânicos. Quando o material é submetido a esforços excessivos, o corpo sofre deformação elástica e plástica. A magnitude dessa deformação é o que define se o projeto é seguro. O ramo da mecânica que lida com o cálculo de tensão e deformação num corpo dúctil é chamado de teoria da plasticidade. Quando um corpo é submetido a esforços o mesmo deforma. Caso essa deformação se recupere no cessar da tensão a deformação é chamada de deformação elástica. Nessa etapa, a deformação é proporcional a tensão, na chamada lei de Hooke. Quando a tensão ultrapassa o limite elástico o material sofre uma deformação permanente chamada plástica (DIETER, 1989).

Normalmente, existem três formas gerais na qual um elemento estrutural pode falhar: deformação elástica excessiva, deformação plástica excessiva e fratura. O entendimento dos tipos de falhas é importante para um bom projeto, pois determina qual carga máxima o material suporta com as suas dimensões. As falhas por deformação elástica excessiva são controladas pelo módulo de elasticidade e acontece quando uma estrutura sofre deflexão superior ao permitido na qual pode ocasionar dano. Falha por escoamento ou deformação plástica excessiva acontece quando o limite elástico do material é ultrapassado e, portanto, o mesmo é deformado plasticamente. Essa deformação permanente pode prejudicar o funcionamento correto do projeto. O tipo de falha por deformação plástica excessiva é controlado pelo limite de escoamento do material e as condições de carregamento (DIETER, 1989).

A teoria da plasticidade lida com o comportamento do material quando a lei de Hooke não é mais válida. Neste caso, a formulação matemática é mais complexa do que a deformação elástica, principalmente devido que a deformação plástica depende do histórico de deformação material. Ocorrem fenômenos de endurecimento devido a deformação plástica, e também

fenômenos relacionados a anisotropia que torna mais difícil modelar a deformação plástica do material. Portanto, para resolver a maioria dos problemas de deformação é necessário fazer simplificações na modelagem, como considerar o material analisado isotrópico, negligenciar os efeitos térmicos ocasionados na deformação plástica e não considerar os efeitos Baussinger e histereses elástica nos cálculos. Ao fazer essas simplificações, é mais fácil deduzir relações matemáticas que prevê as condições que iniciam o fluxo plástico e o material começa a deformar plasticamente. O critério de escoamento depende do tipo de tensão que o material suporta, é esperado que no carregamento uniaxial, o material começa a deformar quando atinge o limite de escoamento. Entretanto, numa condição de tensão tridimensionais combinadas, para identificar o início da deformação plástica utiliza os critérios de escoamento (DIETER, 1989).

Não é possível correlacionar o estado de tensão para uma situação de esforços combinados com um de tensão uniaxial. Logo, os critérios de escoamento são relações empíricas entre as tensões obtidos por inúmeras observações experimentais. Com isso é necessário fazer umas considerações: a pressão hidrostática não influencia o escoamento num sólido contínuo e o critério de escoamento deve ser independente dos eixos. O critério de escoamento é em função somente dos invariantes de tensão. Atualmente, existem dois critérios principais para determinar o escoamento de um material numa situação de tensões combinadas: von Mises e Tresca (DIETER, 1989).

Em 1913, Von Mises propôs que o escoamento ocorre quando a segunda invariante do tensor de tensão desviador atingisse um valor crítico. Correlacionando o valor do tensor com a constante k proporcional a tensão de escoamento numa condição uniaxial, resulta na forma usual do critério de von Mises, mostrado na Equação 2 (DIETER, 1989):

$$\sigma_o = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

σ_o é a tensão de von Mises calculada, σ_1, σ_2 e σ_3 são as tensões principais. A equação 2 prevê que a deformação plástica irá acontecer quando as diferenças de tensão do lado direito da equação ultrapassar o limite de escoamento do material na condição uniaxial. O critério de von Mises implica que o escoamento não depende de uma tensão normal ou de cisalhamento, mas sim, dos três valores de tensão principal. Devido a simetria da função de escoamento, a formula implica que o material vai ser isotrópico, devido o critério ser baseado nas diferenças de tensão normal, logo, o critério de von Mises independe da tensão hidrostática. Devido a presença de quadrados na tensão implica em ausência de efeito Baussinger e o resultado é independente do

sinal das tensões individuais. O critério de von Mises apresenta uma simplicidade matemática na sua formulação no que faz com que mesmo seja um dos critérios mais utilizados na engenharia. De acordo com critério de von Mises, alguns autores estudaram sua teoria com o objetivo de tentar dar um significado físico à equação. Dentre destes autores, Hencky (1924) provou matematicamente que a deformação plástica ocorre quando a energia de distorção alcança um valor crítico, a energia de distorção é a energia de deformação por unidade de volume envolvido na mudança de forma (DIETER, 1989).

Outro critério de escoamento muito utilizado na engenharia é o critério de Tresca. Esse critério assume que a deformação plástica irá ocorrer quando a tensão de cisalhamento máxima alcançar o valor da tensão de cisalhamento do ensaio de tração uniaxial. Sabendo que tensão de cisalhamento do ensaio uniaxial é metade do limite de escoamento a formula de Tresca pode ser arranjada como mostrado na Equação 3 (DIETER, 1989):

$$\sigma_1 - \sigma_3 = \sigma_0 \quad (3)$$

Sendo que a σ_1 e σ_3 correspondem respectivamente a maior e a menor tensão principal e σ_0 é a tensão de cisalhamento. O critério de Tresca não considera a tensão principal intermediária nos seus cálculos e como não tem quadrados na formula, é necessário saber qual é o valor dos máximos e mínimos das tensões principais para exatidão do cálculo. Portanto, o critério de Tresca é mais complexo e menos preciso que o de von Mises (DIETER, 1989).

As formulas para calcular a distribuição de tensões na parede do reator cilíndrico com parede uniforme é baseado nas equações de Lamé. Com isso, fazendo simplificações como a pressão externa é igual a pressão ambiente, então é possível identificar as tensões que atuam nas paredes do reator quando submetidas a uma carga estática, como pode ser observado na Equação 4 e 5 (BERTUCCO e VETTER, 2001):

$$\sigma_t = P(u^2 + 1)/(u^2 - 1) \quad (4)$$

$$\sigma_a = P/(u^2 - 1) \quad (5)$$

Onde u é razão entre diâmetro externo e o diâmetro interno. O ideal que essa razão seja superior a 1,2 para ser previsto cilindro de parede grossa (BERTUCCO e VETTER, 2001).

De acordo com a geometria do reator, o critério de falha de von Mises considera que a falha do material acontece na ponto de carga na qual a deformação plástica começa, ou seja, a

tensão de Von Mises não pode exceder o limite de escoamento do material na temperatura de ensaio (BERTUCCO e VETTER, 2001). Logo, a tensão de Von mises para as condições do reator pode ser observado na Equação 6.

$$\sigma_{vm} = P\sqrt{3}u^2/(u^2 - 1) \quad (6)$$

Outro critério de falha estática é a hipótese de tensão de cisalhamento ou critério de Tresca, essa hipótese considera as tensões principais do círculo de Mohr. O material irá fraturar se a tensão de cisalhamento for superior ao limite de escoamento do material. Essa hipótese é uma previsão mais conservadora (BERTUCCO e VETTER, 2001). Logo, a tensão de cisalhamento do projeto pode ser observada na Equação 7.

$$\sigma_{shear} = P2u^2/(u^2 - 1) \quad (7)$$

3.7 ANÁLISE DE ELEMENTOS FINITOS

A maioria dos problemas de engenharia podem ser descritos por formulações matemáticas. A formulação matemática, normalmente em equações diferenciais, oferecem o comportamento do sistema em condições detalhadas. Essas equações podem encontrar soluções exatas que correspondem a real natureza do sistema. Entretanto, isto sempre é possível devido à complexidade do sistema, a geometria complexa de um produto ou dificuldades em determinar as condições de contorno, alguns problemas de engenharia não encontram solução exata ou o tempo necessário para encontrar a solução é quase infinito. Com o objetivo de lidar com esses problemas que surge a análise de elementos finitos. A análise de elementos finitos não tem objetivo em achar uma solução exata, mas sim, uma solução aproximada para cada parte de um sistema. Para isso, a primeira etapa desse método é a discretização, ou seja, a divisão de uma geometria complexa em pequenas sub-regiões (elementos) e pontos (nós) (MOAVENI, 2008).

O segundo passo consiste de formular uma função contínua que representa o comportamento do sistema. O terceiro passo é desenvolver equações para cada elemento. O quarto e quinto passo, consiste respectivamente de unir os elementos para representar todo problema e, portanto, aplicar as condições de contorno e carregamento. Essas etapas discutidas acima são de pré-processamento, que consiste organizar o problema em uma formulação

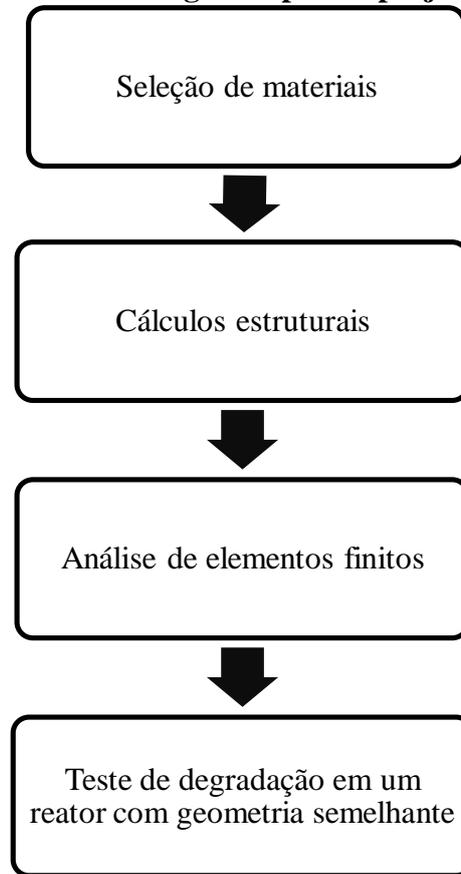
matemática. A penúltima etapa é solução dos elementos para cada subdomínio, e caso, tenha outras informações importantes nesse projeto pode-se realizar uma etapa de pós-processamento. Essa última etapa consiste de obter mais informações da solução do problema (MOAVENI, 2008).

No geral, existem diversas formulações para resolver um problema utilizando elementos finitos. Inicialmente, antes da evolução dos computadores, a análise de elementos finitos era realizada através de métodos numéricos e os cálculos eram realizados para cada subdomínio o que demandava muito tempo de cálculo. Atualmente, a maioria dos problemas de análise de elementos finitos podem ser realizados com softwares especializados, o que reduz o tempo necessário de cálculo. Apesar desses softwares serem fáceis de usar com uma plataforma amigável, o usuário deve entender um pouco da teoria para entender as limitações do método e ser mais eficaz na análise de resultado. Principalmente que esse método tem várias fontes de erros que podem gerar uma resposta errada. Esses erros podem ser gerados devido à dados como propriedades inserido incorretamente, seleção de uma malha incorreta para a geometria ou condições iniciais e de contorno erradas. O modo mais eficaz de diminuir e evitar erros na análise é, portanto, entender o problema (MOAVENI, 2008).

O entendimento do problema pode não só reduzir as fontes de erros, mas também diminuir tempo de cálculo. A análise de elemento finito se não feito corretamente pode gerar resultados que não corresponde com a realidade. A realização de checagem nos resultados pode garantir a eficácia da análise, porém, ensaios experimentais costumam ser caros e custam tempo (MOAVENI, 2008). Logo, o entendimento do projeto é uma forma mais simples de garantir essa eficácia. Os erros podem ser minimizados caso o projetista entenda as condições de contorno e a física que atua no corpo (MOAVENI, 2008). A situação real costuma ser muito complexa de simular por envolver vários ramos da física. Logo, o projetista é responsável por identificar que tipo de física e esforços atuam no corpo, simplificações necessárias, de tal forma, que a análise demanda pouco tempo de processamento e consumo de memória.

4 METODOLOGIA

Figura 3 – Fluxograma para o projeto do reator



Fonte: (PRÓPRIO AUTOR, 2017)

4.1 SELEÇÃO DE MATERIAIS

A seleção do material para o reator foi realizada pelo método de Ashby, utilizando o Software CES Edupack 2017 (licença estudantil). De modo geral foi considerado que o reator deve resistir à temperaturas de até 400 °C, ser resistente a corrosão em meio supercrítico e não ocorrer falha estrutural nas condições de trabalho.

Foi considerado que a tensão de trabalho do material não deve exceder a tensão para propagação de uma trinca. Foi utilizado como o primeiro índice de mérito a tensão para propagação de uma trinca σ_k , dada na Equação 8, na qual a_c é o comprimento da trinca, C é uma constante, K_{1c} é a tenacidade a fratura em estado plano (ASHBY, 2010).

$$\sigma_k = \frac{CK_{1c}}{\sqrt{\pi a_c}} \quad (8)$$

A Equação 8 foi manipulada considerando que a trinca não irá se propagar mesmo quando a tensão atingir o valor do limite de escoamento para obter o índice de mérito 2, no qual o crescimento da trinca é dependente da tenacidade a fratura no estado plano e a tensão para propagação da trinca é o próprio limite de escoamento.

Considerando a hipótese que a menor trinca que vai propagar instável no material deve ter comprimento maior que a parede do reator, ocorrendo assim vazamento antes da ruptura e que a tensão de trabalho deve ser inferior a tensão necessária para crescimento de uma trinca ao longo de toda a sua espessura (ASHBY, 2010), a equação 1 foi manipulada isolando a espessura t em relação aos parâmetros geométricos, a pressão e o limite de escoamento. Então, o parâmetro de espessura foi adicionado na Equação 8 considerando que o tamanho da trinca (a_c) seja metade do valor da espessura. Foi obtido o terceiro índice de mérito.

O limite de escoamento foi considerado como o quarto índice de mérito tendo em vista que materiais que proporcionam maior segurança com paredes mais finas são mais indicados devido a necessidade de condução térmica pela parede.

SELEÇÃO DA JUNTA DE VEDAÇÃO

O primeiro índice de mérito foi determinado manipulando a Equação 9, no qual foi relacionado o comprimento de contato do selo (b) com a força aplicada (f) e o módulo de elasticidade (E), com a Equação 10 no qual foi relacionado a tensão de assentamento (σ), com a força aplicada por unidade de comprimento (f) e o raio do selo elástico (R) (ASHBY, 2010).

$$b \approx 2,3 \left(\frac{fR}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

$$\sigma = 0,57 \left(\frac{fE}{R} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Foi utilizado o limite de resistência à tração como segundo índice de mérito pois, este deve ser suficientemente baixo para não danificar a superfície de assentamento.

Adicionalmente, foram considerados os materiais com maior temperatura máxima de trabalho devido as condições de operação do reator.

4.2 CÁLCULOS ESTRUTURAIS

Os cálculos estruturais foram realizados de acordo com a norma ASME VIII para vaso de pressão, calculando assim a pressão de trabalho, a tensão atuante nas paredes do reator e as cargas nos parafusos de modo que o reator suporte as temperaturas e pressão críticas do solvente.

A pressão de trabalho máxima (P_D) foi calculada de acordo com a equação de Lamé, como observado na Equação 4. Também foi calculado a pressão máxima de acordo com a norma ASME seção VIII, como observado na Equação 11 (ASME, 2010).

$$P_D = \min \left(\left[\frac{1}{1.25} (S_y) \ln(Y) \right], \left[\frac{1}{3} (S_y + S_u) \ln(Y) \right] \right) \quad (11)$$

Onde S_y é o valor do limite de escoamento, S_u é o valor da resistência a tração na temperatura de trabalho e Y é a razão de diâmetros.

CARGA NO PARAFUSO

Foi considerada que a tampa e a junta de vedação são fechadas aplicando uma força mínima para resistir às pressões internas. O carregamento no parafuso ocorre em função do material da junta de vedação (ASME, 2010). Sendo assim, o carregamento para este objetivo foi determinado pela Equação 12:

$$W_{m2} = 3,14bGy \quad (12)$$

Onde W_{m2} é considerado como carregamento mínimo para o parafuso assentar na junta de vedação, b é distância do assentamento de contato superfície-junta ou a junta efetiva, G é o diâmetro na localização da força de reação da junta, y é a tensão mínima para assentar o contato junta-superfície depende do material.

O carregamento requerido no parafuso nas condições de operação é dado pela Equação 13: (ASME, 2010)

$$W_{m1} = 0,785G^2P + (2b \times 3,14GmP) \quad (13)$$

Onde G é o diâmetro na localização da força de reação da junta, P é a pressão de trabalho, m é o fator adimensional relacionado a junta.

4.3 CRITÉRIO DE FALHA ESTÁTICA

Sendo o reator projetado um cilindro oco de parede grossa, sofrendo tensão pela pressão interna, a pressão que o cilindro suporta sem falhar é proporcional à sua espessura e a resistência mecânica do material selecionado. Para determinar a segurança do projeto foi calculada a tensão de von Mises e Tresca, utilizando respectivamente as Equações 6 e 7, com o fator de segurança igual a 3 na pressão interna de trabalho.

4.4 SIMULAÇÃO POR ELEMENTOS FINITOS

A simulação foi realizada no suplemento SOLIDWORKS 2009 Simulation módulo de análise estática. O material de todos os componentes foi determinado de acordo com a seleção do material. O tipo de modelo utilizado foi de um sólido isotrópico linear elástico.

No projeto foi utilizado dois tipos de carregamento, o primeiro foi uma pressão constante distribuído uniformemente na face interna do reator de 16,1 MPa normal a superfície e o segundo tipo de carregamento foi a força da gravidade.

Com os resultados obtidos foi criada a malha da simulação, sendo esta uma malha sólida de qualidade alta com 16 pontos.

4.5 EXPERIMENTO DE DEGRADAÇÃO EM UM REATOR COMERCIAL

Foi utilizado resíduo de compósito de tecido de fibra de carbono Fibertex[®] pré-impregnado com resina epóxi Araldite Ly 1564 e os agentes de cura Aradur 2963 e 863, disponibilizado pela equipe de competição ECOFET. Na reciclagem do compósito foi utilizado um reator de bateladas emprestado pelo departamento de química do CEFET-MG com volume interno de 100 ml com o design similar ao reator projetado, como pode ser observado na Figura 4. O compósito foi inserido no reator junto com 30 ml do solvente n-propanol. A pressão foi mantida constante a 7 MPa durante todo o processo. O reator foi aquecido com a utilização de uma chapa aquecedora até a temperatura de 240 °C na qual foi mantida durante 30 minutos, garantindo assim temperatura e pressão supercrítica para o solvente utilizado. O compósito foi retirado do reator e secado durante duas horas na estufa à 80 °C. Foi analisada a perda de massa (Δm) do compósito conforme demonstrado na Equação 14, onde m_f é a massa final e m_o é a massa inicial.

$$\Delta m = \frac{m_f - m_o}{m_f} \quad (14)$$

A morfologia das fibras foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV - Shimadzu SSX-550). As amostras não foram recobertas e as análises foram realizadas com a detecção de elétrons secundários das amostras do compósito de fibra de carbono recicladas.

Figura 4 – Reator utilizado para o experimento de degradação



Fonte: (PRÓPRIO AUTOR, 2017)

5 RESULTADOS E DISCURSÕES

5.1 SELEÇÃO DE MATERIAIS DO REATOR

O primeiro índice de mérito (IM) encontrado foi relacionado a tenacidade a fratura do material no estado plano. Os materiais ótimos são aqueles que apresentam maior tenacidade, então, $IM1 = K_{Ic}$. O segundo índice de mérito encontrado foi a razão entre a tenacidade a fratura e o limite de escoamento do material, como pode ser observado na Equação 15, a partir da manipulação da Equação 8. Os materiais que apresentam razão maior são os mais adequados.

$\sigma_k = \frac{CK_{Ic}}{\sqrt{\pi a_c}}$, considerando que σ_k é no máximo igual o limite de escoamento

$$\sigma_y = \frac{CK_{Ic}}{\sqrt{\pi a_c}},$$

$\sqrt{\pi a_c} \leq \frac{CK_{Ic}}{\sigma_y}$, portanto

$$IM2 = \frac{K_{Ic}}{\sigma_y} \quad (15)$$

O terceiro índice de mérito encontrado considera a ruptura antes do vazamento como pode ser observado na Equação 16.

Para isso, foi isolado a espessura da Equação 1 e substituiu a mesma Equação 8, considerando que a espessura fosse o dobro do tamanho da trinca.

$$\sigma_t = \frac{PR}{2t}$$

$$t = \frac{PR}{2\sigma_t}$$

Considerando que $t = \frac{1}{2}a_c$ e σ_t é no máximo igual o limite de escoamento

$$a_c = \frac{PR}{\sigma_y}$$

$$\sqrt{\pi \frac{PR}{\sigma_y}} = \frac{CK_{Ic}}{\sigma_y}$$

$$\pi \frac{PR}{\sigma_y} = \left(\frac{CK_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2$$

$$P = \frac{\sigma_y}{\pi R} \left(\frac{CK_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2$$

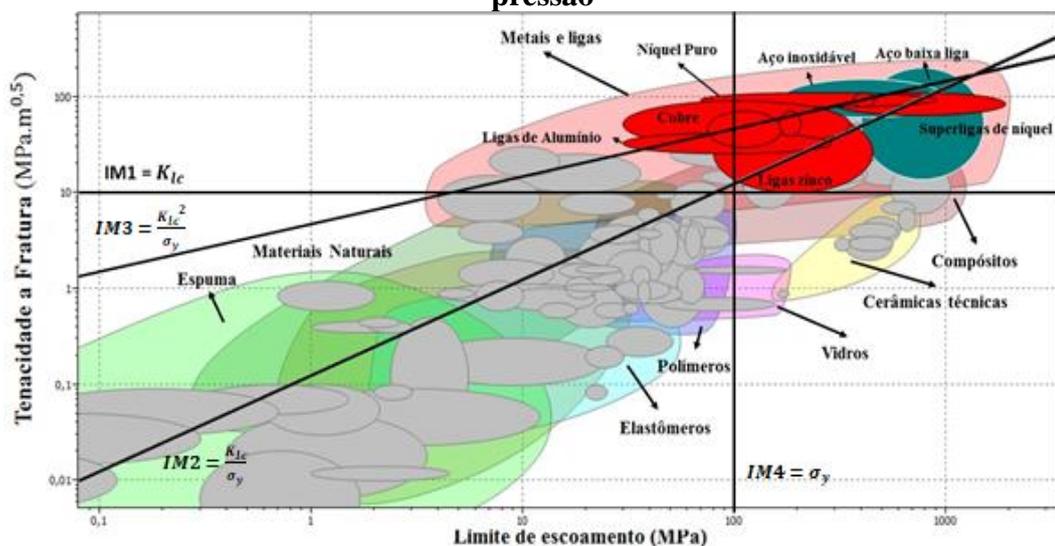
Considerando as propriedades dos materiais como índice de mérito

$$IM3 = \frac{K_{Ic}^2}{\sigma_y} \quad (16)$$

Os materiais com maiores limites de escoamento foram considerados como um quarto índice de mérito.

A partir dos quatro índices de méritos obtidos foi plotado o gráfico de tenacidade a fratura por limite de escoamento, mostrado na Figura 5. As famílias de materiais que atendem os quatros índices de mérito são aquelas que se encontram no canto superior direito.

Figura 5 - Diagrama tenacidade a fratura por limite de escoamento de um vaso de pressão



Fonte: (CES Edupack, 2017).

Foram pré-selecionadas nove possíveis famílias de materiais. Os parâmetros avaliados no diagrama são parâmetros mecânicos que garante a segurança do projeto quando submetido a pressão interna na geometria de um reator cilíndrico. O projeto considerou também que o reator poderá ser aquecido até uma temperatura máxima estipulada em 400 °C, além dos fluidos supercríticos serem altamente corrosivo (ASHBY, 2010). As considerações sobre as nove famílias de materiais candidatos são mostradas na Tabela 2.

Analisando as propriedades de cada classe de material, além da capacidade de resistir a ambientes corrosivos, foi possível separar duas classes de materiais que podem ser aplicadas em reatores aquecidos com ambientes internos potencialmente corrosivo. Esses materiais são as superligas de níquel e o aço inoxidável. As superligas de níquel da série INCONEL e o aço inoxidável são materiais muito utilizados em aplicações em reatores (ASHBY, 2010).

Tabela 2 - Principais famílias de candidatos para a seleção do material do vaso de pressão

Materiais	Temperatura máxima de serviço (°C)	Comentários
Ligas de alumínio envelhecido	500 a 550	Vulnerabilidade a ambientes térmicos acima de 250 °C
Ligas de zinco fundida	80 a 110	Baixa Temperatura máxima de serviço
Ligas de Níquel	240 a 370	Baixa Temperatura máxima de serviço
Superligas de Níquel	900 a 1200	Opção viável
Bronze	170 a 200	Baixa Temperatura máxima de serviço
Latão	210	Baixa Temperatura máxima de serviço
Aço baixa liga	500 a 550	Baixa resistência a corrosão em meios aquosos
Aço médio carbono	370 a 420	Baixa resistência a corrosão em meios aquosos
Aço inoxidável	750 a 820	Opção viável

Fonte: (CES Edupack, 2017).

O reator será utilizado para fins acadêmicos, logo, o custo é uma variável importante no projeto. Comparando as duas opções, as superligas de níquel são uma classe de materiais caros com o preço médio variando entre 49 R\$.Kg⁻¹ a 54 R\$.Kg⁻¹ enquanto o preço médio do aço inoxidável varia entre 12,7 R\$.Kg⁻¹ a 14 R\$.Kg⁻¹ (CES Edupack, 2017). Logo, superligas de níquel não são a opção mais adequada para este projeto, assim, a seleção da classe de material mais viável para o cilindro de pressão foi os aços inoxidáveis.

Os materiais candidatos pertencentes às ligas de aços inoxidáveis foram restringidos a sete opções tomando como critério a maior resistência à corrosão visto que os fluidos supercríticos são altamente oxidantes (BERMEJO, RINCÓN e VAZQUEZ, 2007). Na etapa final da seleção, foram analisadas as propriedades mecânicas além do preço de cada liga para determinar a melhor opção. Os dados considerados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Tabela de seleção das principais ligas de aço inoxidável

AISI	Limite de escoamento (30 °C) (MPa)	Limite de escoamento (400 °C) (MPa)	Tenacidade a fratura no estado plano (MPa.m ^{0.5})	Resistência a fadiga à 10 ⁷ ciclos	Preço (R\$.Kg ⁻¹)
430	245 a 345	160	61 a 164	225 a 249	3,92 a 4,31
302	205 a 310	110 a 120	60 a 72	210 a 260	7,18 a 7,91
304	205 a 310	115 a 120	55 a 71	229 a 253	7,23 a 7,96
304L	190 a 310	90 a 110	54 a 70	262 a 290	9,01 a 9,90
316	205 a 310	120 a 130	55 a 75	228 a 252	10,70 a 11,70
316L	170 a 310	95 a 105	53 a 72	256 a 307	12,10 a 13,30
310	205 a 310	130 a 140	64 a 79	206 a 228	13,20 a 14,50

Fonte: (CES Edupack, 2017).

De acordo com os critérios de seleção adotados e na seleção mais rigorosa consultando os catálogos já mencionado foi possível ranquear os melhores materiais para essa aplicação. Os principais candidatos foram o AISI 304, o AISI 316 e 304L. O AISI 304 possui preço médio de aproximadamente 7,50 R\$.Kg⁻¹. Apresenta boa resistência a corrosão e boa resistência mecânica. O AISI 304L possui preço médio aproximado de 9,50 R\$.Kg⁻¹ e devido seu baixo teor de carbono garante melhor resistência a corrosão intragranular, porém, possui menor propriedades mecânicas e apresentam maior custo comparado AISI 304. O AISI 316 tem o

preço médio aproximado de 11 R\$.Kg⁻¹ e o teor de molibdênio nesta liga garante melhor resistência a corrosão do que em outras ligas (CES Edupack, 2017).

Devido a seu menor preço e sua excelente resistência à corrosão (LUO, TANG, *et al.*, 2008), a liga de aço inoxidável 316 foi selecionada no projeto.

SELEÇÃO DA JUNTA DE VEDAÇÃO

O primeiro índice de mérito para seleção da junta de vedação foi encontrado manipulando as Equações 9 e 10. O primeiro índice de mérito foi obtido isolando a força em função da razão da resistência a tração e modulo de elasticidade na Equação 10. Os resultados das manipulações podem ser observados na Equação 17.

$$\sigma = 0,57\left(\frac{fE}{R}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Considerando que σ é no máximo igual a resistência à tração

$$\sigma_f^2 = 0,325 \frac{fE}{R}$$

$$f = \frac{\sigma^2 R}{0,325E}$$

$$b \approx 2,3\left(\frac{fR}{E}\right)^{\frac{1}{2}}$$

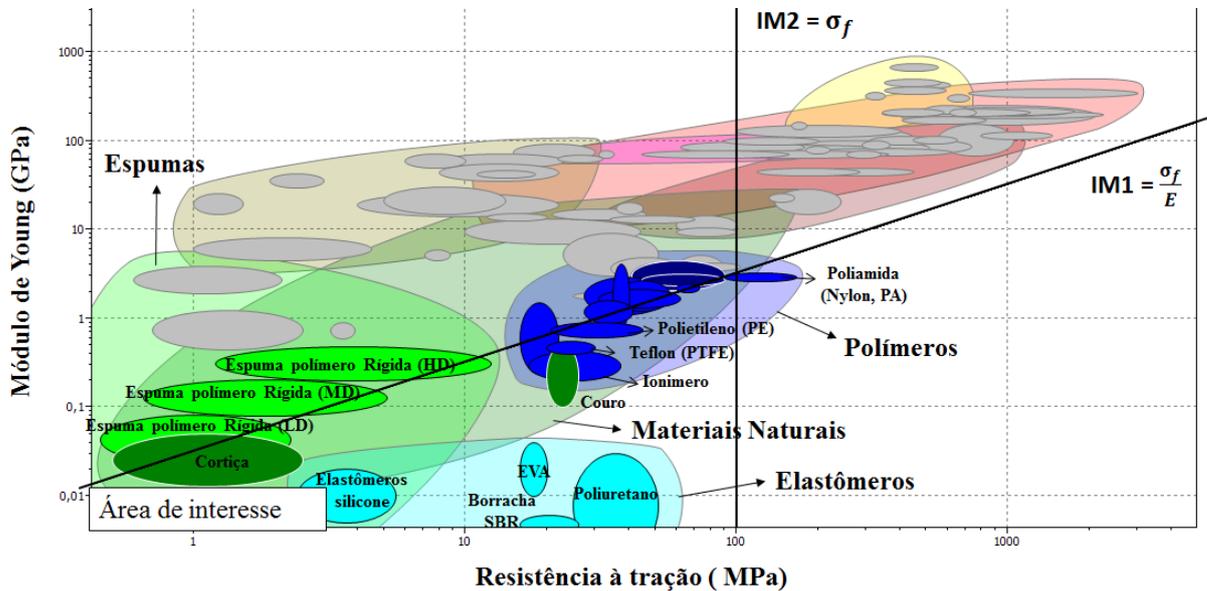
Desejando minimizar o tamanho da área de contato

$$b \leq 2,3\left(\frac{\sigma_f^2 R^2}{0,325E^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$IM1 = \frac{\sigma_f}{E} \tag{17}$$

De acordo com os índices de mérito foi plotado o gráfico de modulo de elasticidade por resistência a tração, como pode ser observado na Figura 6. Os materiais mais adequados são os que apresentam menor módulo de elasticidade e menor resistência a tração, logo a região de interesse é área inferior à esquerda.

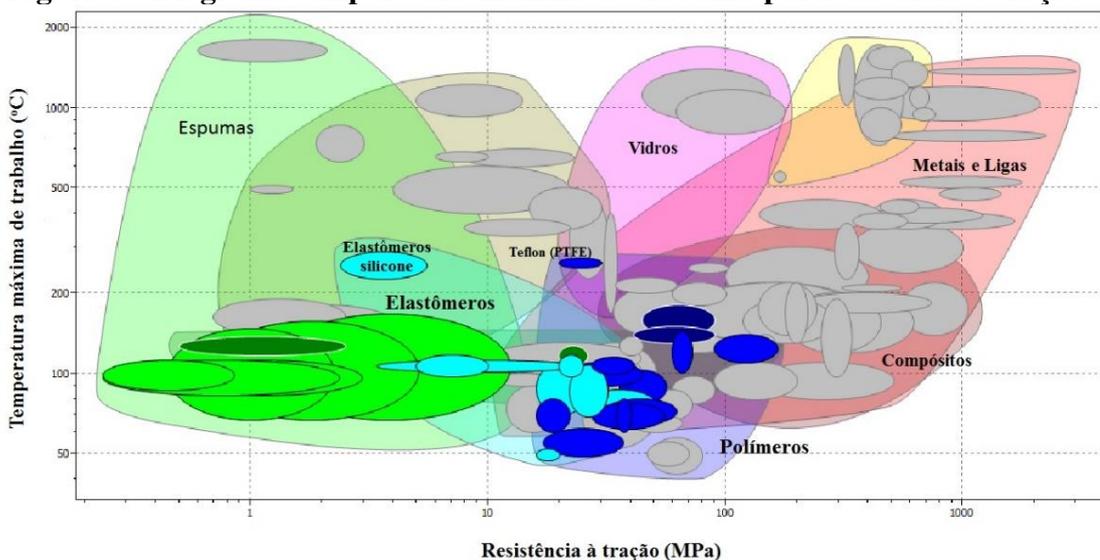
Figura 6 - Diagrama de Módulo de Young por resistência a tração para uma junta de vedação



Fonte: (CES EDUPACK, 2017)

Como esperado, os materiais candidatos para uma junta de vedação são os elastômeros, espumas e polímeros. A temperatura de trabalho é um fator limitante desse projeto, já que o reator vai ser aquecido até temperaturas de 400 °C. Foi plotado o gráfico de temperatura máxima de trabalho por resistência a tração, como pode observado na Figura 7.

Figura 7 - Diagrama temperatura máxima de trabalho por resistência a tração.



Fonte: (CES EDUPACK, 2017)

Portanto, de acordo com as propriedades mecânicas da junta de vedação e a temperatura máxima de trabalho. O Politereftalato de etileno ou Teflon (PTFE) foi selecionado como material aplicado para a junta de vedação, por apresentar uma baixa tensão de assentamento, uma alta estabilidade química e por apresentar maior temperatura de trabalho dentre os polímeros e elastômeros, podendo operar em temperaturas na faixa de 260 °C (DUPONT).

5.2 CÁLCULOS ESTRUTURAIS

De acordo com a norma ASME seção VIII e a Equação 11, foi determinado a pressão de trabalho máximo. Considerando essa condição, a pressão de trabalho para uma razão de diâmetros de 1,5 e o limite de escoamento e o valor da resistência a tração do aço inoxidável AISI 316 nas condições de trabalho à 400 °C descrito na Tabela 3. A máxima pressão de trabalho encontrada foi de 40,54 MPa.

CARGA NO PARAFUSO

O carregamento mínimo de assentamento nas condições do projeto W_{m2} foi de 5,801 KN, utilizando a Equação 12, na qual a junta estará localizada a 31,44 mm do ponto de reação, a distância do assentamento (b) é de 5,34 mm e a tensão de assentamento é igual 11 MPa para uma junta de PTFE (DUPONT).

O carregamento no parafuso para resistir às condições de trabalho W_{m1} utilizando a Equação 13, com pressão de 16,1 MPa e fator da junta de 2,75 encontrou-se que o valor da força requerida nos parafusos é 36,27 KN. O carregamento do parafuso para resistir de condições de trabalho é maior do que o carregamento mínimo para assentar a junta.

Calculando a área da seção transversal do parafuso, a partir da carga encontrada, através da Equação 18 (ASME, 2010), foi encontrado o valor de $4,93 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

$$A_{m1} = W_{m1}/S_b \quad (18)$$

Onde novamente A_{m1} é área da seção transversal do parafuso e S_b é a tensão máxima no parafuso na condição de operação.

Considerando que a flange possui 6 furos, a área de cada parafuso tem que ser maior que $8,22 \times 10^{-5} \text{ m}^2$, logo o diâmetro mínimo tem que ser 10,2 mm. Portanto, neste projeto foi selecionado parafuso ISO 4762 M12 x 30 mm.

5.3 CRITÉRIO DE FALHA ESTÁTICA DO REATOR

Foram calculadas as tensões utilizando os critérios de escoamento von Mises e Tresca, descritos na Equação 6 e 7, considerando que a pressão de trabalho é 16,1 MPa e a razão de diâmetros de 1,5. As tensões calculadas no cilindro podem ser observadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Tipos de tensões no cilindro de reação

Tipos de tensão	Valor (MPa)
Tensão tangencial	41,86
Tensão axial	12,88
Tensão de von Mises	50,19
Tensão de cisalhamento	57,96

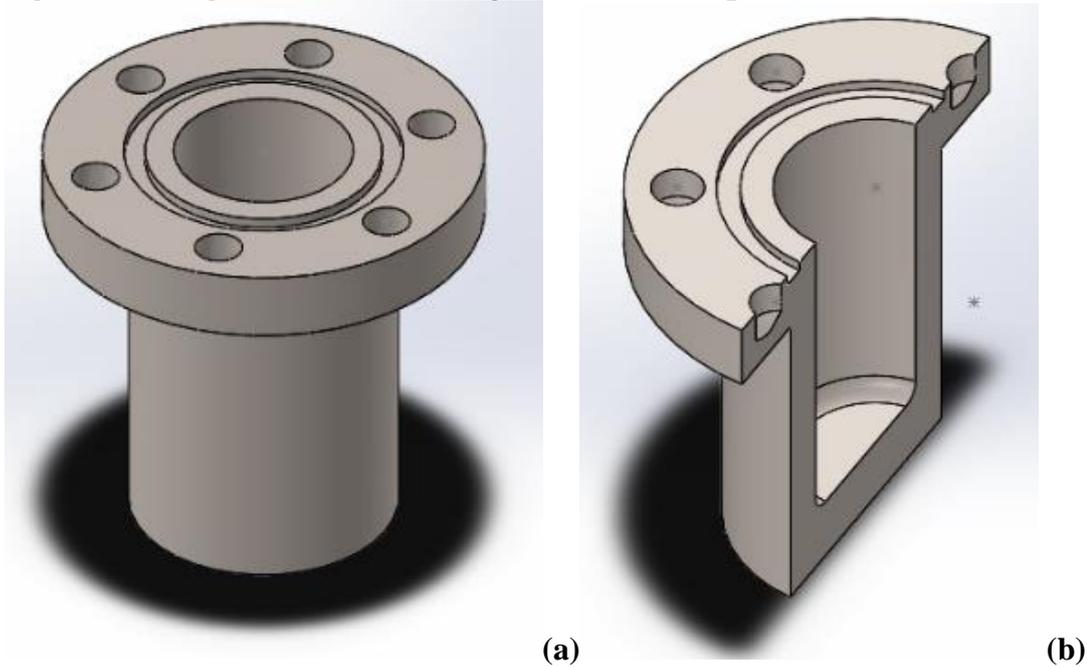
Fonte: Próprio Autor (2017)

Considerando que os valores de tensão de Von Mises e tensão de cisalhamento não excederam o valor do limite de escoamento do material, de 120 MPa à 400 °C, o vaso de pressão projetado não tem tendência à falhas estáticas.

5.4 DESIGN DO REATOR

O Design do reator foi realizado no software SolidWorks 2009. O projeto consistiu de quatro principais elementos. O primeiro elemento é um cilindro com dimensões de diâmetro interno de 50,80 mm e a razão entre o diâmetro interno e externo de 1,5 e a parte flangeada com diâmetro de 125 mm, como pode ser observado na Figura 8. Também, neste cilindro foi considerado seis furos de 12 mm de diâmetro com perfuração de 10 mm.

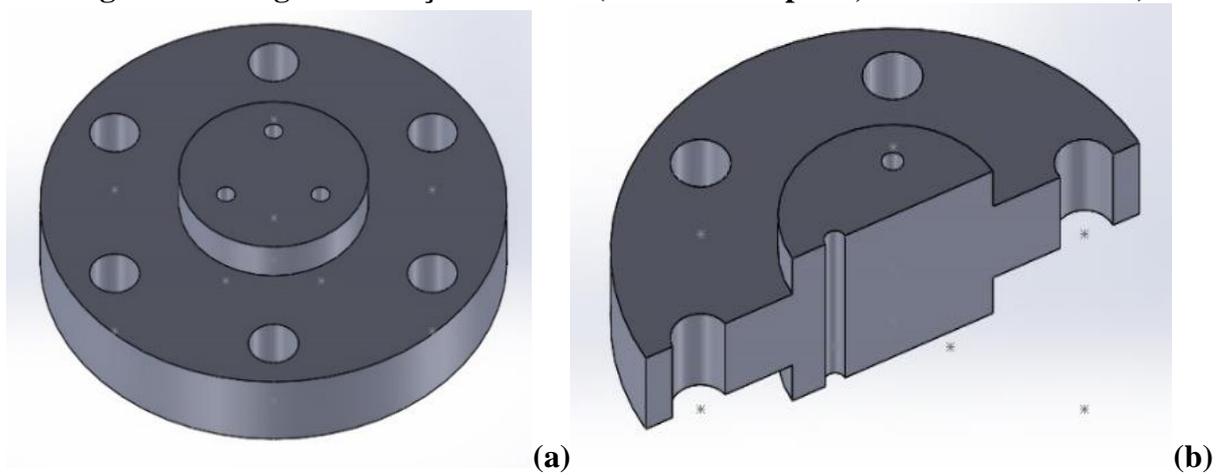
Figura 8 - Design do cilindro de reação (a - vista completa; b - vista seccionada)



Fonte: Próprio Autor (2017)

O segundo elemento do projeto consistiu da tampa flangeada do reator, a tampa possuiu uma espessura de 20 mm com ressalto na parte interna e externa, como pode ser observado na Figura 9. A tampa do reator foi considerada como uma flange cego com seis terminações para fixação e três furos na parte central para acessórios como injeção de gás, medidor de pressão e temperatura.

Figura 9 - Design da cabeça do reator (a- Vista completa; b- Vista seccionada)

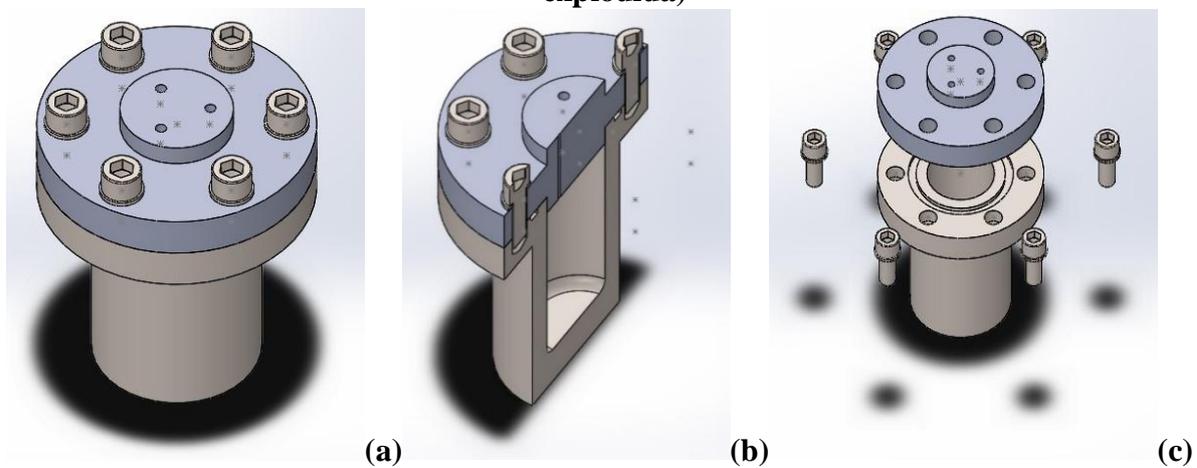


Fonte: Próprio Autor (2017)

O terceiro componente do projeto foi a junta de vedação, neste design foi considerado um rebaixo de 6 mm para assentamento. A junta foi considerada como um anel O-ring com perfil retangular de 3 mm de altura e 6 mm de largura e diâmetro externo de 79 mm.

Para fixação foi selecionado os parafusos ISO 4762 M12x30 mm. O parafuso foi selecionado de acordo com o suplemento SOLIDWORKS 2009 Toolbox a partir do diâmetro do furo de 12 mm, esse parafuso é comercial e pode ser facilmente adquirido. O reator com a flange montado com os parafusos pode ser observado na Figura 10.

Figura 10 - Design do reator completo (a-Vista completa; b- Vista seccionada; c- Vista explodida)

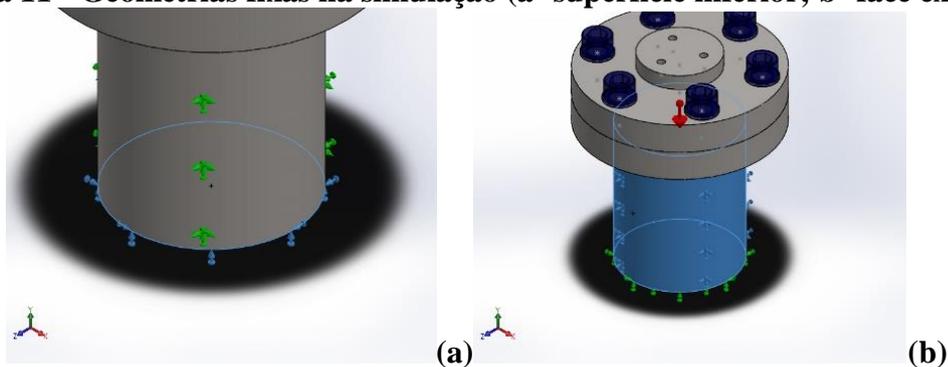


Fonte: Próprio Autor (2017)

5.5 ANÁLISE DE ELEMENTOS FINITOS

Foram fixadas a face externa e a face inferior, considerando que as mesmas não podem sofrer deformação, como pode ser observado na Figura 11.

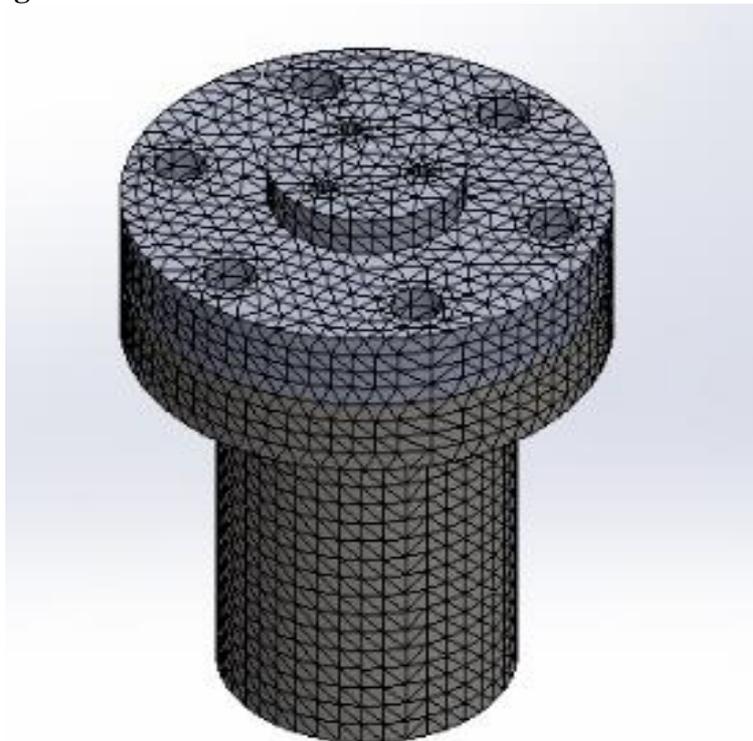
Figura 11 - Geometrias fixas na simulação (a- superfície inferior; b- face externa)



Fonte: Próprio Autor (2017)

Foi gerado uma malha como pode ser observada na Figura 12, com um número total de elementos e nós de respectivamente de 34152 e 51976 e cada elemento com dimensões $5,685 \pm 0,284$ mm,

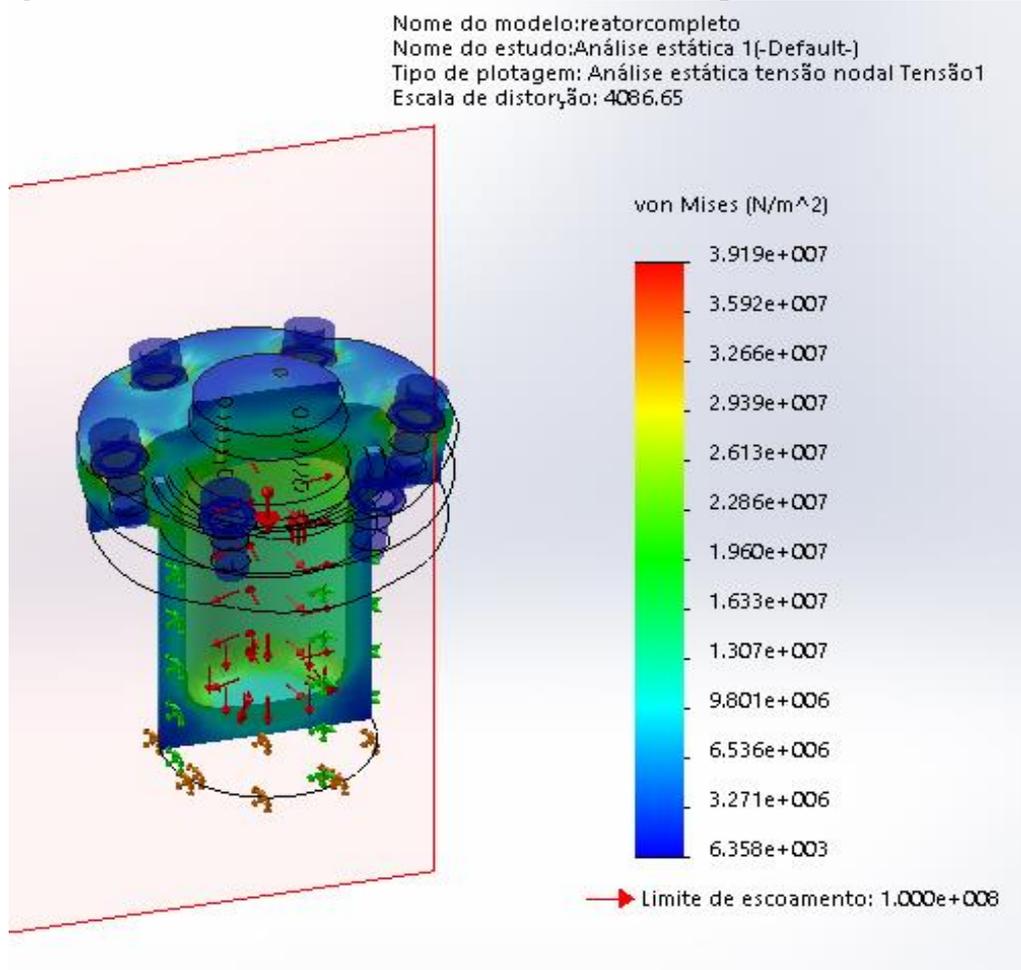
Figura 12 - Malha utilizada na análise de elementos finitos



Fonte: Próprio Autor (2017)

Com isso, foi realizado a simulação de elementos finitos nos componentes do projeto. O primeiro dado importante é a distribuição de tensão de von Mises na estrutura do reator. Como pode ser observado na Figura 13, as regiões de maior tensão ficaram concentrados na superfície interna do reator e nas áreas perto dos parafusos. A tensão de von Mises máxima encontrada na simulação foi de 39,18 MPa que é menor que o limite de escoamento do material, garantindo assim a segurança do projeto.

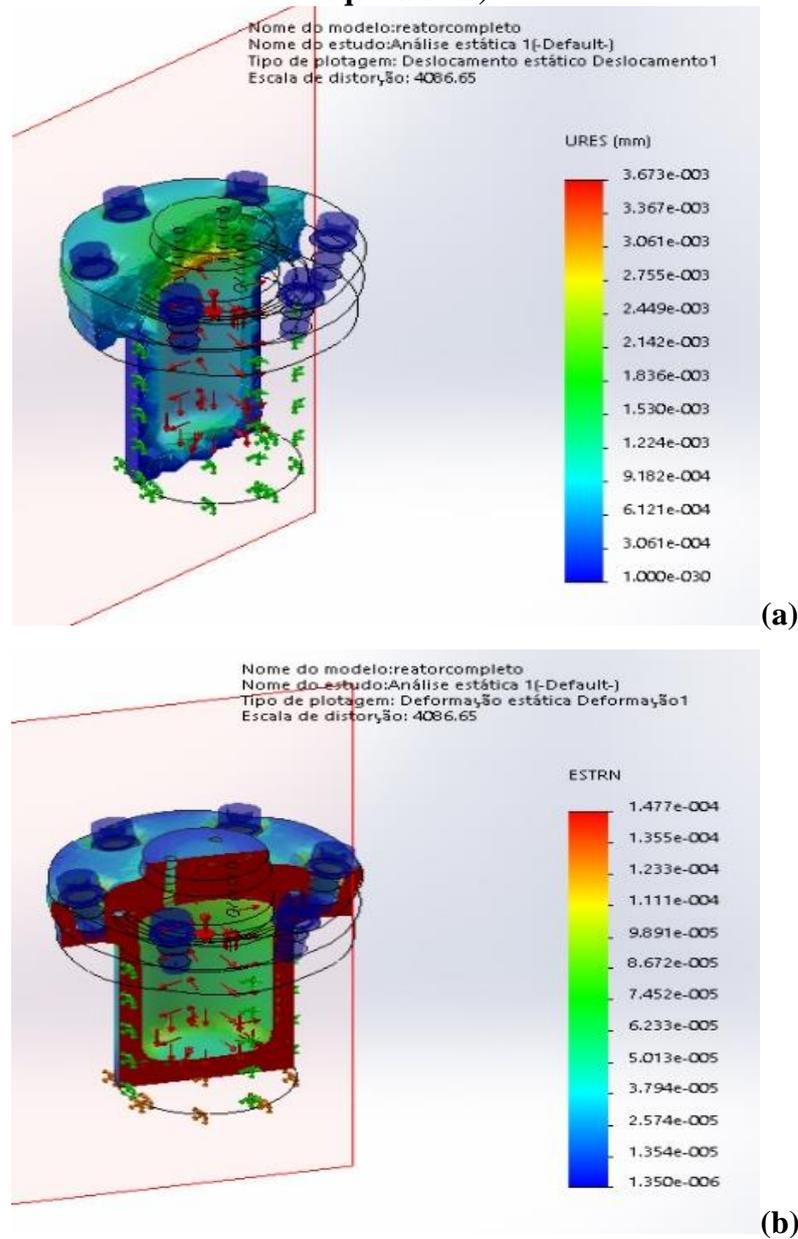
Figura 13 - Resultado da análise de elementos finitos por tensão de von Mises



Fonte: Próprio Autor (2017)

Além da análise de tensão, a simulação gerou dados sobre o deslocamento e a deformação nas paredes do reator. A região onde encontra-se maior campo de deslocamento e deformação ocorreu na tampa do reator e nas conexões entre o parafuso. Esse comportamento é esperado devido que a pressão interna exerce uma força hidrostática na tampa. Os resultados podem ser observados na Figura 14.

Figura 14 - Resultado da análise de elementos finitos (a- Deslocamento; b-Deformação equivalente)



Fonte: Próprio Autor (2017)

De acordo com a análise de elementos finitos foi possível determinar a segurança do projeto e garantir que não ocorrerá falhas, uma vez que a maior tensão de von Mises obtida na simulação é um terço do limite de escoamento do material na temperatura de trabalho.

5.6 EXPERIMENTO DE DEGRADAÇÃO EM UM REATOR COMERCIAL

Foi encontrada perda de massa de $3,4 \% \pm 0,3 \%$ referente a quantidade de resina removida parcialmente do compósito. Após o processamento no reator foi observado que era

possível facilmente remover manualmente parte das fibras do compósito. Em outras partes as fibras ainda estavam impregnadas com a matriz. Estas observações, demonstradas na Figura 15, sugerem que a remoção da matriz ocorreu, mas, de modo parcial. A Figura 15.a é do compósito utilizado antes do processamento, enquanto, a Figura 15.b foi referente do compósito após a degradação da resina por fluido supercrítico e pela remoção manual das fibras. Foi observado que conseguiu uma certa quantidade de fibras na qual não estavam impregnadas com resina que pode ser observada na Figura 15.b na lateral direito e uma parte do compósito na qual teve mínima remoção da matriz observado na lateral esquerda.

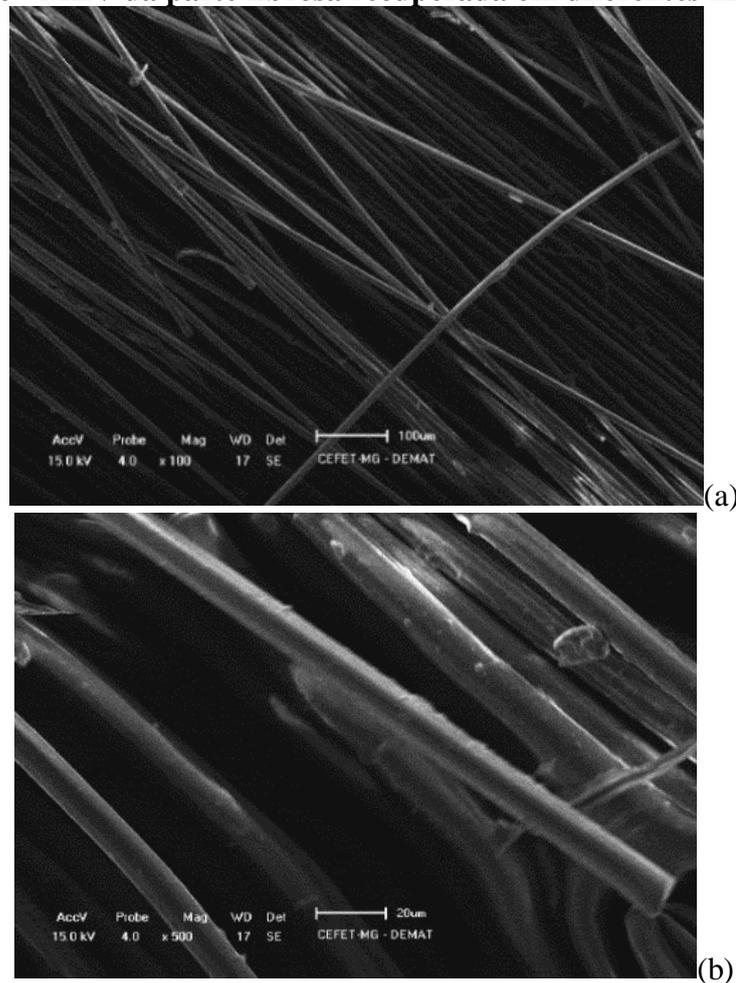
Figura 15 -Compósito de fibra de carbono (a-compósito inicial; b-após processamento)



Fonte: Próprio Autor (2017)

O resultado da morfologia das fibras recuperadas observado ao MEV é mostrado na Figura 16. Nas imagens obtidas com menor ampliação foi constatado que as fibras recuperadas não estavam completamente impregnadas com a matriz polimérica, novamente indicando que ocorreu a remoção da resina. Por outro lado, foi possível observar a presença de incrustações nas imagens obtidas com maior ampliação corroborando com a hipótese de recuperação parcial. Essas incrustações podem ser originadas da resina na qual não foi completamente solubilizada pelo n-propanol supercrítico.

Figura 16 - MEV da parte fibrosa recuperada em diferentes magnitudes



Fonte: Próprio Autor (2017)

Diversos são os fatores para garantir a eficiência da recuperação por reciclagem química. Dauget *et al* (2015) observaram que a presença de um catalisador de caráter básico aumenta a porcentagem de recuperação das fibras. Piñero-Hernanz *et al* (2008) observaram que temperatura e pressão superiores ao limiar supercrítico garante maior remoção da resina. Como

o procedimento adotado nesse trabalho não utilizou catalisador e a pressão e temperatura se mantiveram constante no limiar supercrítico a taxa de remoção da parte fibrosa e a morfologia da fibra está de acordo com o esperado.

6 CONCLUSÃO

A partir dos cálculos do código ASME VIII para vaso de pressão, foram determinados os principais parâmetros do reator. O desenho do reator foi construído no SOLIDWORKS, de tal forma que fosse fácil de manufaturar, com o fechamento do reator através de um flange conectada por parafusos Allen M12. Todas as componentes do reator foram selecionadas com objetivo de minimizar o custo e maximizar a segurança para suportar as condições de trabalho, assim podendo ser obtidas comercialmente. A segurança do reator foi comprovada de acordo com análise de elementos finitos, na qual foi possível simular o comportamento do reator quando submetido a uma pressão constante. De acordo com a análise, foi observada que a máxima tensão de von Mises no reator é um terço do limite de escoamento do material na temperatura de trabalho, logo, o material não irá falhar nas condições de operação. Foi possível concluir que o projeto é viável e suporta a pressão e temperatura necessária para a produção de fluidos supercríticos. Também, foi realizado um teste de degradação preliminar utilizando um reator comercial com as dimensões semelhantes do que foi projeto. De acordo com o teste, o reator suportou as condições de trabalho da região supercrítica do isopropanol e foi possível identificar que fluidos supercríticos conseguem degradar a resina termorrígida e conseqüentemente recuperar parcialmente as fibras. É necessários testes para avaliar a utilização do fluido supercrítico como método de reciclagem de compósitos e formas de otimizar o processo para uma maior recuperação das fibras.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

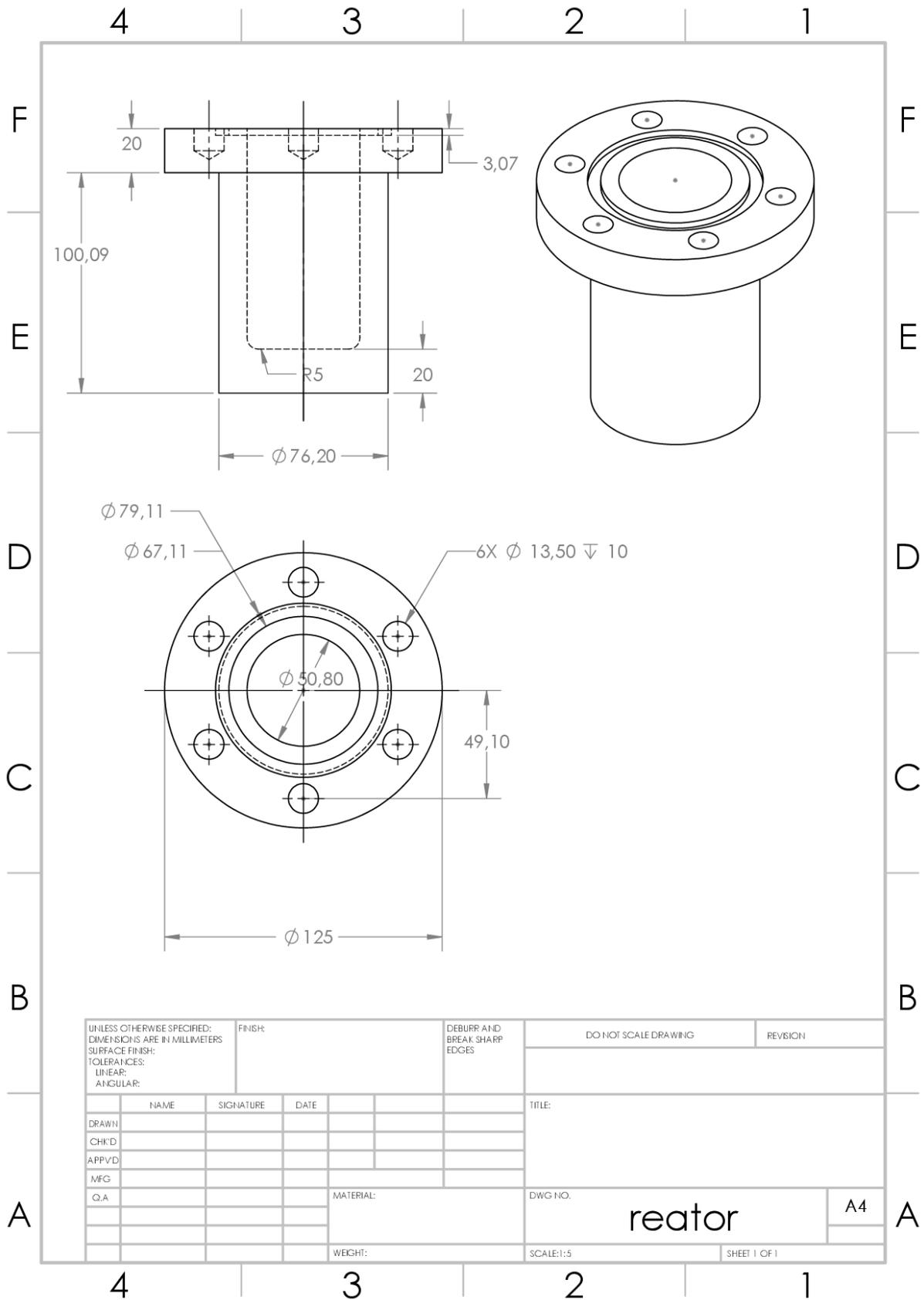
- Como sugestão de trabalhos, propõe a fabricação do reator nas dependências do CEFET-MG.
- Propõe a utilização de fluidos supercríticos para outras aplicações como síntese verde e secagem supercrítica.
- Propõe uma pesquisa mais abrangente sobre a reciclagem de compósitos, identificando os principais parâmetros e otimizando o processo.

8 BIBLIOGRAFIA

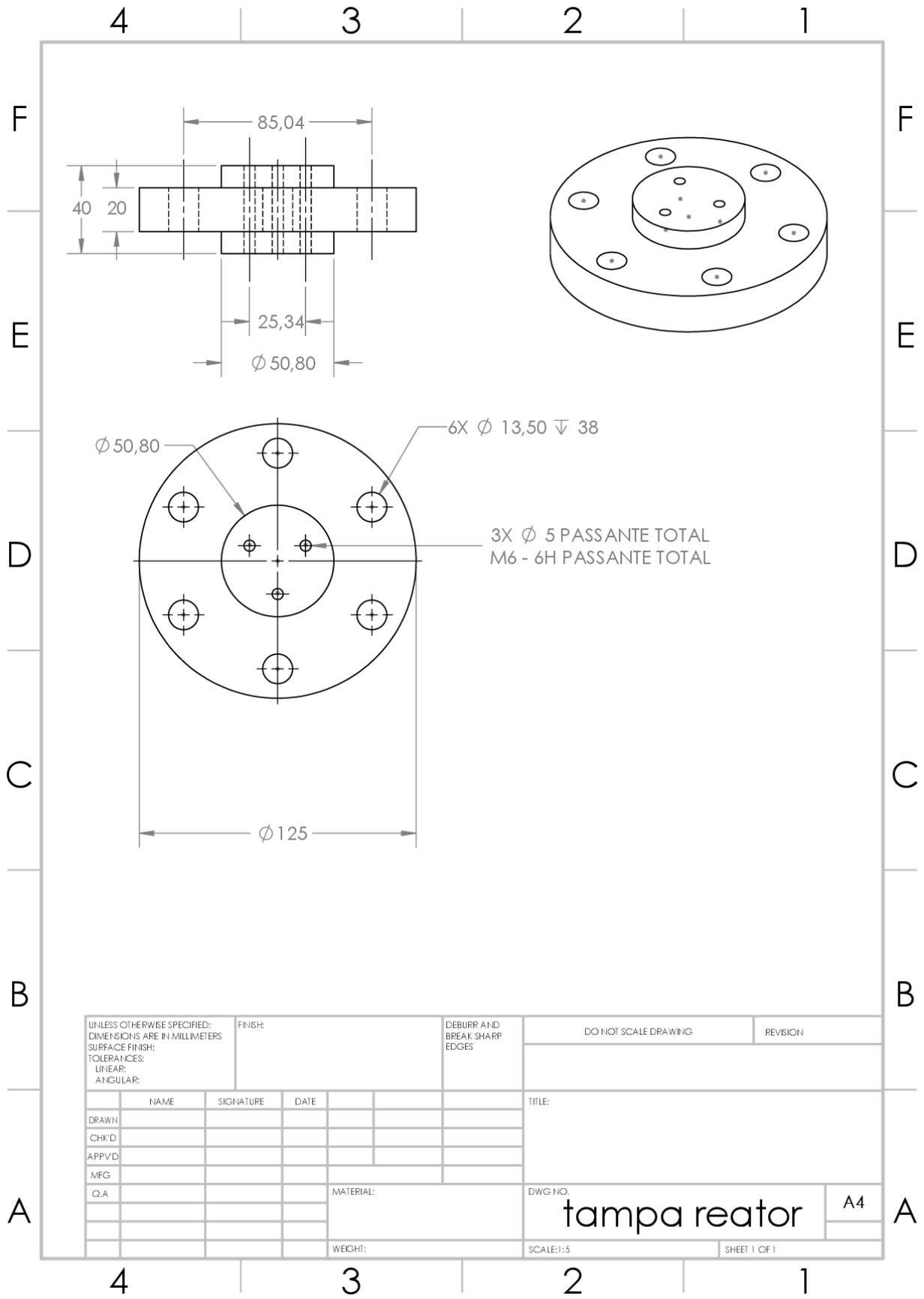
- ASHBY, M. **Materials Selection in Mechanical Design**. 4a. ed. Oxford: Elsevier, 2010.
- ASME. **BPVC Section VIII-Rules for Construction of Pressure Vessels Division 1**. New York: ASME International, 2010.
- BERMEJO, M. D.; RINCÓN, D.; VAZQUEZ, V. Supercritical water oxidation: Fundamentals and reactor modeling. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 13, p. 79-87, 2007.
- BERTUCCO, A.; VETTER, G. **High Pressure Process Technology: Fundamentals and Applications**. Amsterdam-London - New York- Oxford - Paris - Shannon - Tokyo: ELSEVIER, v. IX, 2001.
- DAUGET, M. et al. Recycling of CFRP for High Value Applications: Effect of Sizing Removal and Environmental Analysis of the SuperCritical Fluid Solvolysis. **Procedia CIRP**, 29, 2015. 734-739.
- D'ERRICO, F. **Materials Selection by a Hybrid Multi-Criteria Approach**. Milan: Springer, 2015.
- DIETER, G. E. **Mechanical Metallurgy**. 3. ed. Londres: McGraw-Hill Education , 1989.
- DOUTHETT, J. Heat Treating of Stainless Steels. In: INTERNATIONAL, A. **Heat Treating**. 3a. ed. OHIO: ASM International, v. IV, 1991. p. 1682-1825.
- DUPONT. **Properties Handbook: TEFLON PTFE**. Dupont. Wilmington, p. 38.
- ERKEY, C. Fundamental Aspects of Supercritical Fluids. In: ERKEY, C. **Supercritical Fluids and Organometallic Compounds: From Recovery of Trace Metals to Synthesis of Nanostructured Materials**. 1a. ed. [S.l.]: Elsevier, v. 1, 2011. Cap. 2, p. 11-19.
- JIANG, G. et al. Characterisation of carbon fibres recycled from carbon fibre/epoxy resin using supercritical n-propanol. **Composites Science and Technology**, 2009. p192-198.
- LAMONS. **Gasket Handbook: A technical guide to gasketing and bolted joints**. Houston, p. 172. 2012.
- LUO, X. et al. Corrosion behavior of austenitic and ferritic steels in supercritical water. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 4, n. 2, p. pp.147-154, 2008.
- MIRACLE, D. B.; DONALDSON, S. L. Introduction to composites. In: MIRACLE, D. B.; DONALDSON, S. L. **ASM Handbook: Composites**. Ohio: ASM International, 2001. p. p3-18.
- MOAVENI, S. **Finite element analysis: theory and application with ANSYS**. 3. ed. Londres: Pearson Education, 2008.

- MORIN, C. et al. Near- and supercritical solvolysis of carbon fibre reinforced polymers (CFRPs). **The Journal of Supercritical Fluids**, 2012. p232-240.
- OLIVEAUX, 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**, 72, 2015. 61-99.
- OLIVEAUX, G.; DANDY, O.; LEEKE, G. A. Degradation of a model epoxy resin by solvolysis routes. **Polymer Degradation and Stability**, 2015. p96-103.
- PICKERING, S. J. Recycling technologies for thermoset composite materials—current status. **Composites: Part A**, 37, 2006 2006. 1206-1215.
- PIÑERO-HERNANZ, R. et al. Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, 2008. p454-461.
- RYBICKA, J.; TIWARI, A.; LEEKE, A. G. Technology readiness level assessment of composites recycling. **Journal of Cleaner Production**, 112, 2016. 1001-1012.
- SEBAIBI, N. et al. Mechanical properties of concrete-reinforced fibres and powders with crushed thermoset composites: The influence of fibre/matrix interaction. **Construction and Building Materials**, 29, 2012. 332-338.
- SOUZA, V. R. **Construção de um Reator de Oxidação em Água Supercrítica para Destruição de Resíduos Farmacêuticos**. Brasília: [s.n.], 2015.
- VADILLO, V. et al. Problems in Supercritical Water Oxidation Process and Proposed Solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 23, p. 7617–7629, 2013.
- VALERO, C. F.; MENDOZA, A. O.; ANDRÉS, J. A. Mechanical recycling and composition effects on the properties and structure of hardwood cellulose-reinforced high density polyethylene eco-composites. **Composites: Part A**, 69, 2015. 94-104.
- WITTEN, E.; KRAUS, T. **Composites Market Report 2015**. AVK - Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe. Frankfurt. 2015.
- XU, D.; WANG, S.; HUANG, S. Transpiring wall reactor in supercritical water oxidation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 11, p. 2626–2639, 2014.
- YANG, P. et al. Highly efficient solvolysis of epoxy resin using poly(ethylene glycol)/NaOH. **Polymer Degradation and Stability**, 2012. p1101-1106.
- YANG, Y. et al. Recycling of composites materials. **Chemical Engineering and Processing: Process Intesification**, 51, 2012. 53-68.

9 ANEXO



UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS		FINISH:		DEBURR AND BREAK SHARP EDGES		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
SURFACE FINISH:									
TOLERANCES:									
LINEAR:									
ANGULAR:									
		NAME		SIGNATURE		DATE		TITLE:	
DRAWN									
CHK'D									
APP'VD									
MFG									
Q.A									
				MATERIAL:		DWG. NO.		reactor	
								A4	
				WEIGHT:		SCALE:1:5		SHEET 1 OF 1	



UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS SURFACE FINISH: TOLERANCES: LINEAR: ANGULAR:			FINISH:		DEBURR AND BREAK SHARP EDGES		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
DRAWN			SIGNATURE		DATE		TITLE:			
CHK'D										
APP'VD										
MFG										
Q.A					MATERIAL:		DWG. NO.		A4	
					WEIGHT:		tampa reator			
							SCALE: 1:5		SHEET 1 OF 1	