



**Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais**



**Dissertação de Mestrado**

**Vitor Hugo Aguilar Cabral Lage**

**Avaliação da interface matriz-reforço e propriedades mecânicas de compósitos de resina epóxi reforçada por fibras de carbono oxidadas com sizing de nanotubos de carbono funcionalizados.**

**Belo Horizonte**

**Março de 2019**

Vitor Hugo Aguilar Cabral Lage

**Avaliação da interface matriz-reforço e propriedades mecânicas de compósitos de resina epóxi reforçada por fibras de carbono oxidadas com sizing de nanotubos de carbono funcionalizados.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Claudinei Rezende Calado

Belo Horizonte

Março de 2019

L174a Lage, Vitor Hugo Aguilar Cabral.  
Avaliação da interface matriz-reforço e propriedades mecânicas de compósitos de resina epóxi reforçada por fibras de carbono oxidadas com *sizing* de nanotubos de carbono funcionalizados / Vitor Hugo Aguilar Cabral Lage. - 2019.  
123 f. : il.  
Orientador: Claudinei Rezende Calado.  
  
Dissertação (mestrado) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2019.  
Bibliografia.  
  
1. Materiais compósitos. 2. Resinas epóxi. 3. Fibras de carbono. 4. Nanotubos de carbono. I. Calado, Claudinei Rezende. II. Título.  
  
CDD: 620.118



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

*DISSERTAÇÃO DE MESTRADO*  
*"AVALIAÇÃO DA INTERFACE MATRIZ-REFORÇO E*  
*PROPRIEDADES MÊCANICAS DE COMPÓSITOS DE*  
*RESINA EPÓXI REFORÇADA POR FIBRAS DE*  
*CARBONO OXIDADAS COM SIZING DE NANOTUBOS*  
*DE CARBONO FUNCIONALIZADOS"*

Autor: Vitor Hugo Aguilar Cabral Lage

Orientador: Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado (ORIENTADOR)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Belo Horizonte, 28 de Março de 2019.

## **AGRADECIMENTOS**

À CAPES pelo suporte financeiro.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) e ao Departamento de Engenharia de Materiais pelos ensinamentos.

Ao Professor Dr. Claudinei Rezende Calado pela oportunidade da realização deste trabalho, pela orientação, os ensinamentos e conhecimento compartilhado.

À Talitha Fidelis pelo apoio, carinho e incentivo nos momentos difíceis.

Aos meus familiares por depositar confiança em minha jornada.

Às empresas Toho Tenax (atual Teijin) e Texiglass por fornecer gratuitamente as fibras de carbono. Sem esta doação seria impossível executar este trabalho.

À Hállen Rezende Calado e ao CTnano por fornecer os nanotubos de carbono.

Ao Dr. Sidney Nicodemos da Silva pela atenção e por compartilhar seus conhecimentos.

Ao Dr. Carlos Eduardo dos Santos pela ajuda, atenção e paciência na realização da microscopia de força atômica.

À M.e Luiza De Lazari Ferreira por compartilhar seu material e seus conhecimentos, além de ajudar na realização deste trabalho.

À PUC-Minas pela oportunidade de realização da microscopia eletrônica de varredura e a técnica Edilene pela atenção.

Aos companheiros do CEFET, João Vitor Raimundo, Pedro Penna, Rodrigo Silva e Mateus Rodrigues.

Aos companheiros do mestrado, Silvio Osório, Pedro Ramos, Darlan Vale, Marcelo Madureira e Anderson.

Ao Dr. Renato Siqueira pelas dicas e ensinamentos.

À Dra. Kátia Michelle Freitas pela ajuda e atenção na realização da espectroscopia uv-vis-infravermelho.

Aos técnicos mecânicos do DEMAT, Carlos e Giovani pela confecção dos componentes utilizados neste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

## EPÍGRAFE

“É mais fácil desintegrar um átomo do  
que um preconceito”

Albert Einstein

## RESUMO

O crescente desenvolvimento tecnológico exige cada vez mais materiais e componentes de elevados desempenhos mecânicos, térmicos, resistência química associados à baixa massa específica. Estas propriedades podem ser encontradas nos materiais compósitos de matriz polimérica epóxi reforçados com fibra de carbono. Além disto, a dopagem deste tipo de compósitos empregando nanotubos de carbono (NTC) potencializa ainda mais as suas propriedades mecânicas e térmicas. Neste trabalho foi avaliado a formação de uma nova fase em compósitos na região de interface entre a matriz epóxi e fibras de carbono oxidadas com *sizing* de nanotubos de carbono funcionalizados e o seu efeito no aumento da resistência mecânica. Foi realizado o *sizing* de nanotubos de carbono nos teores de 0,10%, 0,30% e 0,50% em peso pelo método de *coating*. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram boa dispersão na deposição de 0,10% e 0,30% de NTC, enquanto o teor 0,50% apresentou a formação de aglomerados. A avaliação da interface nos compósitos empregando microscopia de força atômica (AFM) indicou a formação de uma nova fase após o tratamento superficial das fibras, enquanto a microscopia eletrônica de varredura mostrou uma melhor adesão da resina epóxi nas fibras de carbono após fratura para os teores de 0,10% e 0,30% de nanotubos de carbono. O ensaio de tração mostrou um aumento de 24,2% na tensão limite de ruptura, 18,0% no módulo de elasticidade e 22,2% na tenacidade para deposição de 0,10% de NTC, enquanto o ensaio de flexão mostrou um aumento de 30,2% na tensão limite de ruptura e aumento de 77,2% no módulo de elasticidade para 0,10% de NTC depositados. A deposição de 0,50% não apresentou variações significativas. Os valores para resistência ao impacto foram estatisticamente iguais para todas amostras. Os resultados indicam a formação da interfase de maior resistência mecânica nos compósitos confeccionados após *sizing* de NTC em 0,10% e 0,30%, o que reflete nas suas melhores propriedades mecânicas.

Palavras-chave: compósitos, epóxi, fibra de carbono, *sizing*, nanotubos de carbono.



## ABSTRACT

The increasing technological development increasingly demands materials and components of high mechanical performances, thermal, chemical resistance associated with low specific mass. These demands can be found in carbon fiber reinforced epoxy polymer matrix composites. In addition, the doping of this type of composites with carbon nanotubes (CNT) further enhances their properties. This work evaluated the formation of a new phase in composites in the interface region between the epoxy matrix and oxidized carbon fibers with sizing of functionalized carbon nanotubes, besides evaluating variations in mechanical resistance. Was fulfilled the sizing of carbon nanotubes at the levels of 0.10%, 0.30% and 0.50% by weight by the coating method. The micrographs obtained by scanning electron microscopy (SEM) indicated good dispersion in the deposition of 0.10% and 0.30% of CNT, while the 0.50% content presented the formation of agglomerates. The evaluation of the interface in the composites using atomic force microscopy (AFM) indicated the formation of a new phase after the superficial treatment of the fibers, whereas the scanning electron microscopy showed a better adhesion of the epoxy resin in the carbon fibers after fracture to the contents of 0.10% and 0.30% of carbon nanotubes. The tensile test showed a 24.2% increase in tensile strength, 18.0% in the modulus of elasticity and 22.2% in the toughness for 0.10% CNT deposition, while the flexural test showed a increase of 30.2% in the rupture limit stress and increase of 77.2% in the modulus of elasticity to 0.10% deposited CNT. The deposition of 0.50% did not show significant variations. The values for impact strength were statistically the same for all samples. The results indicated the formation of the interface of higher mechanical strength in the composites made after sizing of CNT by 0.10% and 0.30%, which reflects in its better mechanical properties.

Keywords: composites, epoxy, carbon fibers, sizing, carbon nanotubes.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Curvas tensão vs deformação das fases matriz e reforço (a) e do material compósito (b).....                                       | 20 |
| Figura 2 - Anel epóxi. ....                                                                                                                  | 24 |
| Figura 3 - Estrutura química da resina epóxi diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA). .                                                        | 25 |
| Figura 4 - Estrutura química da resina epóxi-novolaca (REPN). ....                                                                           | 25 |
| Figura 5 - Estrutura química da resina epóxi triglicidil tris(hidroxifenil) metano (TTHM). ....                                              | 26 |
| Figura 6 - Estrutura química da resina epóxi tetraglicidil metileno dianilina (TGMDA). ....                                                  | 26 |
| Figura 7 - Estruturas química dos endurecedores de amina alifática: a) dietileno triamina (DETA), b) trietileno de tetramina (TETA). ....    | 27 |
| Figura 8 - Estruturas química dos endurecedores de amina aromática: a) 4,4' diaminodifenilmetano (DDM), b) diaminodifenilsulfona (DDS). .... | 27 |
| Figura 9 - Estruturas químicas dos endurecedores do tipo anidrido:<br>a) anidrido metil nádic, b) anidrido ftálico. ....                     | 27 |
| Figura 10 - Subdivisão dos tipos de reforços em materiais compósitos .....                                                                   | 29 |
| Figura 11 - Esquematização da Interface.....                                                                                                 | 30 |
| Figura 12 - Estrutura química da PAN e da FC após pirólise. ....                                                                             | 32 |
| Figura 13 - Esquematização da estrutura do fio de fibra de carbono. ....                                                                     | 32 |
| Figura 14 - Micrografia de um fio de fibra de carbono. ....                                                                                  | 33 |
| Figura 15 - Esquematização do processo de obtenção de fibras de carbono a partir da PAN. ....                                                | 33 |
| Figura 16 - Tratamentos superficiais em fibras de carbono .....                                                                              | 35 |
| Figura 17 - Tecido a) plano e b) diagonal.....                                                                                               | 36 |
| Figura 18 - Estrutura do grafeno e do nanotubos de carbono. ....                                                                             | 37 |
| Figura 19 - Esquematização da estrutura dos nanotubos de carbono. ....                                                                       | 38 |
| Figura 20 - Esquematização da funcionalização do nanotubos de carbono. ....                                                                  | 40 |
| Figura 21 - Esquematização do cisalhamento dos aglomerados de NTC por rolos. ....                                                            | 41 |
| Figura 22 - Esquematização do processamento <i>hand lay-up</i> .....                                                                         | 43 |
| Figura 23 - Fluxograma das etapas e análises realizadas no trabalho. ....                                                                    | 45 |
| Figura 24 - Esquematização do cone de spray formado durante o <i>coating</i> . ....                                                          | 49 |

|                                                                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 25 - Esquematização do <i>coating</i> realizado nas fibras de carbono. ....                                                                                                   | 50 |
| Figura 26 - Corpo de prova para ensaio de tração. ....                                                                                                                               | 52 |
| Figura 27 - Corpo de prova para ensaio de flexão. ....                                                                                                                               | 53 |
| Figura 28 - Corpo de prova para ensaio de impacto. ....                                                                                                                              | 53 |
| Figura 29 - Micrografias da superfície da a) fibra de carbono e b) fibra de carbono oxidada. (MEV-Shimadzu).....                                                                     | 56 |
| Figura 30 - Micrografias da superfície da a) fibra de carbono e b) fibra de carbono oxidada. (MEV-Jeol).....                                                                         | 57 |
| Figura 31 - Espectros FTIR das fibras de carbono branca e fibras de carbono oxidadas.....                                                                                            | 58 |
| Figura 32 - Curva TGA das fibra de carbono branca e fibra de carbono oxidada em atmosfera inerte de $N_2$ . ....                                                                     | 60 |
| Figura 33 - Curvas TGA e DTG da fibra de carbono oxidada. ....                                                                                                                       | 61 |
| Figura 34 - Espectro FTIR dos nanotubos de carbono oxidados .....                                                                                                                    | 62 |
| Figura 35 - Curvas TG e DTG dos nanotubos de carbono.....                                                                                                                            | 63 |
| Figura 36 – Micrografias óticas das dispersões de NTC utilizando diferentes solventes e meios de dispersão. ....                                                                     | 64 |
| Figura 37 – Espectro na região do infravermelho – visível – ultravioleta das suspensões de NTC em água e água com $NH_4OH$ , com ultrassonificação (U) e agitação mecânica (AM)..... | 66 |
| Figura 38 – Micrografias; a) fibras de carbono e b) fibras de carbono com sizing de NTC em 0,10% em peso. ....                                                                       | 68 |
| Figura 39 - Micrografias fibras de carbono com sizing de NTC em c) 0,30% e d) 0,50% em peso. ....                                                                                    | 69 |
| Figura 40 - Microscopia óptica da superfície do compósito FC. ....                                                                                                                   | 71 |
| Figura 41 - Microscopia óptica da superfície do compósito FCoxi. ....                                                                                                                | 71 |
| Figura 42 - Microscopia óptica da superfície do compósito NTC-0,1%. ....                                                                                                             | 71 |
| Figura 43 - Microscopia óptica da superfície do compósito NTC-0,3%. ....                                                                                                             | 72 |
| Figura 44 - Microscopia óptica da superfície do compósito NTC-0,5%. ....                                                                                                             | 72 |
| Figura 45 - Perfil tridimensional da superfície do compósito NTC-0,1% obtido pelo AFM.....                                                                                           | 73 |
| Figura 46 – Micrografia superficial da amostra FC e região do perfil linear obtido pelo AFM.....                                                                                     | 74 |
| Figura 47 - Perfil linear da interface da amostra FC obtido pelo AFM.....                                                                                                            | 74 |

|                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 48 - Micrografia superficial da amostra FCoxi e região do perfil linear obtido pelo AFM. ....                   | 75 |
| Figura 49 - Perfil linear da interface da amostra FCoxi obtido pelo AFM. ....                                          | 75 |
| Figura 50 - Micrografia superficial da amostra NTC-0,1% e região do perfil linear obtido pelo AFM. ....                | 76 |
| Figura 51 - Perfil linear da interface da amostra NTC-0,1% obtido pelo AFM. ....                                       | 76 |
| Figura 52 - Micrografia superficial da amostra NTC-0,3% e região do perfil linear obtido pelo AFM. ....                | 77 |
| Figura 53 - Perfil linear da interface da amostra NTC-0,3% obtido pelo AFM. ....                                       | 77 |
| Figura 54 - Micrografia superficial da amostra NTC-0,5% e região do perfil linear obtido pelo AFM. ....                | 78 |
| Figura 55 - Perfil linear da interface da amostra NTC-0,5% obtido pelo AFM. ....                                       | 78 |
| Figura 56 - Curva de tendência do comprimento da interface com o aumento da concentração de nanotubos de carbono. .... | 80 |
| Figura 57 - Micrografias das regiões fraturadas a tração dos compósitos. ....                                          | 82 |
| Figura 58 - Micrografias das regiões fraturadas das amostras FC e FCoxi. ....                                          | 83 |
| Figura 59 - Micrografias das regiões fraturadas ao impacto dos compósitos. ....                                        | 84 |
| Figura 60 - Curvas tensão vs deformação a tração dos compósitos FC. ....                                               | 85 |
| Figura 61 - Curvas tensão vs deformação a tração dos compósitos FCoxi. ....                                            | 86 |
| Figura 62 - Curvas tensão vs deformação a tração dos compósitos NTC-0,1% ....                                          | 86 |
| Figura 63 - Curvas tensão vs deformação a tração dos compósitos NTC-0,3% ....                                          | 87 |
| Figura 64 - Curvas tensão vs deformação a tração dos compósitos NTC-0,5%. ....                                         | 87 |
| Figura 65 - Valores de tensão limite de ruptura a tração. ....                                                         | 89 |
| Figura 66 - Linha de tendência de tensão limite de ruptura a tração em relação ao tratamento da fibra de carbono. .... | 90 |
| Figura 67 - Representação após teste ANOVA para tensão limite de ruptura a tração. ....                                | 91 |
| Figura 68 - Valores de módulo de elasticidade a tração. ....                                                           | 92 |
| Figura 69 - Linha de tendência de módulo de elasticidade a tração em relação ao tratamento da fibra de carbono. ....   | 93 |
| Figura 70 - Representação após teste ANOVA para módulo de elasticidade a tração. ....                                  | 94 |
| Figura 71 - Valores de deformação a tração. ....                                                                       | 95 |

|                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 72 - Linha de tendência de deformação a tração em relação ao tratamento da fibra de carbono. ....               | 96  |
| Figura 73 - Representação após teste ANOVA para deformação a tração. ....                                              | 97  |
| Figura 74 - Valores de tenacidade a tração.....                                                                        | 98  |
| Figura 75 - Linha de tendência da tenacidade a tração em relação ao tratamento da fibra de carbono .....               | 98  |
| Figura 76 - Representação após teste ANOVA para tenacidade a tração. ....                                              | 99  |
| Figura 77 - Curvas tensão vs deformação a flexão dos compósitos FC. ....                                               | 100 |
| Figura 78 - Curvas tensão vs deformação a flexão dos compósitos FCoxi. ....                                            | 101 |
| Figura 79 - Curvas tensão vs deformação a flexão dos compósitos NTC-0,1%.....                                          | 101 |
| Figura 80 - Curvas tensão vs deformação a flexão dos compósitos NTC-0,3%.....                                          | 102 |
| Figura 81 - Curvas tensão vs deformação a flexão dos compósitos NTC-0,5%.....                                          | 102 |
| Figura 82 - Valores de tensão limite de ruptura a flexão. ....                                                         | 104 |
| Figura 83 - Linha de tendência de tensão limite de ruptura a flexão em relação ao tratamento da fibra de carbono. .... | 104 |
| Figura 84 - Representação após teste ANOVA para tensão limite de ruptura a flexão.....                                 | 105 |
| Figura 85 - Valores de módulo de elasticidade a flexão.....                                                            | 106 |
| Figura 86 - Linha de tendência de módulo de elasticidade a flexão em relação ao tratamento da fibra de carbono. ....   | 107 |
| Figura 87 - Representação após teste ANOVA para módulo de elasticidade a flexão.....                                   | 108 |
| Figura 88 - Valores de deformação a flexão.....                                                                        | 110 |
| Figura 89 - Linha de tendência de deformação a flexão em relação ao tratamento da fibra de carbono. ....               | 110 |
| Figura 90 - Representação após teste ANOVA para deformação a flexão. ....                                              | 111 |
| Figura 91 -Valores de resistência ao impacto. ....                                                                     | 113 |
| Figura 92 - Linha de tendência da resistência ao impacto em relação ao tratamento da fibra de carbono. ....            | 113 |
| Figura 93 – Representação após teste ANOVA para resistência ao impacto. ....                                           | 114 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1 - Numeração dos tecidos oxidados. ....                          | 47  |
| Tabela 2 - Nomenclatura dos compósitos confeccionados. ....              | 51  |
| Tabela 3 - Tecido de fibras de carbono utilizado em cada compósito. .... | 51  |
| Tabela 4 - Valores de tensão limite de ruptura a tração. ....            | 88  |
| Tabela 5 - Valores de módulo de elasticidade a tração. ....              | 92  |
| Tabela 6 - Valores de deformação a tração. ....                          | 95  |
| Tabela 7 - Valores de tenacidade a tração. ....                          | 97  |
| Tabela 8 - Valores de tensão limite de ruptura a flexão. ....            | 103 |
| Tabela 9 - Valores de módulo de elasticidade a flexão. ....              | 106 |
| Tabela 10 - Valores de deformação a flexão. ....                         | 109 |
| Tabela 11 - Valores de resistência ao impacto. ....                      | 112 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**NTC** – Nanotubos de carbono

**DGEBA** – Tiglicidil éter do bisfenol-A

**REPN** – Resina epóxi novolaca

**TGMDA** – Tetraglicidil metileno dianilina

**TTHM** – Triglicidil tris(hidroxifenil) metano

**DETA** – Dietileno triamina

**TETA** – Trietileno de tetramina

**DDM** – 4,4' diaminodifenilmetano

**DDS** – Ddiaminodifenilsulfona

**MEV** – Microscopia eletrônica de varredura

**MFA** – Microscopia de força atômica

**PAN** – Poliacrilo nitrila

**DSC** – Calorimetria exploratória diferencial

**AFM** – Microscopia de força atômica

**TGA** – Análise termogravimétrica

**FTIR** – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

**EDS** – Espectroscopia de raios-x por energia dispersiva

**SWNT** – Single-wall carbon nanotubes

**MWNT** – Multi-wall carbon nanotubes

**U** – Ultrassom

**AM** – Agitador mecânico

**CVD** – Chemical vapour deposition

## LISTA DE SÍMBOLOS

$Phr$  – Partes de amina por cem partes de resina epóxi

$E$  – Módulo de elasticidade

$\varepsilon$  – Deformação

$E_f$  – Módulo de elasticidade da fase reforço

$\sigma_f^*$  - Tensão limite de ruptura da fase reforço

$E_m$  – Módulo de elasticidade da fase matriz

$\sigma_m^*$  - Tensão limite de ruptura da fase matriz

$V_R$  – Fração em volume de reforço

$V_M$  – Fração em volume de matriz

$V_P$  – Fração em volume de poros

$m_R$  – Massa de reforço

$m_M$  – Massa de matriz

$m_C$  – Massa do compósito

$\rho_R$  – Densidade da fase reforço

$\rho_M$  – Densidade da fase matriz

$\rho_C$  – Densidade do compósito.

$V_S$  – Volume do agente de *sizing* a ser depositado

$M_{TFC}$  – Massa do tecido de fibra de carbono

$p_{NTC}$  – Percentual de deposição de nanotubos de carbono.



## SUMÁRIO

|           |                                                           |    |
|-----------|-----------------------------------------------------------|----|
| 1         | INTRODUÇÃO .....                                          | 16 |
| 2         | OBJETIVOS .....                                           | 18 |
| 2.1       | Objetivos Gerais .....                                    | 18 |
| 2.2       | Objetivos Específicos .....                               | 18 |
| 3         | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....                               | 19 |
| 3.1       | Materiais Compósitos.....                                 | 19 |
| 3.2       | Matriz.....                                               | 22 |
| 3.2.1     | MATRIZ POLIMÉRICA.....                                    | 22 |
| 3.2.3.1   | Termofixos .....                                          | 23 |
| 3.2.3.2.1 | <i>Resina Epóxi</i> .....                                 | 24 |
| 3.3       | Reforço.....                                              | 28 |
| 3.4       | Interação Matriz-Reforço .....                            | 30 |
| 3.5       | Fibras de Carbono.....                                    | 31 |
| 2.6.1     | TRATAMENTO SUPERFICIAL DAS FIBRAS DE CARBONO .....        | 34 |
| 2.6.2     | TECIDOS DE FIBRAS DE CARBONO .....                        | 35 |
| 3.6       | Nanotubos de Carbono .....                                | 36 |
| 3.6.1     | FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO .....            | 40 |
| 3.6.2     | DISPERSÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO .....                  | 40 |
| 3.7       | Sizing de Nanotubos de Carbono em Fibras de Carbono ..... | 42 |
| 3.8       | Processamento de Materiais Compósitos .....               | 43 |
| 4         | MATERIAIS E MÉTODOS.....                                  | 45 |
| 4.1       | Materiais.....                                            | 46 |
| 4.2       | Funcionalização das Fibras de Carbono .....               | 46 |
| 4.3       | Caracterização dos Nanotubos de Carbono .....             | 47 |
| 4.4       | Agente de <i>Sizing</i> .....                             | 48 |
| 4.5       | <i>Sizing</i> de Nanotubos de Carbono .....               | 48 |

|       |                                                  |     |
|-------|--------------------------------------------------|-----|
| 4.6   | Laminação dos Compósitos .....                   | 50  |
| 4.7   | Caracterização da Interface Matriz-Reforço ..... | 51  |
| 4.8   | Ensaio Mecânicos .....                           | 52  |
| 4.8.1 | ENSAIO DE TRAÇÃO .....                           | 52  |
| 4.8.2 | ENSAIO DE FLEXÃO .....                           | 53  |
| 4.8.3 | ENSAIO DE IMPACTO .....                          | 53  |
| 4.9   | Tratamento de Dados.....                         | 54  |
| 5     | RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                     | 55  |
| 5.1   | Funcionalização das Fibras de Carbono .....      | 55  |
| 5.2   | Caracterização dos Nanotubos de Carbono .....    | 61  |
| 5.3   | Avaliação do Agente de <i>Sizing</i> .....       | 63  |
| 5.4   | <i>Sizing</i> de Nanotubos de Carbono.....       | 67  |
| 5.5   | Caracterização da Interface Matriz-Reforço ..... | 70  |
| 5.6   | Ensaio Mecânicos.....                            | 85  |
| 5.6.1 | ENSAIO DE TRAÇÃO .....                           | 85  |
| 5.6.2 | ENSAIO DE FLEXÃO .....                           | 100 |
| 5.6.3 | ENSAIO DE IMPACTO .....                          | 112 |
| 6     | CONCLUSÃO .....                                  | 116 |
|       | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                 | 119 |

## 1 INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento tecnológico está em grande parte associado ao desenvolvimento de novos materiais. Com o passar do tempo, os materiais convencionais conhecidos como metálicos, cerâmicos e poliméricos, em seus estados puros, começaram a apresentar deficiências em relação às suas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e químicas frente às suas aplicações. Sendo assim, a combinação destes materiais, chamados de compósitos, começaram a ganhar espaço, uma vez que conseguiam suprir esta lacuna. Os compósitos apresentam a combinação das propriedades dos materiais de origem, ou até mesmo podem apresentar propriedades melhoradas em relação aos seus precursores (LEVY NETO; PARDINI, 2006).

A busca por materiais de elevado desempenho mecânico associados à baixa massa específica, alto desempenho térmico e químico, tem sido o foco de estudo de vários pesquisadores nas últimas décadas. Nesta direção, os materiais compósitos com carbono satisfazem estas condições e por isso são possíveis candidatos a esta nova classe de materiais (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Compósitos de matriz polimérica, como resinas termorrígidas reforçadas por fibras de carbono vêm ganhando espaço em aplicações especiais pois apresentam elevada resistência mecânica e módulo de elasticidade associado à baixa massa específica, além de apresentar excelente inércia química (REZENDE, 2000). Estes compósitos são utilizados largamente nos setores aeronáutico e aeroespacial (AWERBUCH et al., 2016; ZIMMERMANN; ROLFES, 2006), transportes (MACHADO et al., 2018; MÅRTENSSON; ZENKERT; ÅKERMO, 2015), náutico (MOURITZ et al., 2001; REN et al., 2018), esportivo, de energia, construção civil, etc. Segundo a Associação Latino Americana de Materiais Compósitos (ALMACO, 2018), no ano de 2016 o Brasil consumiu cerca de 77 mil toneladas de resina poliéster, 45 mil toneladas de fibra de vidro, 22 mil toneladas de resina epóxi, 2,5 mil toneladas de resina éster-vinílica e 700 toneladas de fibra de carbono empregados na produção de materiais compósitos, representando um total de 92,5% de toda produção de compósitos.

Compósitos de matriz polimérica, como resina epóxi reforçada por fibras de carbono vêm ganhando espaço em aplicações especiais pois apresenta elevada resistência mecânica e módulo de elasticidade associado à baixa massa específica,

além de apresentar excelente inércia química em certas aplicações (LEVY NETO; PARDINI, 2006).

Os compósitos de resina epóxi reforçados por fibras de carbono podem apresentar valores de resistência a tração e a flexão superiores quando comparados à metais de baixa massa específica largamente utilizados na indústria em aplicações especiais, sendo superior na ordem de 7 vezes à ligas de alumínio e 1,5 vezes à ligas de titânio (CALLISTER; RETHWISCH, 2009). Contudo, a melhoria das propriedades e a busca para sua aplicação em diversos setores estão sendo amplamente estudadas.

Apesar da resina epóxi apresentar boa adesão na maioria dos materiais conhecidos, sua natureza química polar não é condizente com a natureza química apolar das fibras carbono, compostas basicamente de carbono com hibridização  $sp^2$ . Sendo assim, a alteração das características superficiais das fibras de carbono, como a formação de grupos funcionais polares, aumento da rugosidade superficial e/ou adesão de materiais nanoestruturados na superfície tende a melhorar a interação matriz-reforço e potencializar as propriedades mecânicas do compósito (TIWARI; BIJWE, 2014).

o valor obtido de tensão a tração do compósito de  $752MPa$  é superior a metais com relativamente baixa densidade amplamente utilizados, tais como ligas de alumínio ( $\sigma_e = 90MPa$ ) e ligas de titânio ( $\sigma_e = 520MPa$ ) (CALLISTER; RETHWISCH, 2009). Por outro lado, sua densidade na ordem de  $1,4g/cm^2$  chega a metade destes metais, o que gera uma redução significativa da massa em componentes produzidos pelo novo compósito.

Este trabalho busca a melhoria das propriedades mecânicas de compósitos de resina epóxi reforçada por fibras de carbono oxidadas e tratadas superficialmente com *sizing* de NTC funcionalizados.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivos Gerais

Avaliar a deposição superficial de nanotubos de carbono em fibras de carbono e seus efeitos nas propriedades mecânicas de compósitos de resina epóxi reforçada por fibras de carbono tratadas superficialmente.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Funcionalizar as fibras de carbono empregando a rota oxidativa;
- Avaliar modificação das fibras de carbono empregando a Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TGA);
- Caracterizar as nanotubos de carbono empregando a Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TGA);
- Realizar a distribuição e dispersão dos nanotubos de carbono em água;
- Avaliar a distribuição e dispersão empregando Microscopia Óptica e Espectroscopia na região do Ultravioleta, Visível e Infravermelho;
- Promover o *sizing* de nanotubos de carbono pelo método de *coating*;
- Avaliar *sizing* de nanotubos de carbono nas fibras de carbono empregando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Avaliar a região de interface entre matriz-reforço empregando a técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS);
- Avaliar propriedades mecânicas dos compósitos por ensaios de tração, flexão e ao impacto;
- Caracterizar as regiões fraturadas dos compósitos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Materiais Compósitos

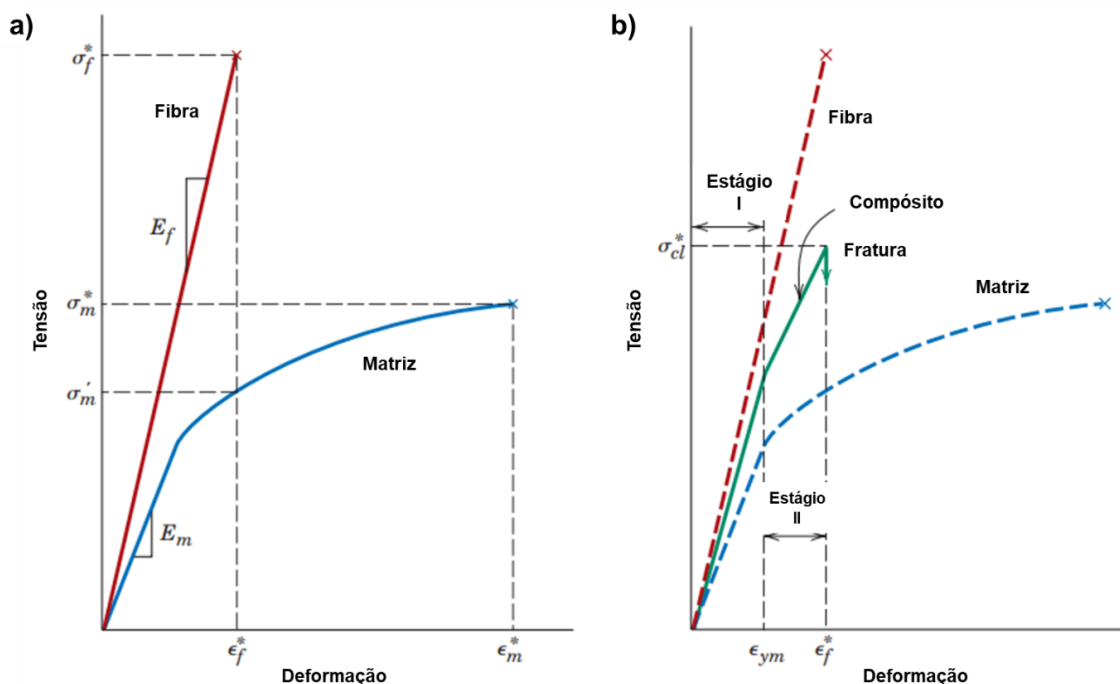
O compósito pode ser definido como sendo uma classe de material que envolve a combinação de dois ou mais diferentes tipos de componentes (ou diferentes fases), onde uma é chamada matriz, e os demais chamados de reforço (BURAKOWSKI; REZENDE, 2001).

Segundo Callister Jr. (2009), o princípio da ação combinada das fases é promovido por materiais multifásicos que são propositalmente combinados com o objetivo de alcançar propriedades superiores, em que o material compósito desenvolvido apresenta significativa características de ambas as fases. Sendo assim, as combinações destas fases não só podem, mas como devem promover a melhoria das propriedades desejadas, sendo esta a principal vantagem na obtenção dos compósitos. A Figura 1 mostra uma esquematização das propriedades mecânicas de um material compósito e seus constituintes precursores. Em geral, a fase reforço apresenta maior módulo de elasticidade ( $E_f$ ) e tensão limite de ruptura  $\sigma_f^*$  do que a fase matriz ( $E_m, \sigma_m^*$ ) (Figura 1.a). Ao submeter uma tensão ao material compósito, ele irá apresentar duas regiões de deformação. No estágio I, o material apresenta deformação elástica com módulo de elasticidade superior à fase matriz e inferior à fase reforço. Ao ser observado a deformação plástica da fase matriz, o compósito irá apresentar um segundo estágio de deformação até sua fratura (Figura 1.b).

Sendo assim, as propriedades observadas dos compósitos apresentam valores intermediários das fases matriz e reforço isoladamente. Uma questão abordada mais à frente explica o motivo da utilização das duas fases de forma conjugada, e não apenas a fase reforço, já que esta apresenta em geral propriedades superiores à fase matriz.

É de grande importância o conhecimento das propriedades e natureza dos materiais empregados na confecção de novos materiais compósitos quando se deseja obter um efeito sinérgico entre seus constituintes, ou seja, obter propriedades potencializadas. A escolha equivocada dos mesmos e do processamento empregado pode promover um efeito contrário, provocando um decaimento nas propriedades desejadas (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Figura 1 - Curvas tensão vs deformação das fases matriz e reforço (a) e do material compósito (b).



FONTE: ADAPTAÇÃO DE CALLISTER JR, 2008

Os tipos mais comuns de matriz e reforço utilizados industrialmente são apresentados separadamente em tópicos posteriores, tendo como objetivo de uma melhor discussão e entendimento do assunto estudado.

Além das características intrínsecas das fases utilizadas na confecção dos materiais compósitos, existem outros fatores que merecem atenção. A fração parcial de cada fase irá influenciar diretamente nas propriedades finais do compósito (ASKELAND; PHULÉ, 2014). Como exemplo, para um material compósito reforçado por partículas, seu módulo de elasticidade é estabelecido teoricamente como uma combinação linear dos módulos de cada fase, como é mostrado na Equação 1:

$$E_C = E_M \cdot f_M + E_R \cdot f_R \quad (1)$$

onde  $E$  é o módulo de elasticidade,  $f$  é a fração parcial,  $C, M$  e  $R$  representa o compósito, matriz e reforço respectivamente. Caso um compósito seja multifásico, ou seja, aquele composto por uma matriz que engloba mais de uma fase, outros termos respectivos a cada fase reforço irá compor a Equação 1.

Para realizar a medição das frações parciais de cada constituinte nos compósitos, necessário o conhecimento das densidades de cada constituinte assim

como as massas utilizadas. As frações de reforço, de matriz e de poros podem ser calculados seguindo as equações abaixo (AMIRKHOSRAVI; PISHVAR; ALTAN, 2017; WANG et al., 2016):

$$V_R = \frac{\frac{m_R}{\rho_R}}{\frac{m_C}{\rho_C}} \times 100 \quad (2)$$

$$V_M = \frac{\frac{m_M}{\rho_M}}{\frac{m_C}{\rho_C}} \times 100 \quad (3)$$

$$V_P = 100 - V_R - V_M \quad (4)$$

onde  $V_R$  é a fração em volume de reforço,  $V_M$  é a fração em volume de matriz,  $V_P$  é a fração em volume de poros,  $m_R$  é a massa de reforço,  $m_M$  é a massa de matriz,  $m_C$  é a massa do compósito,  $\rho_R$  é a densidade da fase reforço;  $\rho_M$  é a densidade da fase matriz e  $\rho_C$  é a densidade do compósito.

Outro fator que influencia nas propriedades do compósito é as características estruturais da fase reforço. O tamanho, orientação, distribuição e dispersão dos reforços são discutidos de forma mais detalhada no item 3.3 deste trabalho.

Quanto melhor a interação entre as fases, melhor serão as propriedades do compósito (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011). Esta interação atualmente é o foco de diversos trabalhos, onde a manipulação das características físicas e químicas das fases são promovidas por controle de diversos parâmetros.

Por fim, o método empregado no processamento de obtenção do compósito define suas características, tais como a qualidade de dispersão e distribuição da fase reforço, da homogeneidade estrutural, conformidade geométrica, etc. O processamento depende basicamente do tipo de matriz e de reforço empregado, além da geometria do componente produzido (LEVY NETO; PARDINI, 2006).



### 3.2 Matriz

A fase matriz envolve a fase reforço e em geral, apresenta propriedades mecânicas inferiores comparada ao reforço. Entretanto, ela é essencial para que o reforço possa ser utilizado de forma eficiente, pois tem a função de aglutinar, proteger e estabilizar o mesmo, fazendo com que este possa distribuir esforços mecânicos de forma homogênea no componente, trabalhando de forma integrada. O reforço não apresenta características estruturais ou geométricas para sua aplicação individualmente em um componente. Como exemplo, uma fibra teria aplicação em componentes submetidos somente a tração sem que esteja aplicado juntamente à matriz (CHAWLA, 2013).

Os materiais típicos usados como matriz de compósitos são cerâmicos, metálicos e poliméricos. Em geral, estes materiais não apresentam a combinação de duas ou mais características de alto desempenho quando utilizados isoladamente, tais como resistência mecânica (tração, flexão, torção, rigidez), resistência à corrosão, tenacidade, resistência à fadiga e baixa massa específica. Por outro lado, a combinação destas características é facilmente encontrada em materiais compósitos (LEVY NETO; PARDINI, 2006, p. 2).

As propriedades finais dos compósitos têm grande relação com o tipo de matriz e processamento utilizado para a sua confecção do compósito, sendo a discussão das diferentes matrizes feitas a seguir de forma separada.

#### 3.2.1 MATRIZ POLIMÉRICA

Os polímeros são compostos orgânicos formados por ligações covalentes e apresentam elevado grau de complexidade estrutural. São constituídos de macromoléculas de elevada massa molecular, e fatores como estrutura química, presença de grupos laterais apolares ou polares, ramificações, apresentam grande influência nas propriedades finais do polímero (CANEVAROLO, 2007).

Devido à natureza das interações presentes entre as moléculas nos polímeros, eles apresentam geralmente baixa resistência mecânica, elevada tenacidade, baixa condutividade térmica e elétrica. Porém, apresentam grande facilidade de conformação além de envolver baixas temperaturas de processamento.

Na síntese dos polímeros, chamada de polimerização, ocorre uma reação química entre as unidades precursoras chamadas de *monômeros* e pode ser descrita principalmente por dois mecanismos (CANEVAROLO, 2007):

- I. Polimerização em etapas: ocorre a reação entre grupos funcionais reativos presentes nas duas moléculas de monômeros, e normalmente, a reação provoca a eliminação de moléculas menores, como água, ácidos, etc.
- II. Polimerização em cadeia: ocorre entre monômeros que apresentam instaurações como dupla ou tríplex ligação, formando a cadeia polimérica ou o polímero.

Quanto ao seu comportamento térmico, os polímeros podem ser subdivididos em termoplásticos e termofixos, e este segundo em elastômeros e termorrígidos. Considerando que neste trabalho que apenas o polímero termorrígido será utilizado, será apresentado detalhes apenas desta classe.

#### 3.2.3.1 Termofixos

Os polímeros termofixos são obtidos pela polimerização em etapas entre um polímero insaturado ou funcionalizados com um composto químico, chamados de agente reticulante, formando as cadeias poliméricas com ligações (covalentes) cruzadas entre si. O resultado é um polímero (ou resina) que se apresenta na forma de uma grande e única macromolécula. A quantidade de ligações cruzadas entre as cadeias e seu tamanho difere os termofixos em termorrígidos e elastômeros (CANEVAROLO, 2007). O segundo apresenta menor quantidade de ligações cruzadas, permitindo que as cadeias se deformem e se alonguem quando submetidas à um esforço mecânico, e voltando ao seu estado anterior quando o esforço for retirado, enquanto os termorrígidos apresentam elevada concentração de ligações cruzadas, fazendo com que estes apresentem elevada rigidez.

Segundo Rezende et. al. (2011), as principais resinas utilizadas como matriz em compósitos estruturais são:

- Epóxi;
- Poliéster;

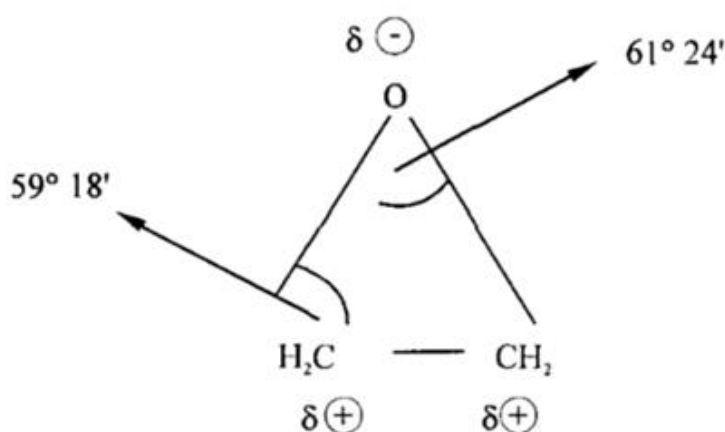
- Fenólicas;
- Bismaleimidas;
- Poliimidas.

As matrizes poliméricas termorrígidas possibilitam a confecção de compósitos de forma simples e eficiente, onde a reação de polimerização entre os compostos ocorre na forma líquida, obtendo um polímero de elevadas propriedades e considerável estabilidade dimensional.

### 3.2.3.2.1 Resina Epóxi

A matriz de resina epóxi é utilizada em vários setores da indústria devido ao seu alto desempenho mecânico. O monômero apresenta dois grupos epóxi (chamado também de oxirano, ou etoxilina) nas extremidades de sua molécula, possibilitando a reação de polimerização em etapas (cura da resina) e formação de ligações cruzadas entre as moléculas, o que garante o seu alto desempenho mecânico associado a elevada temperatura de degradação em relação aos polímeros termoplástico (LEVY NETO; PARDINI, 2006). A Figura 2 mostra o anel epóxi presente na molécula precursora.

Figura 2 - Anel epóxi.

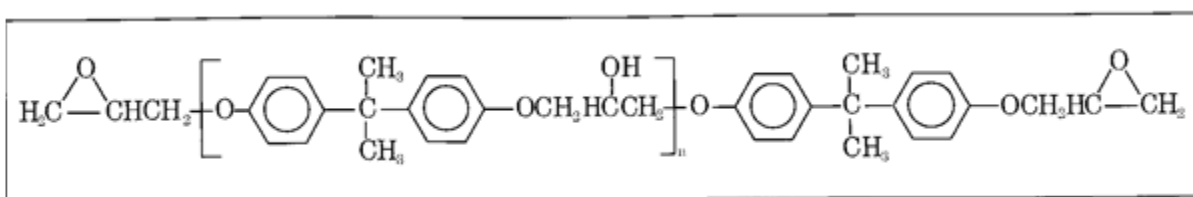


FONTE: D'ALMEIDA; MONTEIRO, 1996.

O anel epóxi é altamente reativo devido ao fato de que os ângulos de ligação serem inferiores aos ângulos normais, o que confere uma deformidade na estrutura

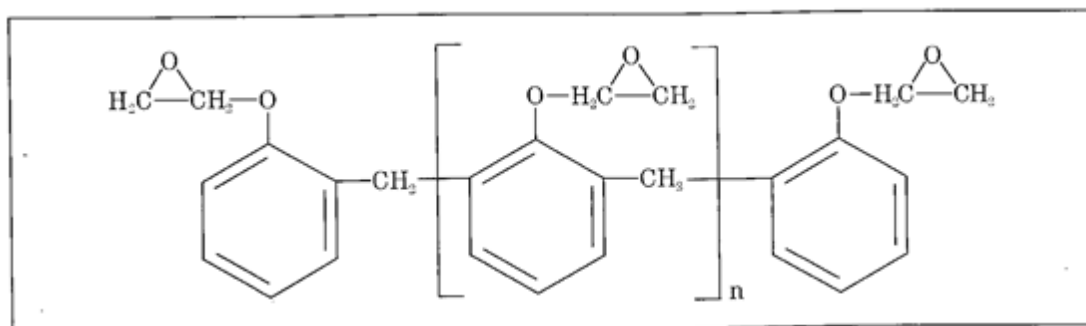
do anel. Nesta estrutura, a ligação entre o carbono e o oxigênio é de  $59^{\circ}18'$ , comparada ao ângulo de  $109^{\circ}30'$  em uma estrutura estável. O ângulo normal do oxigênio é de  $110^{\circ}$ , enquanto no anel o ângulo equivale a  $61^{\circ}24'$  (D'ALMEIDA; MONTEIRO, 1996). As figuras a seguir apresentam as estruturas das principais resinas epóxi utilizadas, sendo elas: resina epóxi diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) (Figura 3), resina epóxi novolaca (REPN) (Figura 4), tetraglicidil metileno dianilina (TGMDA) (Figura 5), triglicidil tris(hidroxifenil) metano (TTHM) (Figura 6).

Figura 3 - Estrutura química da resina epóxi diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA).



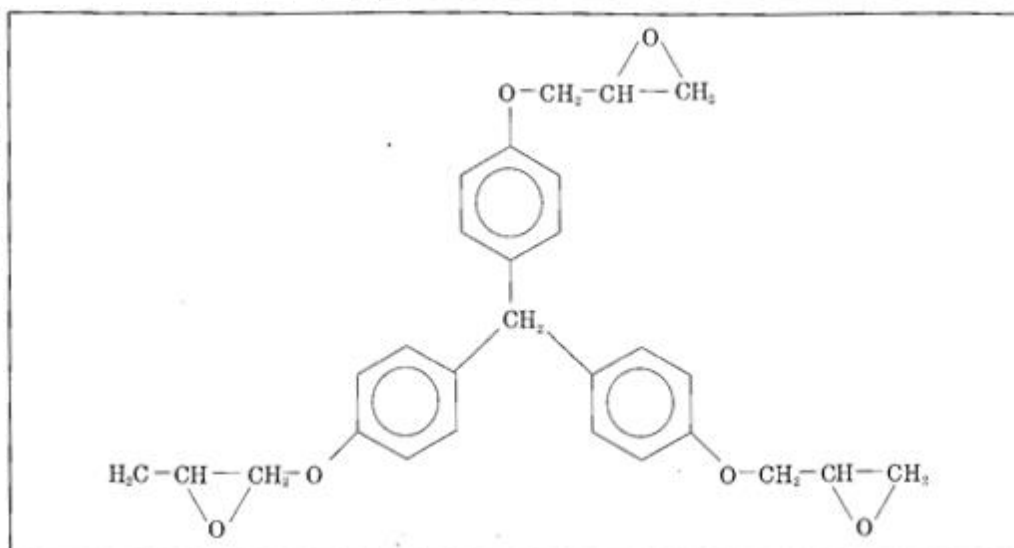
FONTE: LEVY NETO; PARDINI (2006).

Figura 4 - Estrutura química da resina epóxi-novolaca (REPN).



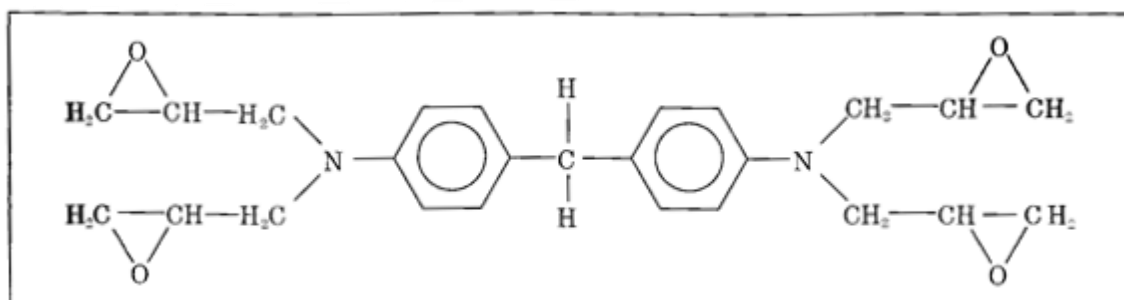
FONTE: LEVY NETO; PARDINI (2006).

Figura 5 - Estrutura química da resina epóxi triglicidil tris(hidroxifenil) metano (TTHM).



FONTE: LEVY NETO; PARDINI (2006).

Figura 6 - Estrutura química da resina epóxi tetraglicidil metileno dianilina (TGMDA).

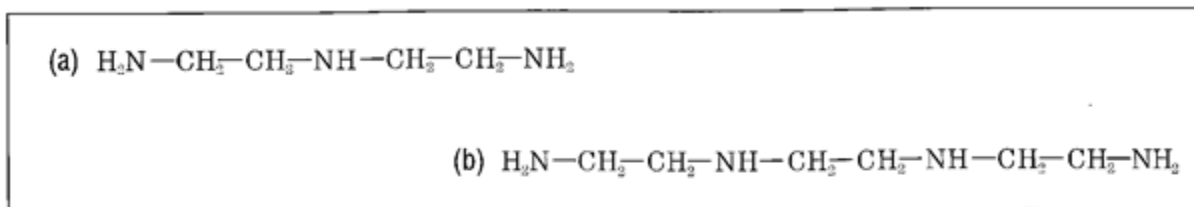


FONTE: LEVY NETO; PARDINI (2006).

Além da deformidade na estrutura, o anel epóxi induz o aparecimento de uma carga parcial positiva nos carbonos, aumentando a reatividade do mesmo (D'ALMEIDA; MONTEIRO, 1996). Portanto, a abertura do anel é favorecida na presença de outros compostos que apresentam grupos funcionais reativos, sendo estes chamados de *agentes de cura*. Existem uma ampla variedade de agentes de cura empregados nas resinas epóxi, e a natureza destes agentes definem as reações de cura da resina, com influência na cinética de cura e no ciclo de processamento (tempo e temperatura), o que afeta as propriedades finais da resina endurecida (LEVY NETO; PARDINI, 2006). As figuras a seguir mostram as estruturas químicas dos

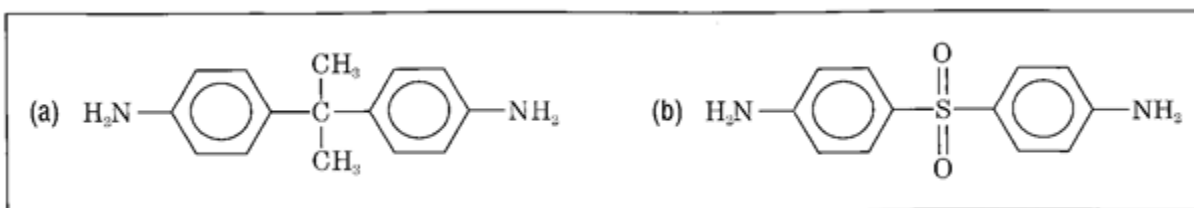
agentes de cura mais utilizados, sendo eles do tipo amina alifática (Figura 7), amina aromática (Figura 8) e anidrido (Figura 9).

Figura 7 - Estruturas química dos endurecedores de amina alifática: a) dietileno triamina (DETA), b) trietileno de tetramina (TETA).



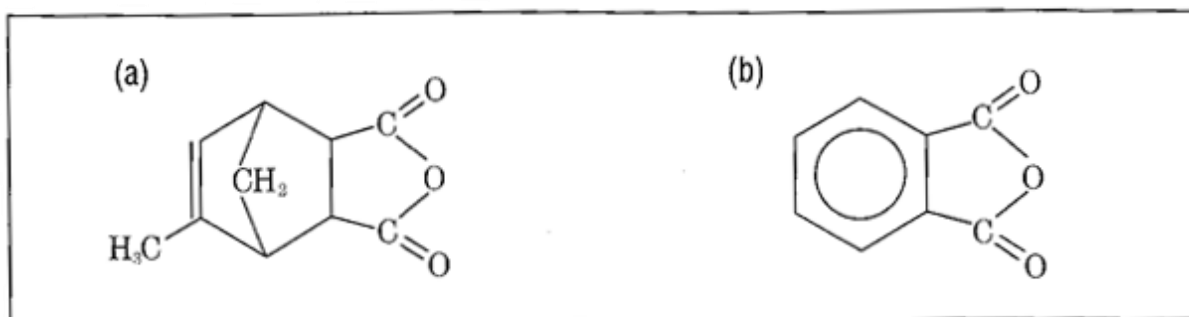
FONTE: LEVY NETO; PARDINI (2006).

Figura 8 - Estruturas química dos endurecedores de amina aromática: a) 4,4' diaminodifenilmetano (DDM), b) diaminodifenilsulfona (DDS)



FONTE: LEVY NETO; PARDINI (2006).

Figura 9 - Estruturas químicas dos endurecedores do tipo anidrido: a) anidrido metil náico, b) anidrido ftálico.



FONTE: LEVY NETO; PARDINI (2006).

Para agentes de cura a base de aminas, a relação estequiométrica Phr (*parts of amines per hundred of resins*) indica a quantidade percentual mássico de agente de

cura por cem partes de resina (LACERDA et al., 2014). Esta relação pode ser calculada segunda a Equação 5:

$$Phr = \frac{\left[ \frac{M_{NH_3}}{n^{\circ}H} \right]}{\frac{\overline{M}_n}{F}} \times 100 \quad (5)$$

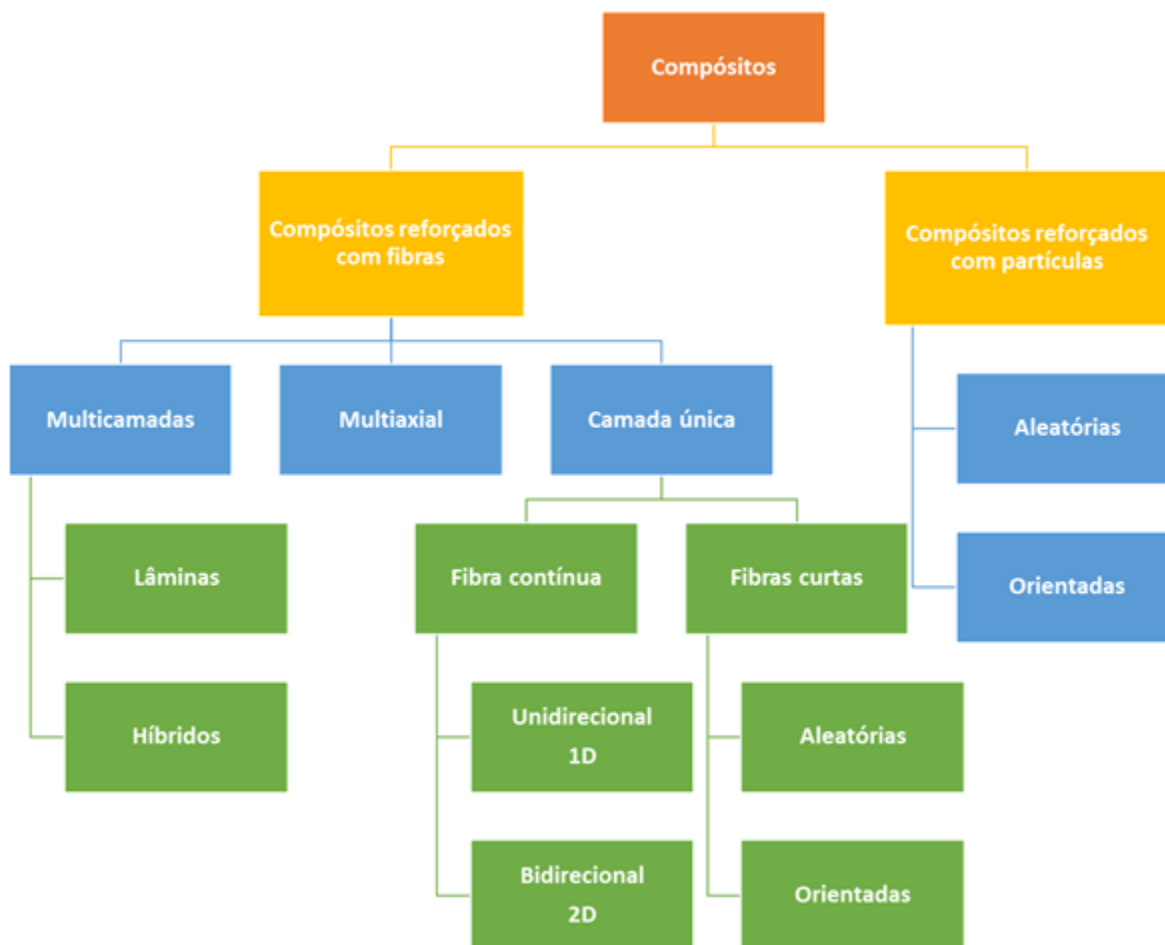
o numerador representa massa equivalente de hidrogênios ativos, onde  $M_{NH_3}$  é a massa molar do grupo amina, e  $n^{\circ}H$  é o número de hidrogênios ativos. O denominador representa a massa equivalente da molécula epóxi, onde  $\overline{M}_n$  é a massa molar média da molécula epóxi e  $F$  é a funcionalidade da molécula, ou seja, o número de anéis epóxi reativos presentes por monômero do polímero.

### 3.3 Reforço

Assim como a matriz, o reforço tem grande influência nas propriedades finais dos compósitos. Além das propriedades intrínsecas do material que compõe o reforço, fatores como geometria, tamanho, dispersão, orientação e fração volumétrica do reforço e da matriz irão determinar as propriedades finais do compósito (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

O reforço pode ser classificado de três formas: Fibras, partículas e whiskers. Estes podem ser subdivididos como mostrado na Figura 10:

Figura 10 - Subdivisão dos tipos de reforços em materiais compósitos



FONTE: ADAPTAÇÃO DE LEVY NETO E PARDINI, 2006.

As fibras são largamente utilizadas como reforço em compósitos estruturais de matriz polimérica. Ela apresenta grande comprimento associado ao pequeno diâmetro, permitindo elevado valor da razão área superficial/volume, caracterizando um reforço de grande área superficial e consequentemente aumentando a interação efetiva da matriz com o reforço. Um segundo ponto interessante é que materiais de pequeno diâmetro apresentam elevada resistência mecânica, devido ao fato de que apresentam pouca concentração de defeitos estruturais (ASKELAND; PHULÉ, 2014).

Comercialmente, três tipos de fibras são largamente utilizadas, a fibra de vidro, fibra de aramida e a fibra de carbono.

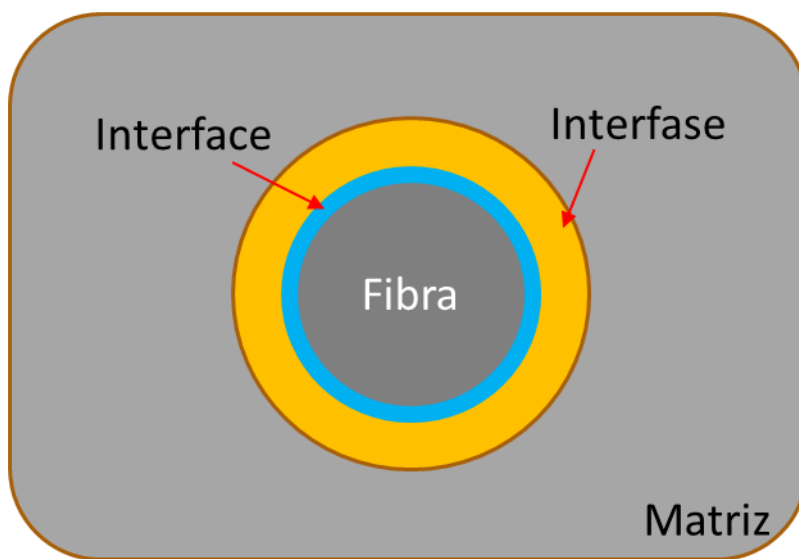


### 3.4 Interação Matriz-Reforço

A interação matriz/reforço define as propriedades do compósito, onde os esforços devem ser transferidos de maneira eficiente e homogênea da matriz para o reforço, podendo ser alcançado um efeito sinérgico. Isto quer dizer que, propriedades diferenciadas (ou até mesmo potencializadas) das fibras e da matriz poderão ser observadas no compósito (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

A natureza química dos dois componentes irá ditar a força de interação entre a matriz e o reforço, e portanto, definindo as propriedades finais do compósito. A boa interação e adesão entre os dois componentes provoca a formação de uma nova fase no compósito, dita *interfase* (Figura 11). A interfase apresenta características e propriedades diferentes dos materiais de origem do compósito (BURAKOWSKI; REZENDE, 2001).

Figura 11 - Esquematização da Interfase.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2018).

A natureza química das interações entre a matriz e o reforço (interfase) está relacionada à vários fatores, como presença de grupos funcionais nos dois constituintes, conformação molecular, orientação do reforço, cristalinidade e propriedades químicas da matriz, difusividade dos elementos de um constituinte para o outro, etc (CHAWLA, 2013). Esses fatores podem ser separados de cinco maneiras:

- **Interdifusão:** átomos ou moléculas de cada constituinte se difundem para o outro, dependendo assim do emaranhamento das moléculas, da concentração destes e da magnitude das interações entre os constituintes;
- **Atração eletrostática:** está relacionada à atração devido a presença de cargas nos dois constituintes. A força desta interação está correlacionada com a densidade de cargas dos constituintes;
- **Ligação química:** ligação de natureza química entre os constituintes. Este tipo de interação entre matriz e reforço é em particular de grande interesse em matriz polimérica.
- **Sinterização reativa:** ocorre a formação de um novo componente na interfase devido a reação de sinterização entre os constituintes. Comum em compósitos de matriz metálica.
- **Adesão mecânica:** ocorre pelo ancoramento mecânico entre os dois constituintes devido a presença de poros e rugosidade na superfície do reforço.

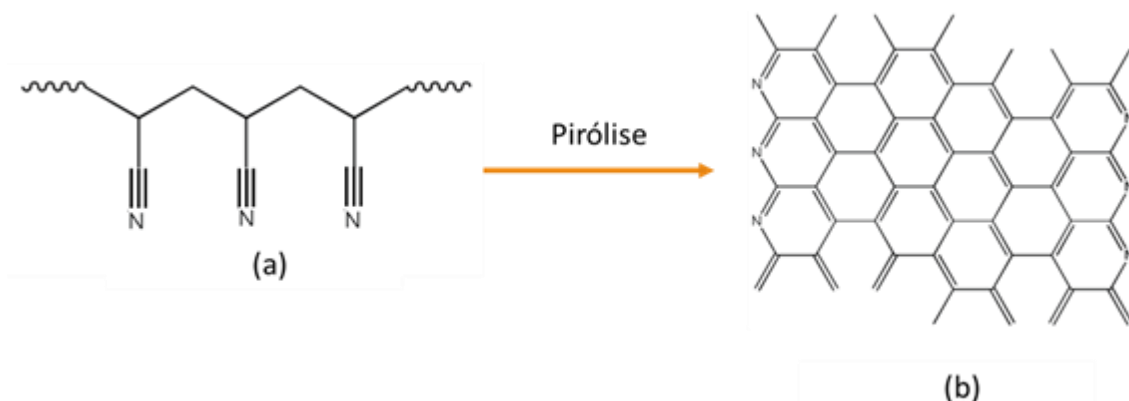
### 3.5 Fibras de Carbono

As fibras de carbono são obtidas de fibras precursoras de elevada concentração de carbono, através do processo chamado pirólise. Existem uma ampla gama de precursoras para a obtenção da fibra de carbono, entretanto as mais comuns são o piche de petróleo, alcatrão de hulha, fibras de celulose (rayon) e a poliacrilonitrila (PAN). Esta última é a mais comumente comercializada (ZHANG, 2015).

A PAN é um polímero constituído de grupos nitrila polares dispostos de forma atática em uma cadeia linear. Sua estrutura química é mostrada na Figura 12.

O processo de pirólise consiste na decomposição dos elementos, tendo como produto final um composto com alta concentração de carbono.

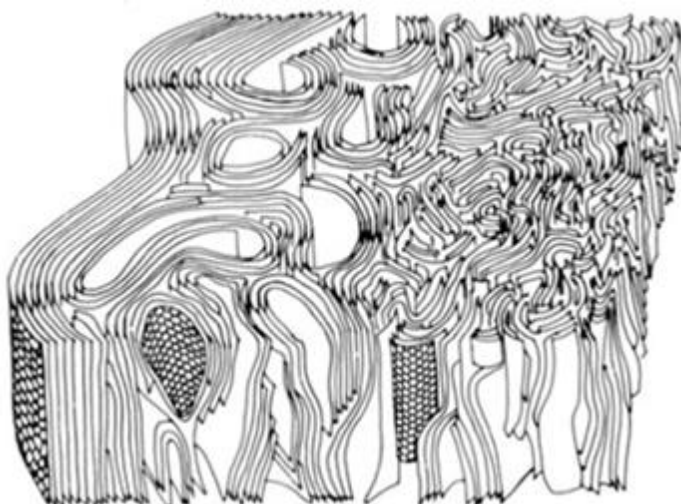
Figura 12 - Estrutura química da PAN e da FC após pirólise.



FONTE: ADAPTAÇÃO DE ZHANG, 2015.

Devido à natureza e ao processo de produção da PAN (realizado sob estiramento), onde suas cadeias poliméricas apresentam elevada orientação na direção da fibra, após a pirólise da PAN, as fibras de carbono também apresentam elevada orientação, o que garante a elevada resistência à esforços de tração (ZHANG, 2015). A estrutura da fibra de carbono é esquematizada nas Figura 13.

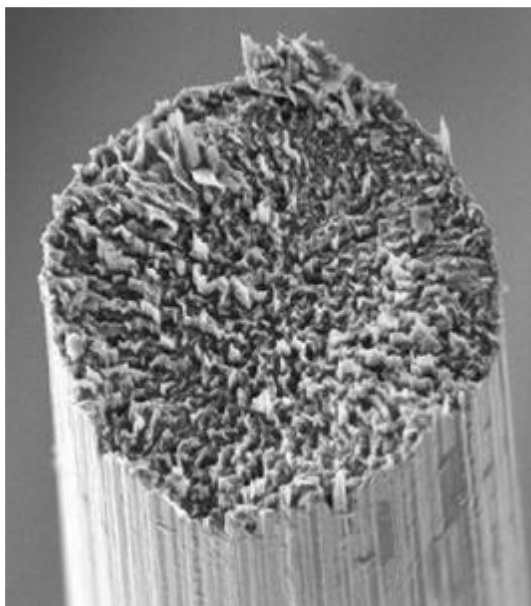
Figura 13 - Esquematização da estrutura do fio de fibra de carbono.



FONTE: ADAPTAÇÃO DE ZHANG, 2012.

A Figura 14 mostra uma micrografia da seção transversal de uma fibra de carbono.

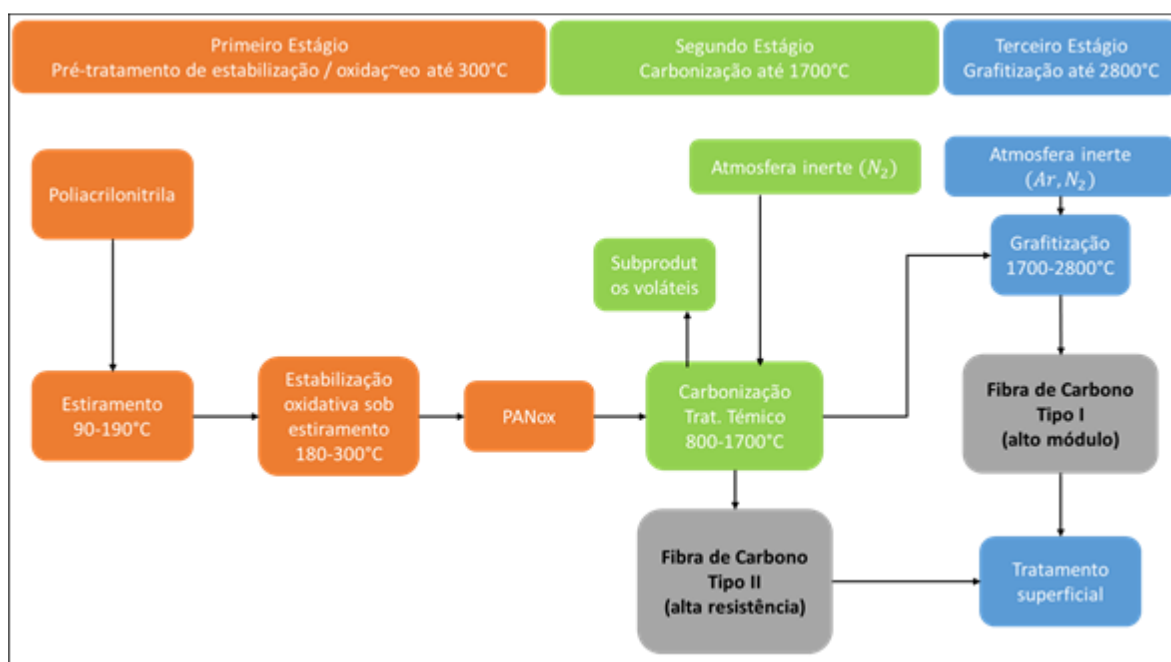
Figura 14 - Micrografia de um fio de fibra de carbono.



FONTE: ZHANG (2012).

A pirólise da PAN pode ser subdividida em três etapas: oxidação, carbonização e grafitização (LEVY NETO; PARDINI, 2006). A Figura 15 representa as três etapas.

Figura 15 - Esquemática do processo de obtenção de fibras de carbono a partir da PAN.



FONTE: ADAPTAÇÃO DE LEVY NETO E PARDINI, 2006.

As fibras de carbono podem ser classificadas pelo seu precursor, pelo módulo de elasticidade, pela resistência a tração e pela temperatura de tratamento térmico final (grafitização).

Apesar das fibras de carbono apresentarem propriedades interessantes para sua utilização em compósitos estruturais, uma característica merece maior atenção: fibras de carbono apresentam baixa interação com diversos tipos de matrizes poliméricas. Isto faz necessário então um tratamento superficial das fibras, melhorando a interação matriz/fibra e potencializando as propriedades mecânicas finais do compósito (BURAKOWSKI; REZENDE, 2001, p. 52).

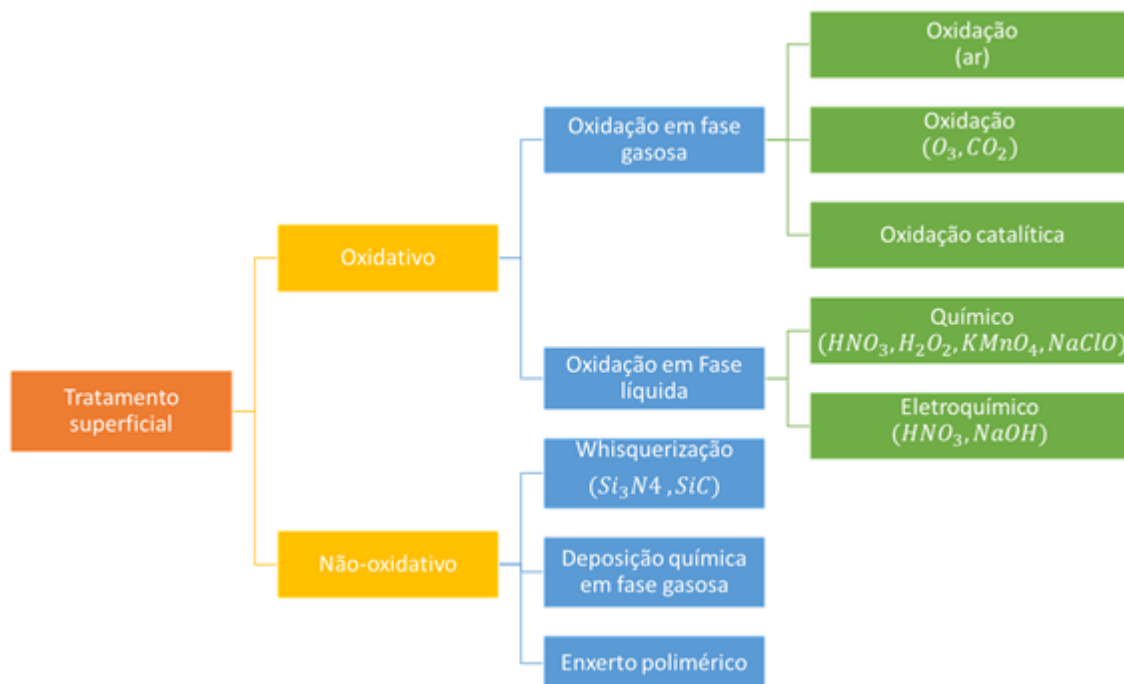
#### 2.6.1 TRATAMENTO SUPERFICIAL DAS FIBRAS DE CARBONO

Os tratamentos superficiais de fibras de carbono vêm se demonstrando altamente eficazes, e tem como objetivo potencializar a interação entre a matriz e as fibras de carbono. Este tratamento pode ser promovido de diversas maneiras, podendo ser oxidativos e não-oxidativos, como mostrado na Figura 16.

O tratamento superficial pode promover a incorporação de grupos químicos na superfície da fibra (funcionalização), a incorporação de nanoestruturas e ou a incorporação de filmes poliméricos. Estes por sua vez podem aumentar a interação entre as fibras e matriz, aumentar a área superficial e de interação entre os constituintes e estabelecer pontos de ancoramento entre matriz e reforço, todos gerando um efeito de aumento de adesão entre os constituintes. (BURAKOWSKI; REZENDE, 2001).

Burakowski (2001) mostrou que o ataque oxidativo utilizando ácidos fortes provoca uma redução da resistência mecânica da fibra de carbono. Isto ocorre devido formação de cavidades na superfície das fibras. O ataque utilizando ácido nítrico ( $HNO_3$ ) por 10min a 103°C se mostrou o mais eficiente, ou seja, aquele que formou maior rugosidade em comparação à queda de resistência mecânica da fibra de carbono.

Figura 16 - Tratamentos superficiais em fibras de carbono



FONTE: ADAPTAÇÃO DE LEVY NETO E PARDINI, 2006.

Segundo Tiwaril e Bijwe (2014), o ataque das fibras de carbono em ácido nítrico forte por 90min a 90°C provocou aumento considerável da rugosidade superficial da fibra de carbono, o que aumenta a área superficial de interação reforço-matriz. Outra observação feita pelo autor foi o aumento da razão oxigênio/carbono ( $-O-C-$ ,  $-C=O$ ,  $-O-C=O$ ), provocando o aumento da energia superficial e polaridade das fibras. Estes fatores aumentam a interação entre reforço-matriz aumentando as propriedades finais do compósito. Em outro estudo, Zhang et al (2008) mostrou que a oxidação de fibras de carbono com uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico na proporção de 3:1 por 15 minutos a 60°C com sonificação apresentou elevado grau de funcionalização, provocando o a formação de grupos funcionais  $-COOH$  na superfície das fibras.

## 2.6.2 TECIDOS DE FIBRAS DE CARBONO

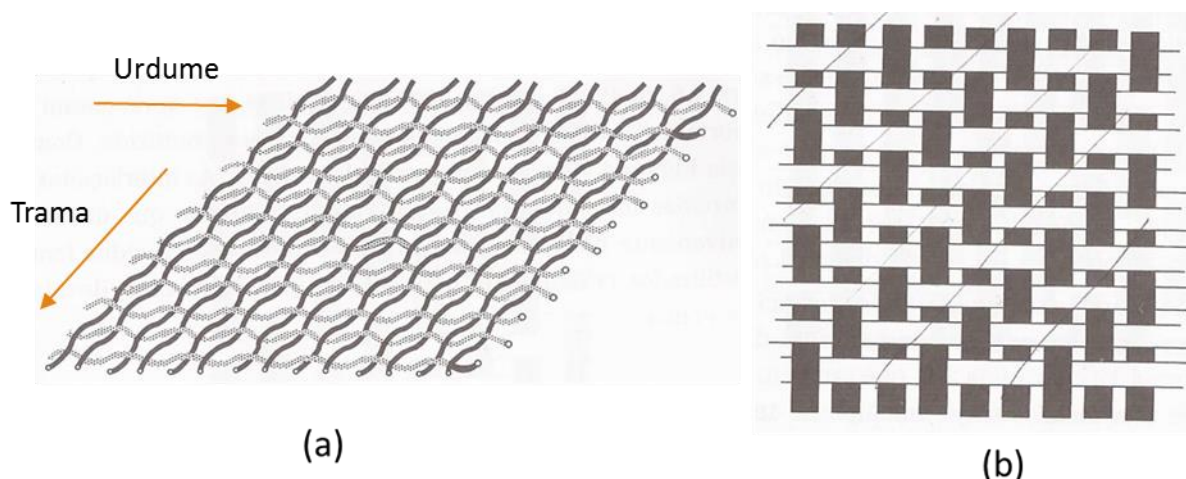
Após o processo obtenção dos fios de fibra de carbono, que apresentam diâmetros de 5 a 15 $\mu m$ , é realizada a tecelagem afim de obter os tecidos de fibra de carbono. Atualmente, esta tecelagem é realizada de forma automatizada, onde a grande maioria dos tecidos de fibra de carbono encontrados comercialmente são unidimensionais ou bidimensionais (LEVY NETO; PARDINI. 2006).

São utilizados cabos que apresentam grande quantidade de fios de fibra de carbono em formas de bobinas, e estes podem ser trançados em diversos tipos de tela, como tecido plano (*plan*), *basket*, leno, cetim (*hardness satin* – HS), laço diagonal (*twill*), etc. Esses diferem entre si pela posição e densidade dos cabos do *urdume* (longitudinal) e da *trama* (transversal) (CHAWLA, 2013).

A escolha da fibra a ser utilizada é realizada conforme especificações, como a gramatura, número de fios por cabo e tipo de tecelagem (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

A Figura 17 representa as tramas dos dois tecidos bidimensionais mais facilmente encontrados comercialmente (plano e laço diagonal).

Figura 17 - Tecido a) plano e b) diagonal.



FONTE: LEVY NETO; PARDINI (2006).

### 3.6 Nanotubos de Carbono

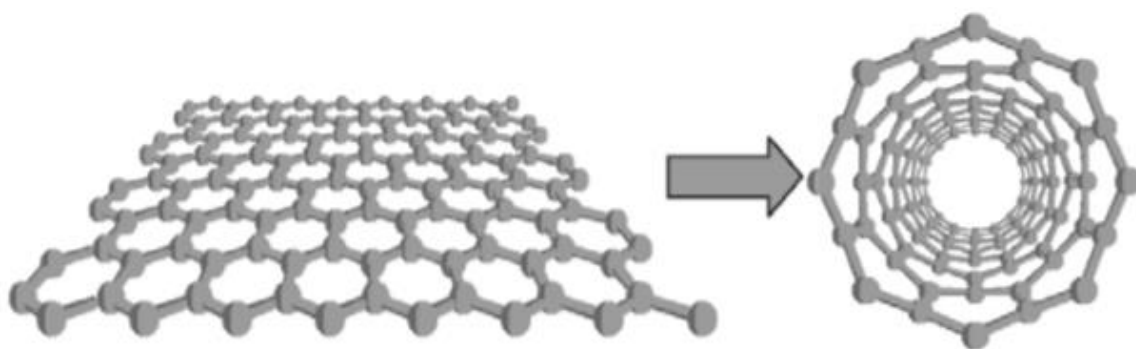
O carbono é um elemento que apresenta polimorfismo, ou seja, os seus átomos podem estar ligados e dispostos tridimensionalmente de diferentes formas, sendo chamados de alótropos. Os alótropos mais conhecidos são o diamante, grafite, grafeno (que corresponde à uma única folha de grafite, com espessura de um único átomo de carbono), o nanotubo de carbono, o fullereno (com formato esferoidal) e o carbono amorfo. Os nanotubos de carbono (NTC) são materiais nanoestruturados formados por carbono com hibridização  $sp^2$ . Sua descoberta foi associada à equipe do cientista Iijima em 1991, porém, uma pesquisa histórica mostrou que os cientistas

russos Radush-kevich e Lukyanovich em 1952 (PRASEK et al., 2011) haviam descrito uma estrutura a base de carbono após a decomposição de monóxido de carbono catalisado pelo ferro (RADUSHKEVICH, L. V LUK'YANOVICH, 1952).

Os nanotubos de carbono apresentam formato cilíndrico. Ele pode ser visto como uma folha de grafeno (que apresenta a espessura de um átomo de carbono) enrolada, como é mostrado na Figura 18. Apesar desta associação, a síntese dos NTC não é similar à de obtenção do grafeno. Nesta estrutura, os átomos de carbono estão dispostos de forma hexagonal com hibridização  $sp^2$ , ou seja, cada átomo de carbono realiza duas ligações simples ( $\sigma$ ) e uma ligação dupla ( $\sigma - \pi$ ) (SCHNORR; SWAGER, 2011).

Dependendo da orientação cristalográfica dos átomos de carbono, podem ser observadas diferentes propriedades mecânicas, elétricas e térmicas (SCHNORR; SWAGER, 2011). Na Figura 19 são apresentadas as possibilidades de orientação dos átomos de carbono na estrutura do composto. É utilizado como referência um átomo na folha de grafeno e dois vetores como base de um espaço vetorial  $\{m,n\}$ . Qualquer orientação cristalográfica pode ser descrita por uma combinação linear destes vetores (PRASEK et al, 2011).

Figura 18 - Estrutura do grafeno e do nanotubos de carbono.

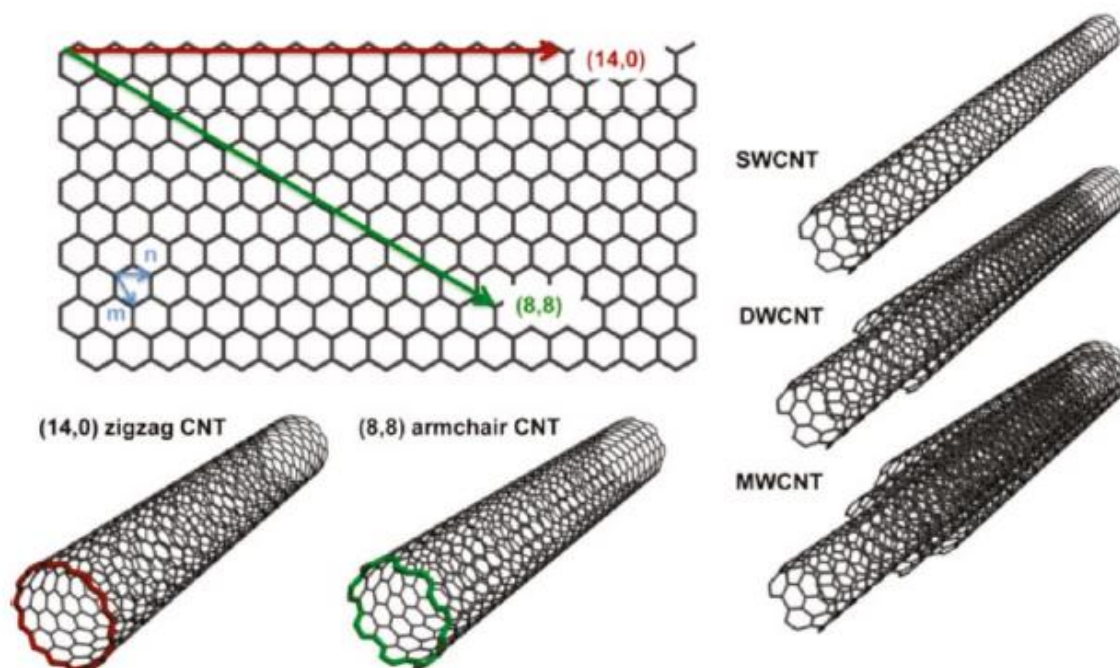


FONTE: SOUZA FILHO; FAGAN (2007).

Três orientações cristalográficas genéricas dos NTC são as mais comumente descritas na literatura. Se  $m = n$ , a estrutura é chamada de *armchair* e apresenta características de condutividade elétrica similar aos metais. As estruturas em que  $m = 0$ , chamada de *zigzag* e a estrutura em que  $n \neq m$ , chamada de *quiral*, os NTC apresentam características de semicondutores (SCHNORR; SWAGER, 2011).



Figura 19 - Esquematização da estrutura dos nanotubos de carbono.



FONTE: SCHNORR; SWAGER (2011).

Na Figura 19 pode ser visto a diferença entre as estruturas *zigzag* (14,0) e *armchair* (8,8). Outra variante nas características estruturais dos NTC é a sua quantidade de paredes. Eles podem apresentar uma camada (*single-wall carbon nanotubes* – SWNT), ou múltiplas camadas (*multi-wall carbon nanotubes* – MWNT) onde um cilindro está presente dentro de outro (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

Apesar da representação dos NTC serem cilindros abertos, a grande maioria dos NTC as extremidades são fechadas por semiesferas de carbono, com estrutura similar ao fulereno (SCHNORR; SWAGER, 2011).

Os NTC apresentam em conjunto de propriedades diferenciadas dos materiais até então conhecidos. Seu desempenho mecânico, sendo o maior observado de todos os materiais conhecidos, com módulo de elasticidade (E) da ordem de 1TPa, seu desempenho térmico comparável ao do diamante, desempenho elétrico equivalente ao ouro (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007), além de apresentar elevada razão de aspecto (razão comprimento/diâmetro) que acarreta elevada área superficial. Estas características e propriedades estão sendo largamente exploradas atualmente. A literatura descreve diversas aplicações, sendo as principais em eletrodos (conectores

elétricos) e outros dispositivos elétricos, supercapacitores, catálise, membranas e filtros, sensores e em aplicações mecânicas (SCHNORR; SWAGER, 2011).

Obviamente, as propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas estão intimamente associadas à pureza dos NTC (SCHNORR; SWAGER, 2011). Cada processo de síntese e os controles destes processos irão conferir diferentes estruturas e graus de pureza.

Atualmente, vários processos de síntese são conhecidos, e a aplicação de cada um envolve diferentes tipos de dificuldades. Os métodos de síntese em geral envolvem precursores ricos em carbono e são utilizados metais raros como substrato pois estes apresentam função catalítica. A síntese a partir de precursores sólidos envolvem a vaporização do carbono em atmosfera redutora e posterior crescimento dos NTC no substrato. A vaporização pode ser realizada pela aplicação de um arco elétrico ou utilizando laser de alta potência. Parâmetros como pureza do precursor, energia de vaporização, tipo e pressão da atmosfera e temperatura devem ser rigorosamente controlados para o crescimento dos NTC. Para precursores em estado líquido, a síntese pela deposição eletroforética ou hidrotermal podem ser realizadas. Para precursores em estado gasoso, o processo de deposição química de vapor (CVD) é a mais conhecida. Os parâmetros da atmosfera, pressão, temperatura, vazão do gás, utilização de catalizadores irão interferir no crescimento dos NTC (PRASEK et al, 2011).

Além da utilização de reforço com fibras de carbono, outra dopagem no compósito pode ser realizada: a adição de materiais nanoestruturados que apresentam elevadas propriedades na matriz, ou a incorporação destes nanomateriais na superfície da fibra (MUNHOZ, 2016).

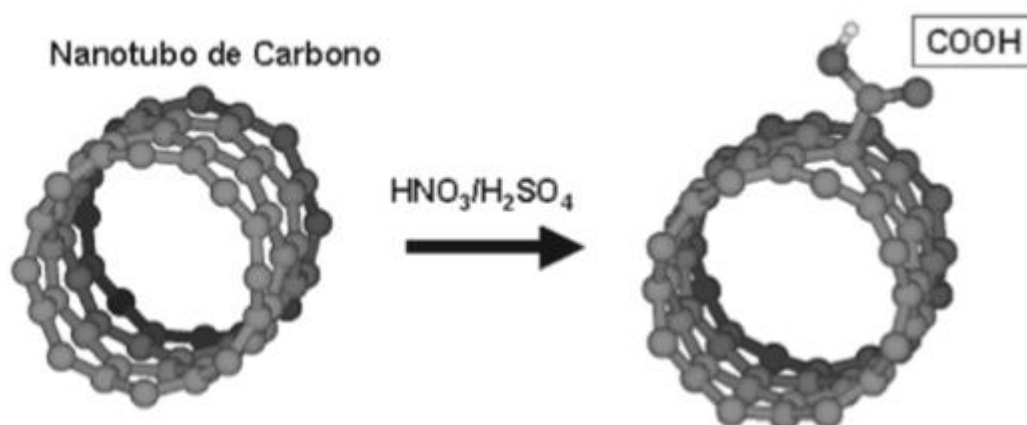
Considerando que os nanotubos são compostos por carbono, eles não apresentam polaridade. Isto pode dificultar sua incorporação em matrizes polímeras por serem essencialmente polares. Sendo assim, os nanotubos de carbono podem ser submetidos a processos chamados de funcionalização, que representa um tratamento superficial dos NTC, de forma análogo às fibras de carbono (MUNHOZ, 2016).

### 3.6.1 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

A funcionalização dos NTC representa um tratamento superficial destes nanomateriais. Este processamento visa melhorar as características e interação dos NTC com outro constituinte, como por exemplo moléculas orgânicas (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007, p. 1697).

Na funcionalização são incorporados grupos polares na superfície dos NTC. Como exemplo, a Figura 20 mostra a incorporação do grupo ácido carboxílico na superfície de um NTC.

Figura 20 - Esquematização da funcionalização do nanotubos de carbono.



FONTE: SOUZA FILHO; FAGAN (2007).

Após a funcionalização dos nanotubos, sua incorporação em matrizes poliméricas que apresentam polaridade, como a resina epóxi, tende a melhorar. Os grupos funcionais dos dois constituintes podem realizar interações do tipo dipolo ou ligações de hidrogênio, que são consideravelmente mais fortes do que às interações de Van der Waals. Portanto é realizado com maior eficiência a distribuição de esforços da matriz para o reforço, aumentando as propriedades mecânicas do compósito (YAO et al., 2015).

### 3.6.2 DISPERSÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

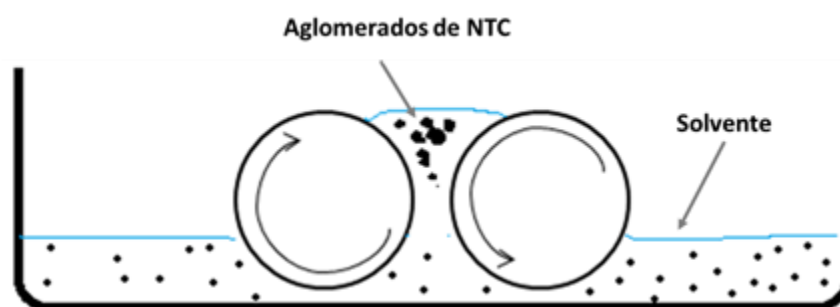
Devido à escala nanométrica dos NTC e consequentemente elevada área superficial, estes quando presentes em um meio líquido tendem-se a aglomerar. Isto

ocorre porque em geral as forças de interação entre os NTC são maiores do que a força de interação com o solvente. Sendo assim, é necessário técnicas especiais para realizar a sua dispersão em um meio líquido.

Uma técnica de dispersão é a agitação mecânica da suspensão, podendo ser realizada por um agitador magnético ou com auxílio de lâminas. Entretanto, esta técnica não promove o cisalhamento dos aglomerados eficientemente, sendo observado boa distribuição, porém uma dispersão pouco eficiente. Portanto, esta técnica é pouco utilizada.

A segunda técnica é realizar o cisalhamento dos aglomerados por um moinho de rolos, onde o solvente com os NTC em suspensão é inserido entre dois rolos que giram em sentidos contrários e distanciados da ordem de micrometros (LOPES et al., 2016). A Figura 21 representam uma esquematização deste tipo de equipamento.

Figura 21 - Esquematização do cisalhamento dos aglomerados de NTC por rolos.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR (2017).

Outra técnica que se mostra eficiente é a aplicação de ultrassom na suspensão de contendo os NTC (LOPES et al., 2016). A ultrassonificação pode ser realizado em banho ou com auxílio de uma ponteira. Segundo (SUSIN et al., 2014), a técnica por ultrassom se demonstrou eficiente para dispersão de NTC em resina epóxi. De acordo com o autor, as ondas ultrassônicas provocam a cavitação e cisalhamento dos aglomerados de NTC, quebrando assim os aglomerados.

Neste trabalho, foi desenvolvido um equipamento para dispersão dos NTC, onde a combinação dos métodos de dispersão por ultrassom e agitação mecânica com auxílio de lâminas em elevada rotação foi utilizada. Até a presente data, não foi descrito nada similar na literatura.

### 3.7 Sizing de Nanotubos de Carbono em Fibras de Carbono

A deposição de nanotubos de carbono na superfície de fibras de carbono pode ser realizada de várias maneiras. Segundo Yao et al. (2015), esta deposição ser realizada por deposição química a vapor (CVD) e por grafitização química, que são meios de sintetização dos nanotubos de carbono. Estas técnicas se demonstram ser eficientes na deposição, fazendo uma forte adesão entre NTC e FC, entretanto, devido à temperatura elevada e fortes tratamentos químicos os tornam inviáveis a aplicações em grande escala.

Outro meio de deposição de nanotubos de carbono é através da deposição eletroforética, onde é observado a não homogeneidade dos NTC depositados (AN; RIDER; THOSTENSON, 2012). Neste método é produzido uma suspensão em meio aquoso de NTC carregados. Estas cargas podem ser incorporadas no NTC através de sua funcionalização ou com a incorporação de surfactantes anfifílicos, onde a parte apolar da molécula do surfactante irá interagir com o NTC e a parte polar com o solvente hidrofílico. Após aplicar um campo elétrico no meio aquoso, os NTC carregados tendem a se depositarem no catodo imerso no meio, realizando a deposição.

Por fim pode ser realizado o recobrimento (ou *sizing*) das fibras de carbono com NTC. O *sizing* pode ser promovido pela imersão das fibras de carbono em um meio líquido contendo NTC, chamado de agente de *sizing*. Após a deposição do agente de *sizing*, o solvente utilizado em sua confecção é removido antes da aplicação das fibras. Esta técnica apresenta grande simplicidade e grande potencial em produção contínua, ou seja, grande volume de produção.

Yau et al (2015) mostrou que o *sizing* de NTC contendo grupos hidroxila utilizando etanol como agente de *sizing* com concentração de 0,3mg/mL de NTC dispersos por 2h com sonificação, provocou um aumento de 13,45% na resistência ao cisalhamento interlamelar e aumento de 20,31% na resistência à flexão.

Em um trabalho realizado por Wu et al (2015), foi realizado o *sizing* de NTC de múltiplas paredes modificados com ataque oxidativo de  $H_2SO_4/HNO_3$  na proporção de 3:1 a 40°C por 4h. Posteriormente os NTC contendo o grupamento -COOH foram sonificados em solução contendo tetraetilenopentamina (TETA) por 24h a 60°C, visando a formação de grupos funcionais aminas na superfície da fibra. As fibras de carbono foram oxidadas previamente em ácido nítrico a 80°C por 4h e a introdução

de TETA (trietileno de tetramina) feita de forma similar aos NTC. Foi utilizado como agente de *sizing* o tolueno contendo 0,5% de NTC. Foi alcançado neste trabalho uma melhoria de 42,72% na resistência ao cisalhamento interlamelar, aumento de 28% na resistência ao impacto, entretanto a resistência à tração permaneceu constante.

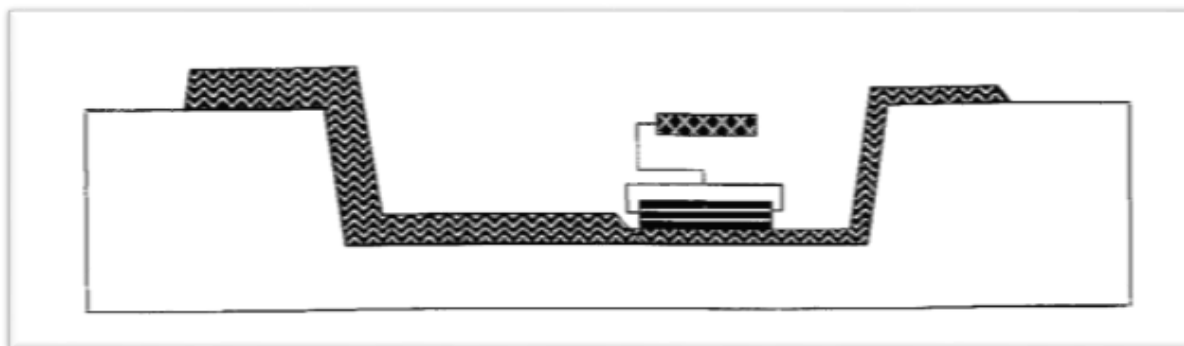
No presente trabalho, foi desenvolvido um novo método para promover o *sizing* de NTC na superfície de fibras de carbono. Foi proposto realizar a pintura (ou *coating*) do agente de *sizing* superficialmente na amostra aquecida afim de promover a evaporação do solvente em elevadas taxas, evitando assim a aglomeração dos NTC.

### 3.8 Processamento de Materiais Compósitos

O processo de fabricação de materiais compósitos pode se dar de diversas maneiras, dependendo do tipo de reforço a ser utilizado e principalmente, da matriz a ser utilizada. Considerando que o foco do presente trabalho é a utilização de matriz de resina epóxi reforçada por tecido de fibras de carbono, apenas esta será discutida. Entre os métodos de produção de compósitos laminados por tecidos de fibras, os que se destacam são a laminação manual, por vácuo, por infusão de resina e por compressão. (LAGE, 2018)

A moldagem manual, ou *hand lay-up*, consiste em depositar as fibras e a resina manualmente em um molde. É aplicado a resina com o auxílio de um rolo ou pincel sobre cada camada de tecido de fibra. Esta operação é realizada consecutivamente com o número de camadas de tecido desejado, formando um compósito de tecido de fibras intercaladas por resina, como esquematizado na Figura 22.

Figura 22 - Esquematização do processamento *hand lay-up*.



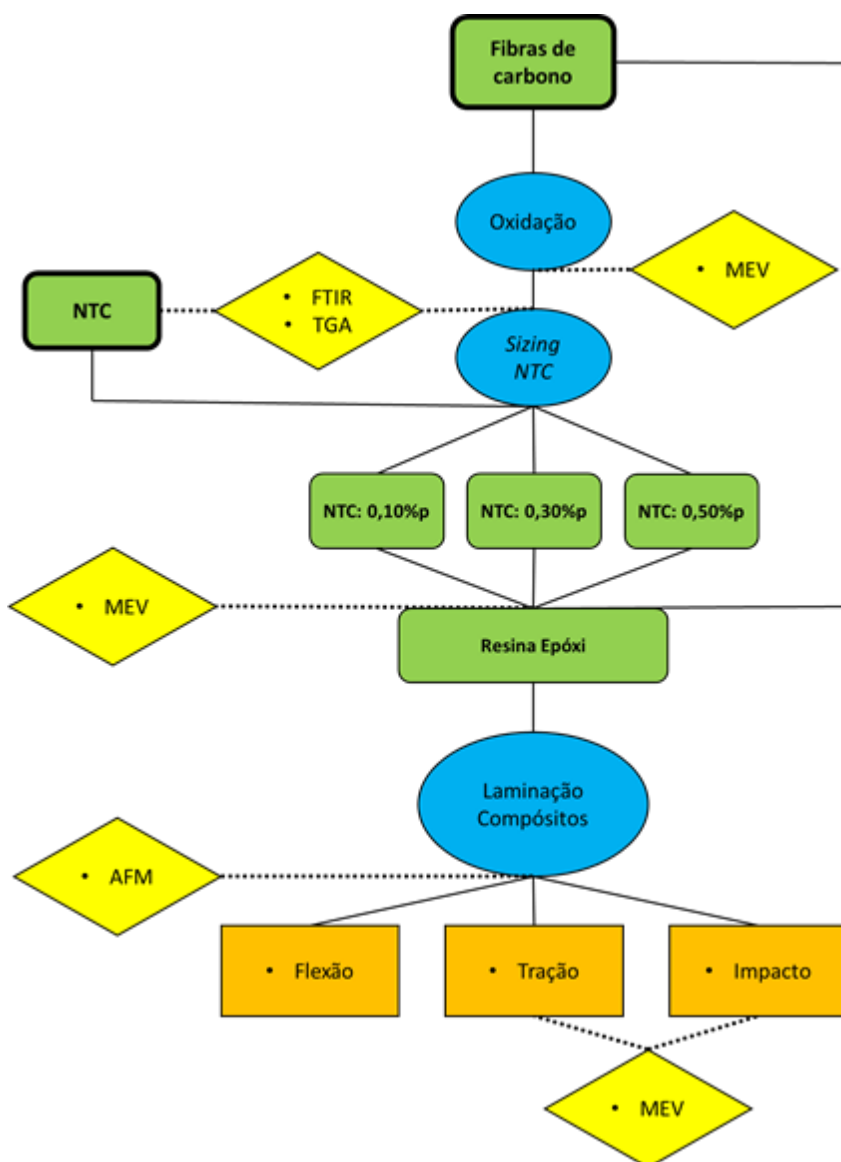
FONTE: LEVY NETO; PARDINI (2006).

É utilizado sobre o molde uma camada de desmoldante líquido ou sólido, além de uma camada de um tecido desmoldante especial, chamado *peel/ply*. Este mesmo tecido desmoldante é colocado sobre o compósito e feita a prensagem com o auxílio de um rolo com o objetivo de remover o excesso de resina do laminado. Após a cura da resina é realizado o desmolde do compósito.

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Com o objetivo de avaliar a incorporação de nanotubos de carbono funcionalizados em fibras de carbono, foi realizado o *coating* de uma suspensão contendo NTC em diferentes teores e posteriormente avaliado as propriedades mecânicas além da interface matriz-reforço dos compósitos. Os materiais e equipamentos utilizados são descritos nos itens a seguir. O fluxograma na Figura 23 mostra as etapas executadas no presente trabalho.

Figura 23 - Fluxograma das etapas e análises realizadas no trabalho.





## 4.1 Materiais

Foi utilizado cabos de fibras de carbono contendo 3 mil filamentos produzidos a partir da poliacrilonitrila (PAN) contendo *sizing* superficial de silano, fornecido pela empresa Teijin (antiga Toho Tenax). O tecido bidimensional foi produzido com tecelagem na forma plana com gramatura  $200g/m^2$ , realizada pela empresa Texiglass.

Foi utilizado os reagentes ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) grau analítico, ácido nítrico ( $HNO_3$ ) grau analítico, ambos da marca Vetec e hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ) grau analítico da marca Neon.

Os nanotubos de carbono com múltiplas camadas foram fornecidos pelo CTnano/UFMG, com pureza superior a 95%, comprimento médio de  $5 - 30\mu m$  e diâmetro externo  $8 - 30nm$ . Eles foram funcionalizados por uma rota oxidativa pelo Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

Para a confecção dos compósitos foi utilizado como matriz uma resina epóxi marca Huntsman, modelo Araldite LY5052 e agente de cura marca Huntsman, modelo Aradur 5052.

## 4.2 Funcionalização das Fibras de Carbono

Foram cortadas amostras de tecido de fibra de carbono de aproximadamente  $20x20mm$  para serem utilizadas como corpos de prova. O ataque ácido das fibras foi realizado por 15 minutos com mistura de  $H_2SO_4$  e  $HNO_3$  na proporção de 3:1 com o objetivo de funcionalizar grupos hidroxila e carboxila na superfície das fibras. Foi utilizada nesta etapa uma proporção de  $200mL$  da mistura ácida aquecida a  $60^\circ C$  por  $1g$  de fibra de carbono. Após o ataque ácido, as amostras foram lavadas com água deionizada corrente, e posteriormente submersas por 96h em água deionizada com troca a cada 24h.

Para a produção dos compósitos, foi realizado o ataque oxidativo de 40 tecidos de fibras de carbono com dimensão de  $430x305mm$  com a mesma condição descrita acima, porém, com uma proporção de  $20mL$  da mistura ácida por grama de tecido. O ataque foi promovido separadamente 4 vezes (A a D) em grupos de 10 tecidos

utilizando a mesma mistura ácida. A Tabela 1 apresenta a numeração de cada tecido tratado:

Tabela 1 – Numeração dos tecidos oxidados.

|                  |   | Tecido |   |   |   |   |   |   |   |   |    |
|------------------|---|--------|---|---|---|---|---|---|---|---|----|
| Ataque oxidativo | A | 1      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|                  | B | 1      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|                  | C | 1      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|                  | D | 1      | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |

FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019

O aumento da rugosidade e a morfologia da superfície das fibras de carbono foi avaliada empregando a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado equipamento marca Shimadzu, modelo SSX-550, com tensão de 15kV, e equipamento marca Jeol, modelo JSM IT300, com tensão de 10kV.

A funcionalização das fibras de carbono foi avaliada empregando espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Foi utilizado equipamento marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21 com resolução de  $1\text{cm}^{-1}$ , na faixa de análise de 400 –  $4000\text{cm}^{-1}$ , pelo método de transmissão após diluição em pastilha de KBr. A análise termogravimétrica (TGA) foi empregada para avaliar o grau de funcionalização das fibras. Foi utilizado equipamento marca Shimadzu, modelo DTG-60H, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura de  $600^\circ\text{C}$  em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  com vazão de  $50\text{mL}/\text{min}$ .

### 4.3 Caracterização dos Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono funcionalizados foram submetidos à análise química empregando espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Foi utilizado equipamento marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21 com resolução de  $1\text{cm}^{-1}$ , na faixa de análise de 400 –  $4000\text{cm}^{-1}$ , pelo método de transmissão após diluição em pastilha de KBr.

A análise termogravimétrica (TGA) foi empregada para avaliar o grau de funcionalização dos nanotubos. Foi utilizado equipamento marca Shimadzu, modelo

DTG-60H, com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até a temperatura de  $600^{\circ}\text{C}$  em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  com vazão de  $50\text{mL}/\text{min}$ .

#### 4.4 Agente de *Sizing*

A dispersão dos nanotubos de carbono no teor de 0,01% em peso usada como agente de *sizing* foi preparada usando água deionizada com pH controlado em 10,35 empregando uma solução de hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) com concentração de 28,00% a 30,00%. Em todo trabalho foi utilizado uma balança analítica marca METTLER TOLEDO modelo ME204/A com precisão de 0,0001g. O pH foi controlado usando um peagâmetro digital marca ATC. Este teor foi estabelecido após testes preliminares, sendo a maior quantidade alcançada em suspensão sem a precipitação dos nanotubos de carbono.

Foi realizado a dispersão em banho de ultrassom com equipamento marca Yaxun, modelo YX2000A, frequência de  $42\text{KHz}$  por 5min, seguido por agitação mecânica a 35.000rpm em equipamento desenvolvido pelo autor deste trabalho.

A dispersão foi avaliada por comparação entre as dispersões em água deionizada sem pH controlado e sem agitação mecânica. Foi empregando espectroscopia na região do ultravioleta e visível, com varredura do feixe de  $200\text{nm}$  a  $800\text{nm}$ . Foi utilizado equipamento marca PerkinElmer, modelo Lambda 1050. A avaliação visual da dispersão foi realizada utilizando microscópio ótico marca Digital Microscope modelo 1000X com ampliação de 50x.

#### 4.5 *Sizing* de Nanotubos de Carbono

O *sizing* foi realizado pelo método de *coating* sobre as duas superfícies do tecido de fibra de carbono funcionalizadas separadamente. O tecido foi colocado sobre uma chapa aquecida a uma temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$ , com o objetivo de se obter elevada taxa de evaporação do solvente, evitando a aglomeração dos nanotubos de carbono.

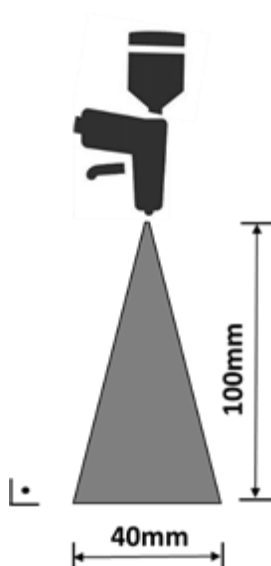
Foi realizado a deposição de nanotubos de carbono em 0,10%, 0,30% e 0,50% em peso em relação à massa de fibras de carbono. Esses teores foram propostos após testes preliminares em teores aleatórios, sendo estes os mais pertinentes. Cada camada de tecido foi pesada e estabelecido a quantidade de agente de *sizing* (Item 4.4) a ser depositado para cada lado do tecido de fibra, seguindo a Equação 6:

$$V_S = M_{TFC} \times p_{NTC} \times 50 \quad (6)$$

onde  $V_S$  é o volume do agente de *sizing* a ser depositado em  $mL$ ,  $M_{TFC}$  é a massa do tecido de fibra de carbono e  $p_{NTC}$  é o valor percentual de deposição de nanotubos de carbono.

O *coating* foi realizado utilizando pistola marca Águia, modelo R2, com bico circular de diâmetro 0,5mm e pressão de 1bar. Foi estabelecido ângulo de 90° em relação ao tecido de FC e altura de 100mm para o *coating*, onde o cone spray apresentou um diâmetro de 40mm, como mostrado na Figura 24:

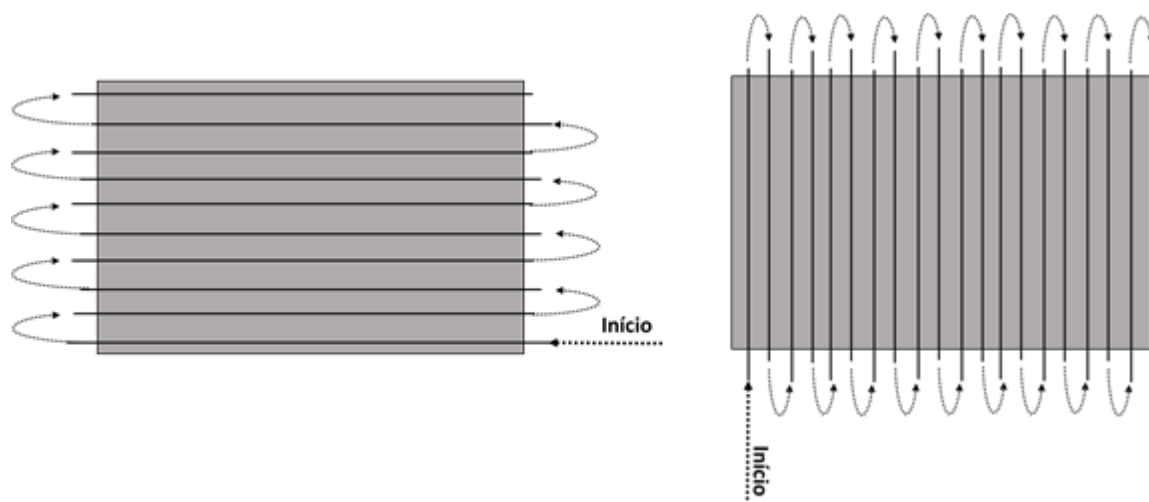
Figura 24 - Esquematização do cone de spray formado durante o *coating*.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

O *coating* foi promovido pelo método zig-zag horizontalmente alternado com zig-zag verticalmente, com o objetivo de evitar vícios na deposição. A Figura 25 esquematiza o *coating*, onde a linha contínua representa a deposição e a linha tracejada representa a parada de deposição.

Figura 25 - Esquemática do *coating* realizado nas fibras de carbono.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

A qualidade do *sizing* foi avaliada empregando microscopia eletrônica de varredura, equipamento marca Jeol modelo JSM IT300, com tensão de 10kV.

#### 4.6 Laminação dos Compósitos

A laminação dos compósitos foi realizada pelo método manual com auxílio de um filme absorvente para retirada de excesso de resina. Foram laminados 5 placas utilizando 10 camadas de tecido de fibra de carbono com dimensão de 430x305mm, onde todos corpos de prova para ensaios mecânicos foram retirados de uma mesma placa.

Foi preparado uma placa utilizando o tecido de fibras de carbono não funcionalizadas (branca) e outra com as fibras funcionalizadas (item 4.2) para serem utilizadas como referência. As demais laminações foram utilizados os tecidos de fibras de carbono funcionazadas com *sizing* de nanotubos de carbono nos teores de 0,10%, 0,30% e 0,50% em peso, como mostra a Tabela 2:

Tabela 2 - Nomenclatura dos compósitos confeccionados.

|                                      |         | Amostra |       |          |          |          |
|--------------------------------------|---------|---------|-------|----------|----------|----------|
|                                      |         | FC      | FCoxi | NTC-0,1% | NTC-0,3% | NTC-0,5% |
| Fibra de Carbono                     | Branca  | x       | -     | -        | -        | -        |
|                                      | Oxidada | -       | x     | x        | x        | x        |
| Concentração de Nanotubos de Carbono | 0,1%    | -       | -     | x        | -        | -        |
|                                      | 0,3%    | -       | -     | -        | x        | -        |
|                                      | 0,5%    | -       | -     | -        | -        | x        |

FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Afim de minimizar desvios e erros decorrentes da funcionalização das fibras de carbono, cada laminado foi produzido utilizando os tecidos funcionalizados das 4 etapas, e não de apenas uma, como mostra a Tabela 3:

Tabela 3 - Tecido de fibras de carbono utilizado em cada compósito.

|          |    | Tecido utilizado |    |    |    |    |     |     |     |     |  |
|----------|----|------------------|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|--|
| FCoxi    | A1 | B1               | C1 | D1 | A2 | B2 | C2  | D2  | A3  | B3  |  |
| NTC-0,1% | C3 | D3               | A4 | B4 | C4 | D4 | A5  | B5  | C5  | D5  |  |
| NTC-0,3% | A6 | B6               | C6 | D6 | A7 | B7 | C7  | D7  | A8  | B8  |  |
| NTC-0,5% | C8 | D8               | A9 | B9 | C9 | D9 | A10 | B10 | C10 | D10 |  |

FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

A resina foi preparada seguido a instrução do fabricante de uma proporção em massa de 38 g de agente de cura para cada 100 g de resina epóxi no preparo dos laminados. Segundo o fabricante, esta proporção resina/agente de cura apresenta tempo de gelificação em torno de 60 min, e cura completa em 24 h a temperatura de 25°C sendo necessário pós-cura por 10 h a 80°C.

#### 4.7 Caracterização da Interface Matriz-Reforço

A interface formada entre as fibras e a resina após a deposição de nanotubos de carbono nos compósitos foi avaliada empregando microscopia de força atômica (AFM), equipamento marca NanoSurf, modelo CoreAFM. Foi utilizado uma sonda de

sílica da marca BudgetSensors modelo Tap190AI-G operando de modo oscilatório com contato, com tensão aproximada de  $500mV$  e frequência de  $160kHz$ . As amostras foram embutidas, lixadas e polidas em pasta de diamante até granulometria de  $1\mu m$  afim de excluir o perfil da rugosidade superficial nos dados da análise. Foi realizado previamente a análise AFM uma microscopia óptica para identificar a região de análise, utilizando equipamento marca Fortel, modelo M713. A microscopia de força atômica foi realizada em uma área de  $10 \times 10 \mu m$ .

Após o ensaio de tração e impacto, foi empregado a microscopia eletrônica de varredura na região fraturada afim de detectar diferentes modos de fratura, o que caracteriza diferentes fases. Foi utilizado equipamento Shimadzu, modelo SSX-550, com tensão de  $10kV$ .

## 4.8 Ensaios Mecânicos

### 4.8.1 ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração foi realizado seguindo a norma ASTM D3039 (2017). Foram cortados 6 corpos de prova com dimensão  $250 \times 25mm$  para cada método de laminação conforme Figura 26. O ensaio foi realizado na máquina universal de ensaios marca INSTRON, modelo 5982, com carga máxima de  $100kN$ , e célula de carga de mesma capacidade. Foi utilizado uma lixa de tecido gramatura 220# para fixação dos corpos de prova na garra da máquina. Os ensaios foram realizados à uma taxa de deformação de  $10mm/min$ .

Figura 26 - Corpo de prova para ensaio de tração.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

#### 4.8.2 ENSAIO DE FLEXÃO

O ensaio de flexão em três pontos foi realizado seguindo a norma ASTM D790 (2017). Foram cortados 6 corpos de prova com dimensão 127x12,7mm para cada condição experimental, conforme Figura 27. O ensaio foi realizado na máquina universal de ensaios marca Shimadzu, modelo Autograph AG-X, com carga máxima de 10kN, e célula de carga de mesma capacidade.

Figura 27 - Corpo de prova para ensaio de flexão.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

#### 4.8.3 ENSAIO DE IMPACTO

Foi realizado ensaio de impacto Izod seguindo a norma ASTM D256-10 (2015). Foram cortados 6 corpos de prova com dimensão 63,5x12,7mm com entalhe para cada condição experimental (FIGURA 28). Foi utilizado um equipamento marca OBT, modelo XJ utilizando um pêndulo de 11J.

Figura 28 - Corpo de prova para ensaio de impacto.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.



#### 4.9 Tratamento de Dados

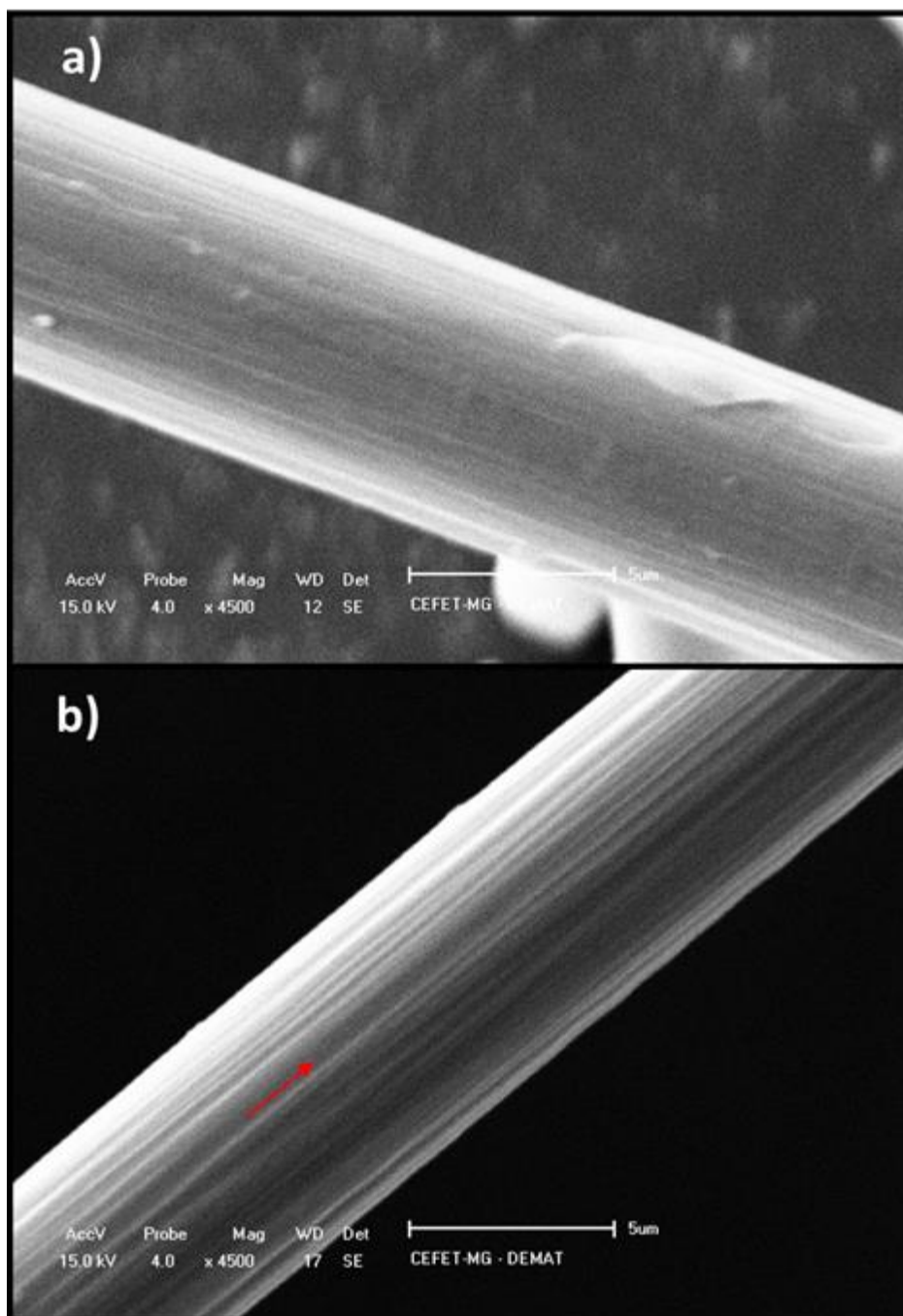
Após a realização de todas análises e ensaios, os dados foram tratados estatisticamente pelo teste ANOVA com nível de significância de  $\alpha = 0,05$  e Tukey. Todos os tratamentos e gráficos foram obtidos utilizando-se o software Origin®, assim como a medida de área abaixo das curvas tensão vs deformação.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Funcionalização das Fibras de Carbono**

Após o ataque em meio ácido das fibras de carbono, foi realizado microscopia eletrônica de varredura (MEV) para detectar mudança em sua morfologia superficial devido ao aumento da rugosidade superficial das fibras. Na Figura 29 é observado um aparente aumento da rugosidade superficial de forma longitudinal, indicada pela seta. Esse aumento da rugosidade provoca um aumento da área superficial das fibras, o que promove um aumento na área de contato e interação entre a fibra e matriz polimérica, acarretando um aumento de interação entre estas fases. O aumento da área superficial de interação tende a melhorar a adesão entre os dois constituintes, o que pode provocar uma melhoria nas propriedades mecânicas do compósito.

Figura 29 - Micrografias da superfície da a) fibra de carbono e b) fibra de carbono oxidada. (MEV-Shimadzu)

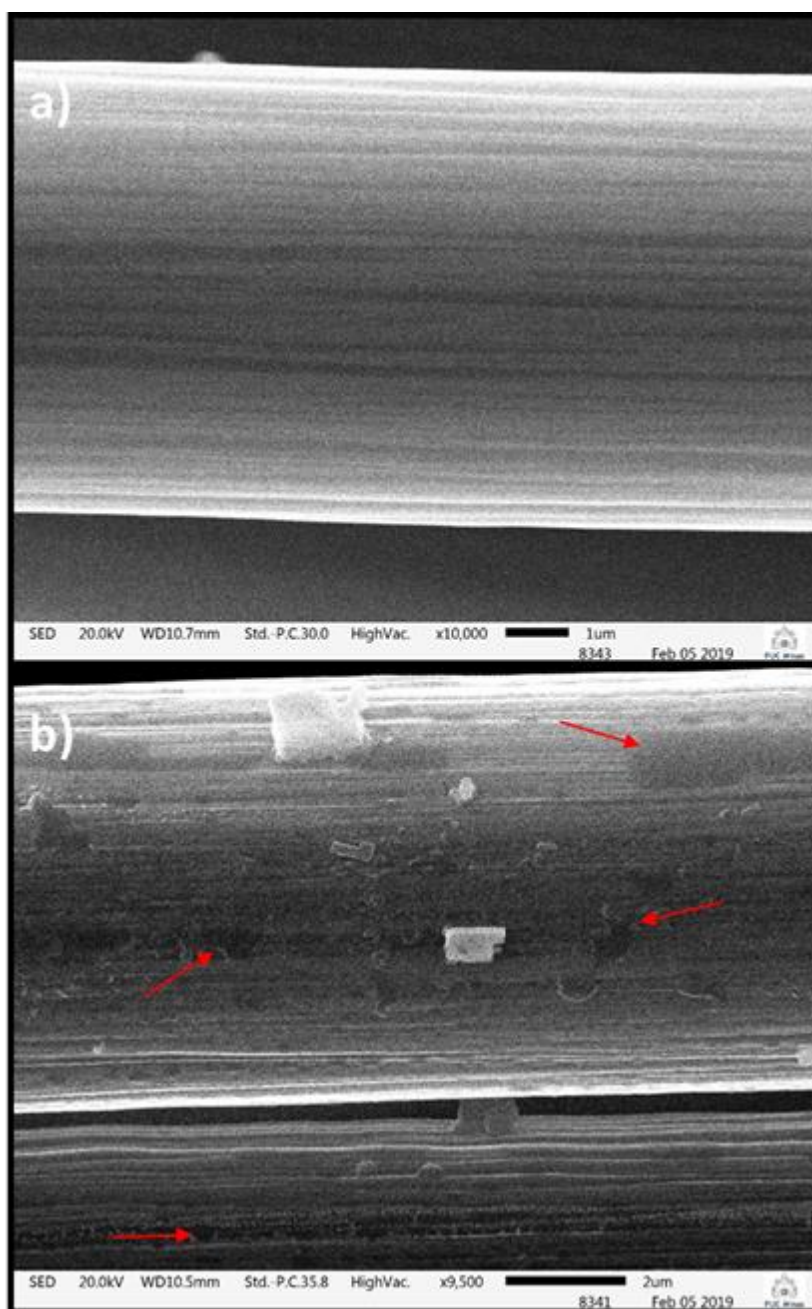


FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Na Figura 30 é observado que após o ataque ácido é promovida a degradação das fibras, formando regiões onde foram observados deslocamento das camadas formadora das fibras, indicada pelas setas vermelhas. Esta degradação pode promover uma diminuição nas propriedades mecânicas da fibra, como descrito por Burakowski e Rezende (2001). Por outro lado, o deslocamento também aumenta a

área superficial, e por isso deverá reforçar a interação entre matriz e reforço. Desta forma, o comportamento antagônico descrito anteriormente só poderá ser avaliado mais precisamente após a realização dos ensaios mecânicos, onde então será possível determinar com mais exatidão qual fenômeno prevalece sobre as propriedades mecânicas do compósito.

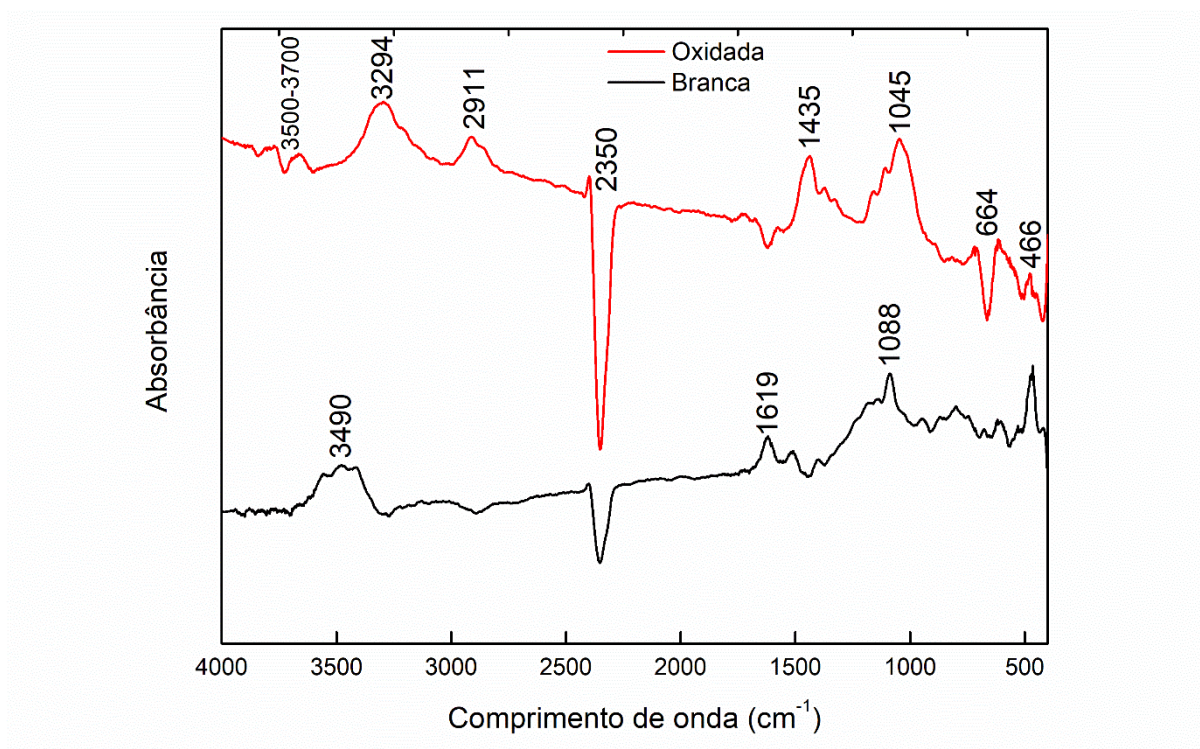
Figura 30 - Micrografias da superfície da a) fibra de carbono e b) fibra de carbono oxidada. (MEV-Jeol)



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Afim de avaliar a modificação química conseguida na superfície das fibras oxidadas, foi realizada espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). A Figura 31 mostra os espectros obtidos nas amostras de fibras de carbono de referência e fibras de carbono oxidadas. Em  $2350\text{cm}^{-1}$  e  $666\text{cm}^{-1}$  foi observada bandas referente a presença de  $\text{CO}_2$  na atmosfera (BARBOSA, 2007), sendo mais presente na análise da fibra oxidada. Outras bandas similares estão nos números de onda  $1088 - 1045\text{cm}^{-1}$  e  $466\text{cm}^{-1}$ , associadas ao estiramento das ligações  $\text{C} - \text{C}$  (BARBOSA, 2007; MA et al., 2014; WU et al., 2015a).

Figura 31 - Espectros FTIR das fibras de carbono branca e fibras de carbono oxidadas



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Para a fibra de carbono de referência, é observada três bandas em números de onda diferentes à fibra oxidada. O banda larga no comprimento  $3490\text{cm}^{-1}$  está associada ao estiramento do  $-\text{OH}$  do composto silano do *sizing* comercial original da fibra de referência. Esta banda normalmente é observada em conjunto à uma fraca banda na faixa de  $1030\text{cm}^{-1}$ , sendo observado alteração no espectro (BARBOSA, 2007). A banda de fraca intensidade em  $1619\text{cm}^{-1}$  também corresponde estiramento

da ligação  $C = O$ , podendo ser oriundo das fibras de carbono ou do composto silano inserido na superfície da amostra (BARBOSA, 2007; MA; KIM; TANG, 2006).

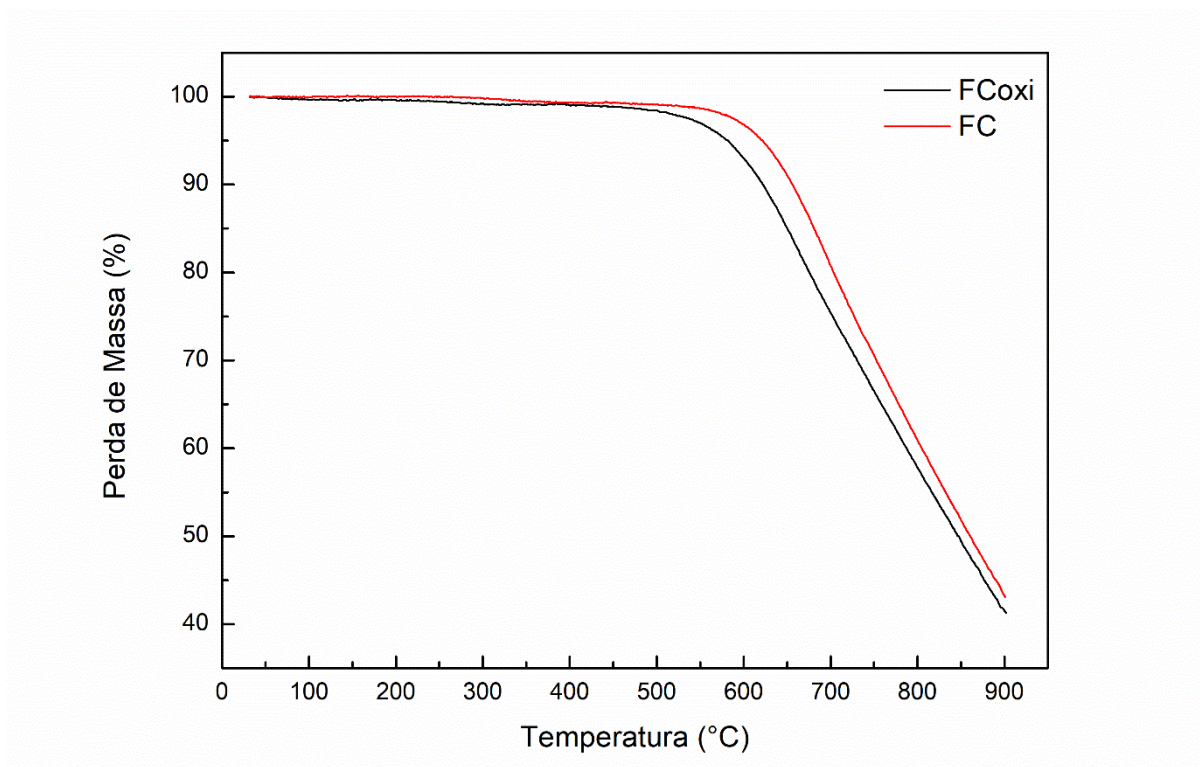
Na fibra de carbono oxidada são observadas diversas bandas não presentes na amostra de fibra de carbono de referência. A banda em  $3294\text{cm}^{-1}$  está associada aos grupos carboxila inseridos na superfície das fibras (WU et al., 2015b). A banda em  $2911\text{cm}^{-1}$  é associada ao estiramento das ligações  $C - H$  dos grupos metileno na superfície da fibras (MA et al., 2014; WU et al., 2015a). No número de onda  $1435\text{cm}^{-1}$  é observada uma banda que pode conter a sobreposição de duas bandas referentes a deformação angular da ligação  $O - H$  (WU et al., 2015a) e estiramento da ligação  $C - O$  (BARBOSA, 2007) do grupo carboxila presente na superfície da fibra oxidada. As bandas de fraca intensidade entre  $3700 - 3500\text{cm}^{-1}$  são correlacionados aos grupos hidroxila inseridos na fibra após ataque ácido (LI et al., 2013). Na região  $1620\text{cm}^{-1}$  é observada uma banda de pequena intensidade, sendo correlacionado ao estiramento da ligação  $C = O$  das fibras de carbono.

A espectroscopia FTIR indicou a formação de grupos metileno e presença de grupos funcionais  $-OH$  na superfície das fibras de carbono após tratamento pela rota oxidativa. A espectroscopia também indicou que o *sizing* de silano na superfície das fibras branca é completamente removido, não sendo observado nem uma banda característica. Para estabelecer o grau da funcionalização, foi empregado a análise termogravimétrica (TGA) em atmosfera inerte para detectar a perda de massa relativa com aumento da temperatura.

A Figura 32 mostra as curvas TGA para as amostras de fibra de carbono de referência e fibra de carbono oxidada. É observada uma diminuição da temperatura inicial na degradação, por volta de  $100^\circ\text{C}$  na fibra oxidada e  $500^\circ\text{C}$  na fibra de carbono de referência. Esta diferença representa a degradação dos grupos funcionais presentes na fibra de carbono oxidada com o aumento de temperatura. Como a fibra de carbono de referência não apresenta estes grupos na superfície, não é observado esta perda de massa desta amostra até a temperatura de  $500^\circ\text{C}$ .



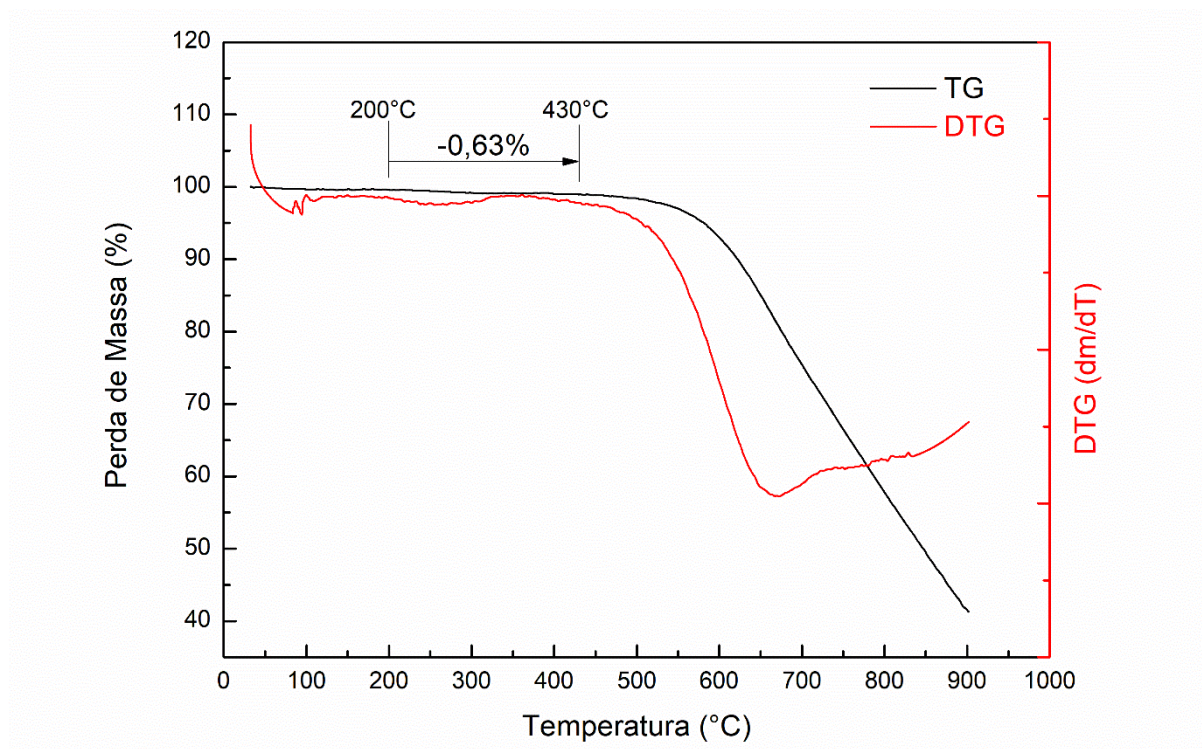
Figura 32 - Curva TGA das fibra de carbono branca e fibra de carbono oxidada em atmosfera inerte de  $N_2$ .



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

A Figura 33 mostra as curvas TGA e sua derivada DTG para a amostra de fibra de carbono oxidada. É observado três regiões predominantes onde ocorrem a perda de massa da amostra. No início do aquecimento até cerca de  $200^{\circ}C$  é observado uma suave perda de massa associada a evaporação de água presente na superfície da amostra. Na região entre as temperaturas de  $200^{\circ}C$  a  $430^{\circ}C$  é observado uma etapa de degradação associada a decomposição dos grupos funcionais  $-OH$  e  $-COOH$  presentes na superfície das fibra de carbono oxidada. Esta etapa representa cerca de 0,63% em massa em relação a massa inicial da fibra, que está associado ao grau de funcionalização das fibras de carbono após ataque ácido. Por fim, acima da temperatura de  $430^{\circ}C$  é observado a região de maior perda de massa associada a oxidação do carbono da fibra de carbono.

Figura 33 - Curvas TGA e DTG da fibra de carbono oxidada.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Nas condições experimentais propostas, o processo de degradação da fibra de carbono ainda não havia finalizado à temperatura de 900°C, pois ainda existia cerca de 40% em massa de resíduo. Porém, a maior taxa de degradação das fibras de carbono foi observada à temperatura de 660°C, valor determinado pela DTG.

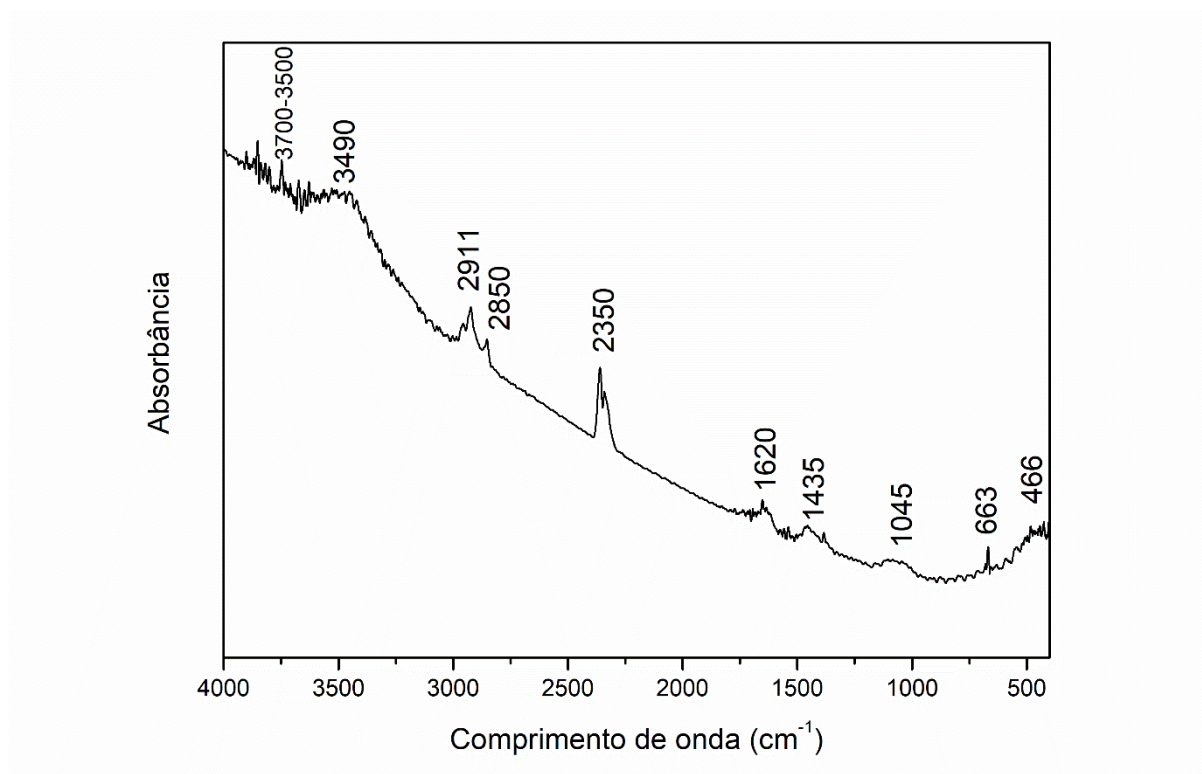
## 5.2 Caracterização dos Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono oxidados obtidos foram caracterizados quimicamente empregando espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e pela análise termogravimétrica (TGA). A Figura 34 mostra o espectro FTIR dos NTC oxidados. Na região  $3700 - 3400\text{cm}^{-1}$  é observado bandas referentes a vibração dos grupos  $-OH$  do ácido carboxílico presente na superfície dos NTC (BARBOSA, 2007; LI et al., 2013). Em  $2350\text{cm}^{-1}$  e  $664\text{cm}^{-1}$  são observados bandas referentes a presença de  $CO_2$  na atmosfera. Na região entre  $2850 - 2911\text{cm}^{-1}$  são observados bandas referentes ao estiramento da ligação  $C - H$  dos grupos metileno (MA et al., 2014; WU et al., 2015a). Em  $1435\text{cm}^{-1}$  é observado uma banda podendo ser a sobreposição de dois picos referentes a deformação angular da ligação  $O - H$  (WU et al., 2015a) e estiramento



da ligação  $C - O$  (BARBOSA, 2007) do grupo carboxila presente na superfície dos NTC. Na região próximo a  $1045\text{cm}^{-1}$  e  $466\text{cm}^{-1}$  as bandas estão associadas ao estiramento das ligações  $C - C$  (BARBOSA, 2007; MA et al., 2014; WU et al., 2015a).

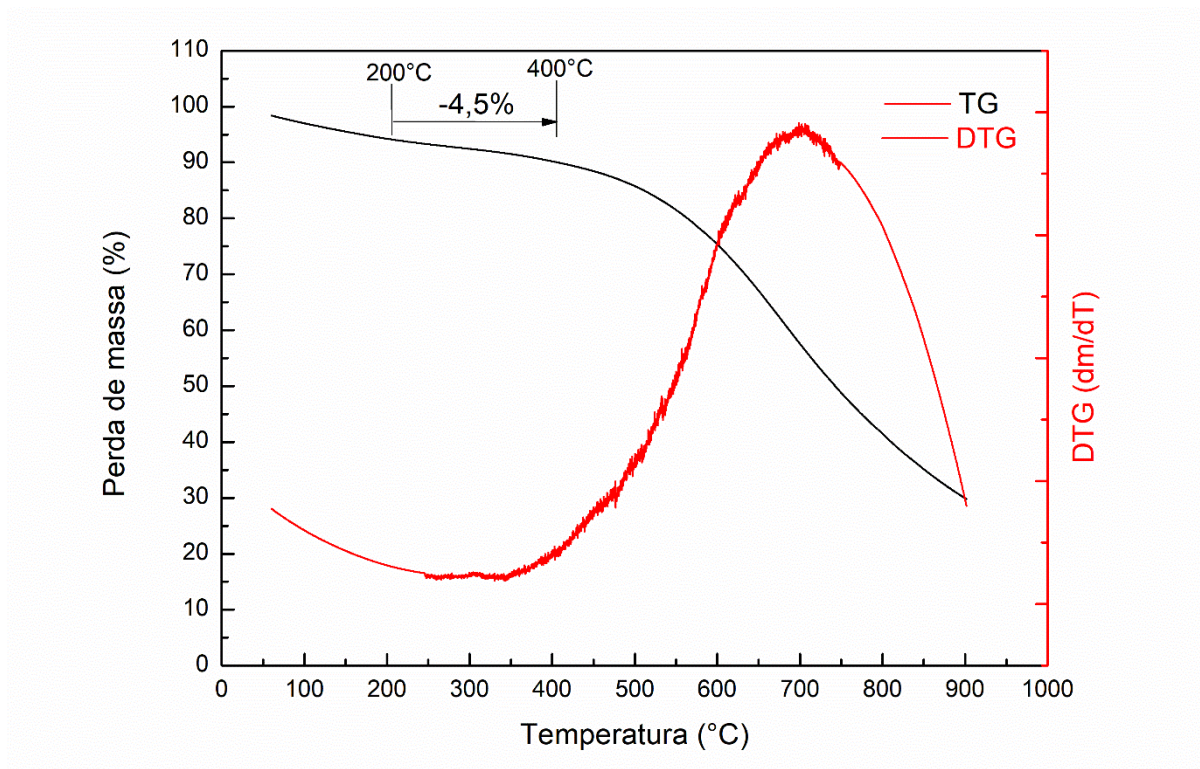
Figura 34 - Espectro FTIR dos nanotubos de carbono oxidados



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

A Figura 35 mostra as curvas TGA e DTG dos nanotubos de carbono oxidados. De forma similar às fibras de carbono oxidadas, até  $200^{\circ}\text{C}$  é observado uma perda de massa associada à perda de humidade presente na amostra. Entre  $200^{\circ}\text{C}$  e  $400^{\circ}\text{C}$  é observado a segunda etapa do processo de degradação dos NTC. Foi observado nesta etapa uma perda de massa de 4,5% em peso em relação a massa inicial dos NTC, que pode estar associada a decomposição dos grupos  $-OH$  e  $-COOH$  presentes na superfície dos NTC. Esta etapa pode ser associada ao grau de funcionalização dos NTC.

Figura 35 - Curvas TG e DTG dos nanotubos de carbono.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

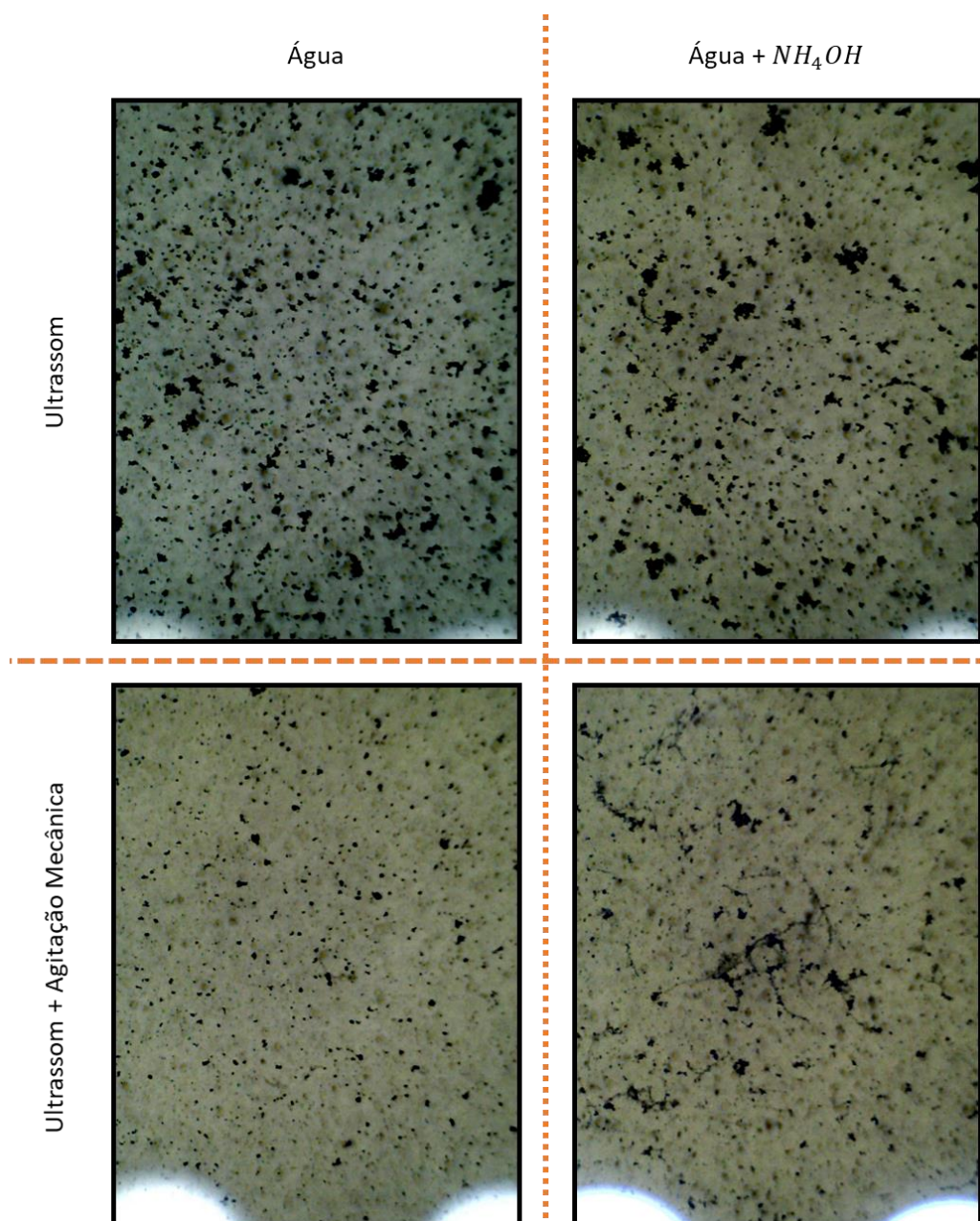
Por fim, o último e mais significativo pico corresponde à oxidação da estrutura química dos carbonos que formam os NTC. Contudo, até temperatura de 900°C não foi observado a sua decomposição total.

### 5.3 Avaliação do Agente de Sizing

Afim de avaliar a qualidade da dispersão dos nanotubos de carbono no solvente, foi realizada micrografias da suspensão após a ultrassonificação em banho (U), e após agitação mecânica (AM), utilizando apenas água deionizada como solvente e água deionizada com pH controlado em 10,35 usando o hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ). Este valor de pH foi estabelecido após ensaios preliminares, onde foi realizado a ultrassonificação da suspensão com diferentes valores de pH. Neste ensaio foi observado visualmente que o pH 10,35 apresentou melhor qualidade e estabilidade de dispersão.

A Figura 36 mostra as micrografias das dispersões em condições de iluminação iguais. Para todos os casos é observada boa distribuição dos NTC em ambos solventes.

Figura 36 – Micrografias óticas das dispersões de NTC utilizando diferentes solventes e meios de dispersão.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

É observado que mesmo após a ultrassonificação e agitação mecânica, os nanotubos de carbono tendem a formar novamente aglomerados, porém, com tamanhos e morfologias diferentes. Quando se é comparado a utilização da agitação

mecânica após a ultrassonificação, é observado claramente a melhor dispersão dos NTC, onde os aglomerados apresentam tamanho médio menores. Outra observação é a coloração mais opaca do solvente quando é realizado a agitação mecânica após a ultrassonificação. Esta diferença de opacidade é um indicativo de que os NTC estão dispersos de maneira mais eficiente no solvente.

Para a dispersão realizada apenas por ultrassom, o controle do pH promoveu aparentemente a mesma dispersão dos NTC, porém, o solvente se apresentou mais opaco. Isto é um indicativo de que os NTC estão melhores dispersos. Quando se é comparado o controle do pH com a dispersão realizada por ultrassonificação seguido por agitação mecânica, é observado que os solventes se apresentaram com opacidade similares, porém, os aglomerados apresentaram morfologias distintas.

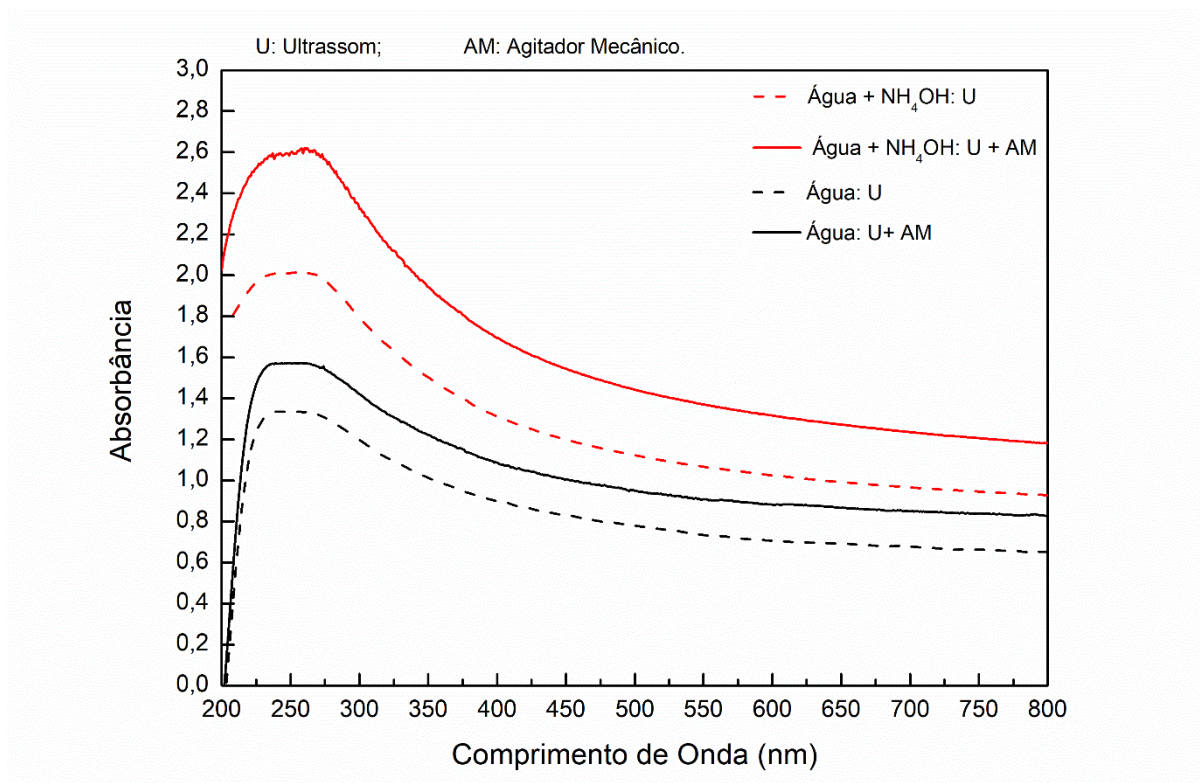
A utilização de água deionizada promoveu a formação de aglomerados de formato similar a esferas, enquanto o controle de pH promoveu aglomerados pequenos e interligados aleatoriamente. Neste segundo caso, uma pequena agitação mecânica manual promovia novamente a sua desagregação. Esta característica é fundamental no processo de *sizing* dos NTC pelo método de *coating*. Ao passar pelo bico da pistola de pintura, o agente de *sizing* apresenta expansão com elevada taxa para formação do *spray*, o que pode promover novamente a desagregação dos NTC. Entretanto, esta afirmação necessita melhor investigação.

A Figura 37 mostra o espectro na região do ultravioleta-visível realizado nas suspensões apenas em água com ultrassonificação (U), e posterior agitação mecânica (AM), e com a utilização do solvente em pH 10,35. É observado que as curvas apresentaram absorbâncias diferentes quando analisadas com as mesmas condições experimentais, o que indica que as dispersões não são similares. Uma maior absorbância da suspensão indica uma melhor dispersão. (BAER, 2013).

Quando se compara o efeito do pH (linhas vermelhas) sobre a eficiência da dispersão, foi observado que independentemente da técnica utilizada para a dispersão ocorre um aumento da absorbância absoluta, indicando que a dispersão foi mais eficiente.



Figura 37 – Espectro na região do infravermelho – visível – ultravioleta das suspensões de NTC em água e água com  $NH_4OH$ , com ultrassonificação (U) e agitação mecânica (AM).



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Ao promover uma análise sobre a utilização do agitador mecânico desenvolvido pelo autor do presente trabalho, para a utilização de ambos solventes (com e sem controle de pH) é observado um aumento da absorbância absoluta, caracterizando uma melhor dispersão do particulado no solvente.

Contudo, o processo de dispersão que utilizou a água em pH 10,35 em banho de ultrassom seguido pela agitação mecânica se demonstrou em todos aspectos ser a melhor método para produção do agente de *sizing*, sendo este utilizado na sequência do trabalho.

Para a realização do agente de *sizing*, a literatura descreve e utiliza apenas a ultrassonificação em diversos solventes, em muitas vezes tóxicos, como tolueno. Os resultados mostraram uma melhoria da dispersão com a utilização do novo equipamento desenvolvido pelo autor, onde é utilizado a combinação da ultrassonificação e agitação mecânica.

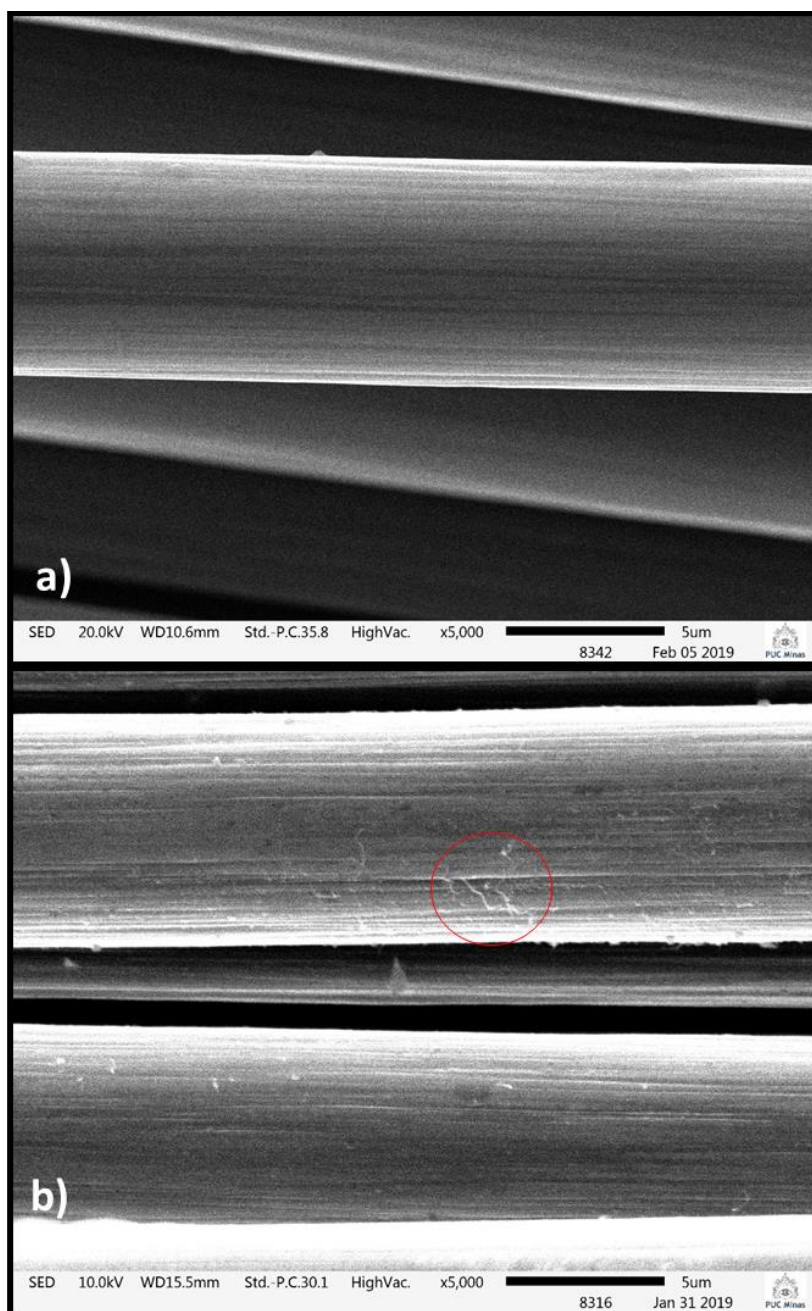
#### 5.4 Sizing de Nanotubos de Carbono

A deposição dos NTC (*sizing*) na superfície das fibras de carbono oxidadas foi realizada pelo método *coating*. Para as condições utilizadas como descrito no Tópico 4.5, foi realizada a medição da vazão do agente de *sizing* com auxílio de uma balança analítica e obtido o valor de  $20\text{mL}/\text{min}$ . Este pequeno valor de vazão favorece uma deposição com melhor qualidade, já que garante uma elevada taxa de evaporação do solvente evitando que os NTC voltem a aglomerar. Entretanto, a pequena vazão é um fator dificultante na aplicação deste processo de deposição em escala industrial.

Para avaliar a qualidade da deposição, foi empregada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de carbono antes e após o processo, como mostrado nas Figuras 38 e 39.

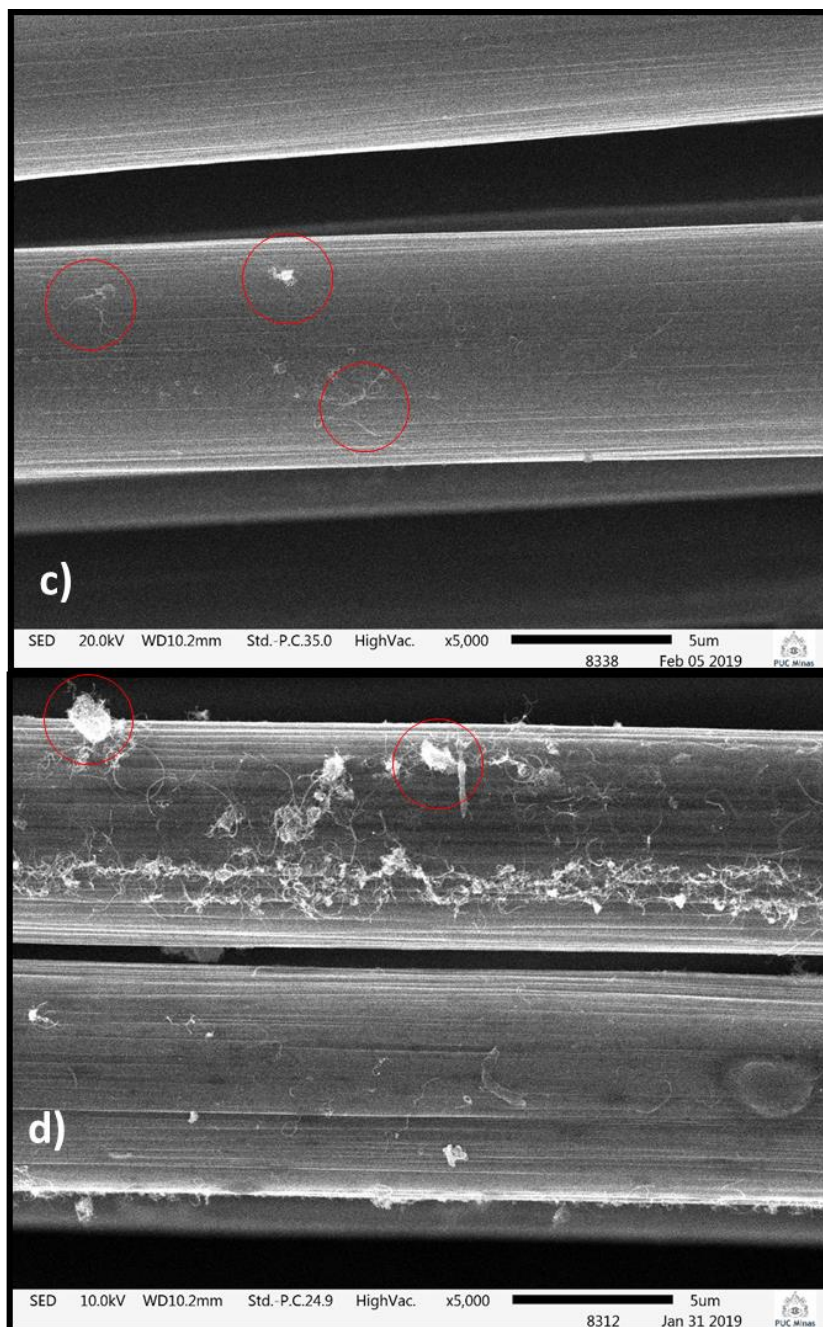
É observado a presença de pequena quantidade de NTC na superfície das fibras com a deposição de 0,10% (Figura 38-b), destacada pelos círculos vermelhos. Pode-se observar que não há presença de aglomerados nesta concentração. Para a concentração de 0,30%, é observado uma quantidade relativamente superior de NTC na superfície das fibras de carbono (Figura 39-c), destacado pelos círculos.

Figura 38 – Micrografias; a) fibras de carbono e b) fibras de carbono com sizing de NTC em 0,10% em peso.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Figura 39 - Micrografias fibras de carbono com sizing de NTC em c) 0,30% e d) 0,50% em peso.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Para a deposição de 0,50%, é observada elevada quantidade de NTC na superfície das FC. Nesta concentração, foi observada também a formação de aglomerados de NTC após o *sizing*. Este fenômeno pode estar associado à elevada concentração em volume de NTC e a tendência de formação dos aglomerados.

Para todos os casos de deposição, é observado que a deposição não ocorreu de forma distribuída, sendo localizada em algumas regiões e ausente em outras. Esta característica pode ter sido provocada devido ao coating realizado neste trabalho ter



sido promovido na superfície do tecido, e não diretamente nas fibras ou cabos antes da tecelagem. Sendo assim, várias regiões dos cabos de fibras de carbono que compõem o tecido ficaram escondidos do jato spray durante o *coating*.

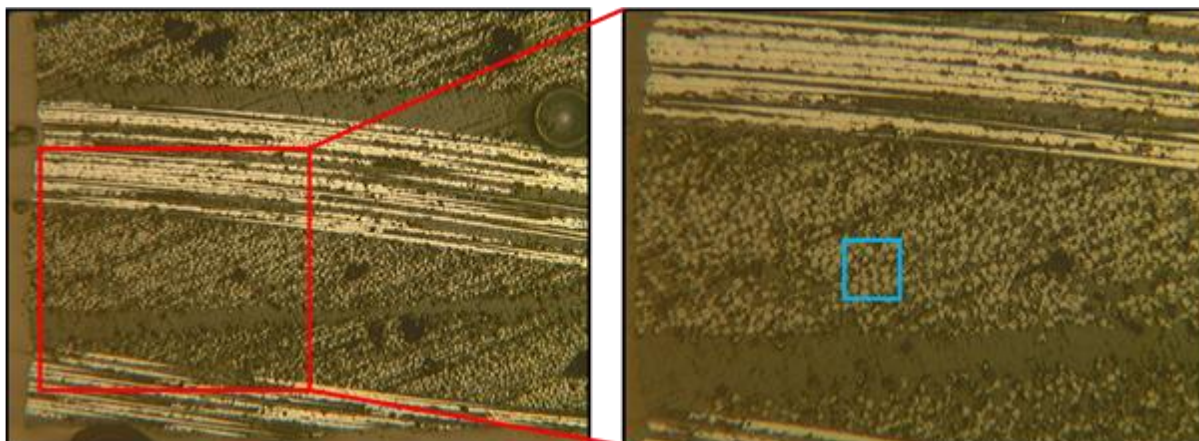
O novo processo de deposição de NTC em superfícies desenvolvido neste trabalho pelo método de *coating* se mostra promissor. Este novo método possibilita o controle da quantidade de NTC depositados, o que não é possível nos outros métodos descritos pela literatura. Além disto, a deposição dos NTC por *coating* pode ser realizada em qualquer superfície exposta, além de ser possível recobrir peças de qualquer dimensão, o que também não é possível de ser realizado pelos outros métodos descritos pela literatura. Outra característica positiva no novo método é a possibilidade de aplicações industriais, onde pode ser aplicado em processos em linha, sendo facilmente escalável.

## 5.5 Caracterização da Interface Matriz-Reforço

Afim de identificar a formação de uma nova fase, dita interfase, na região de interface da fibra com a matriz polimérica, foi empregada a microscopia de força atômica (AFM). Os corpos de prova foram cortados transversalmente e polidos usando pasta de diamante, este polimento evita que o perfil da rugosidade interfira nos resultados. As imagens foram obtidas empregando a técnica de contato oscilatório da ponteira, assim foi possível avaliar os diferentes padrões de penetração da ponteira na amostra. Quanto maior a resistência mecânica e módulo de elasticidade da amostra, menor será a penetração. Sendo assim, é possível associar as diferentes fases presentes com penetração da ponteira nas regiões que formam os corpos de prova.

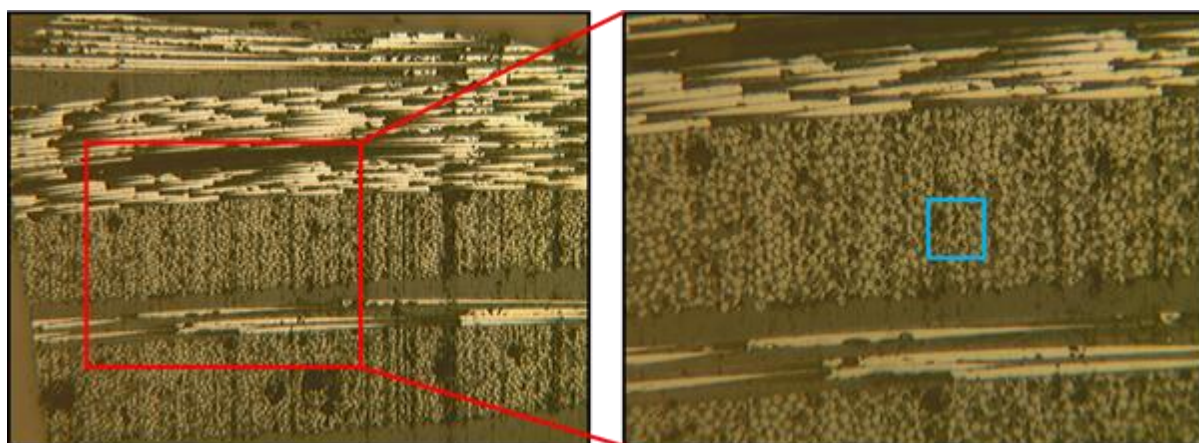
Para melhor localização da região a ser realizada a AFM, foi realizado microscopia óptica das superfícies das amostras, como mostrado nas Figuras 40 a 44. A região demarcada pelo quadrado azul foi selecionada para realização da AFM devido a concentração de fibras cortadas transversalmente.

Figura 40 - Microscopia óptica da superfície do compósito FC.



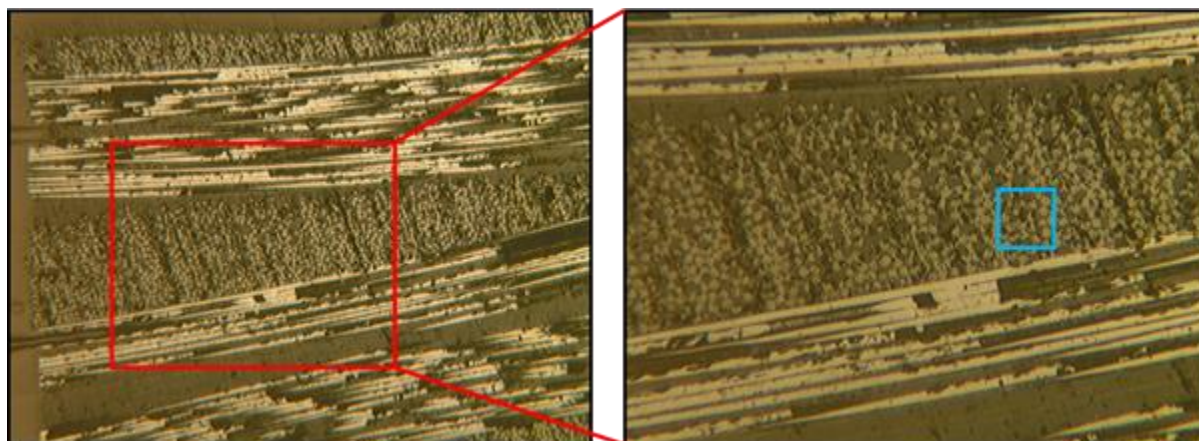
FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Figura 41 - Microscopia óptica da superfície do compósito FCoxi.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

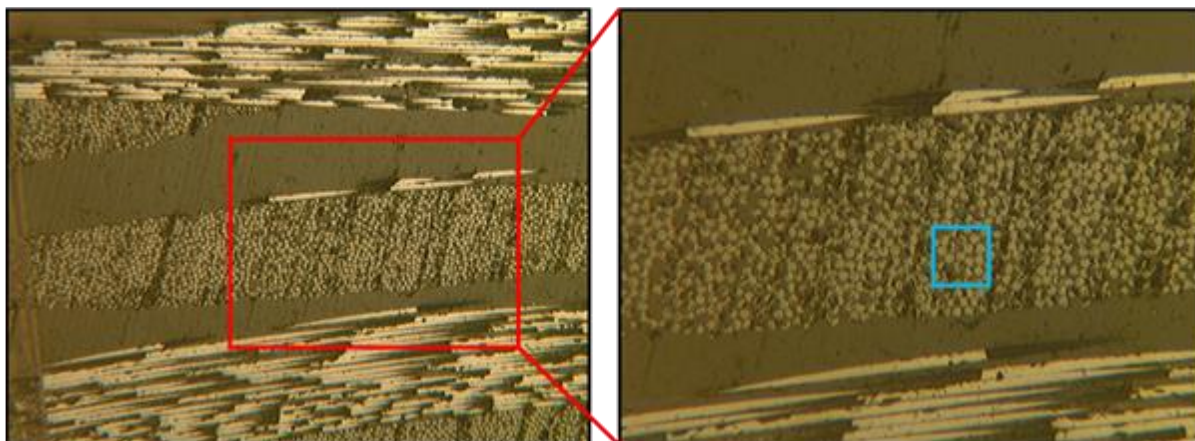
Figura 42 - Microscopia óptica da superfície do compósito NTC-0,1%.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

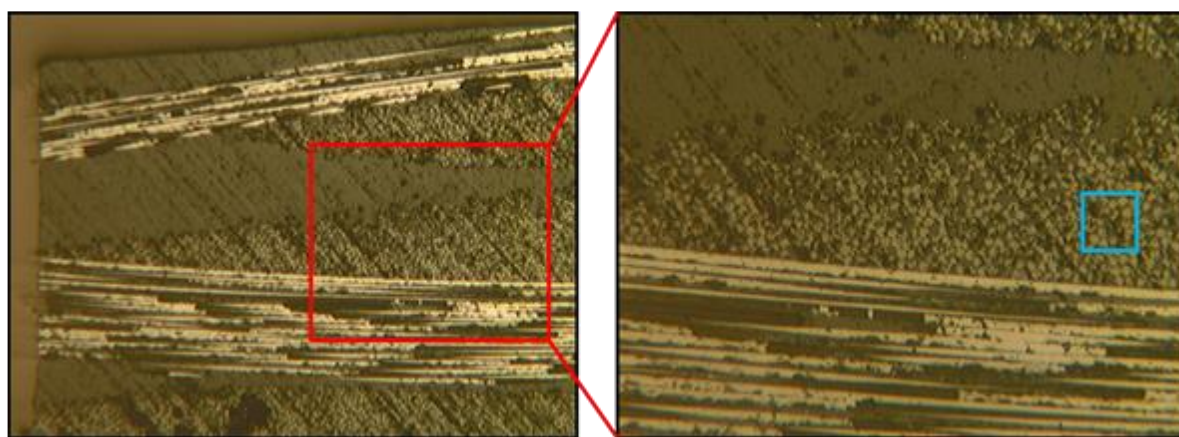


Figura 43 - Microscopia óptica da superfície do compósito NTC-0,3%.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Figura 44 - Microscopia óptica da superfície do compósito NTC-0,5%.

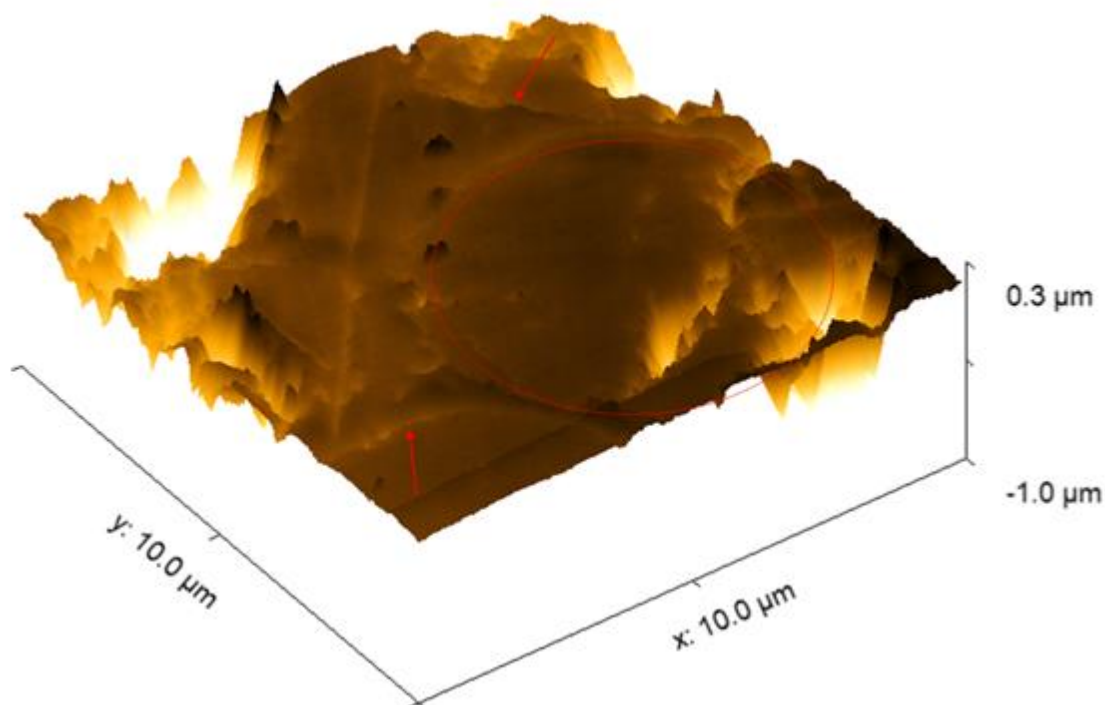


FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Após a realização da microscopia óptica, foi extraído o perfil tridimensional da superfície da amostra empregando o AFM, como mostra a Figura 45. É possível observar regiões distintas na amostra. A interface entre os dois constituintes é demarcada na Figura 45 com setas vermelhas, e a seção transversal de uma fibra pelo círculo vermelho.

Em um ensaio de AFM realizado previamente pelo modo de contato contínuo da ponteira com a amostra não foi possível visualizar estas regiões de interface, sendo apresentado apenas um perfil da rugosidade superficial. Sendo assim, o modo de operação pelo contato intermitente oscilatório da ponteira promove a penetração com diferentes magnitudes em diferentes fases que constituem a amostra. (YAO et al., 2015).

Figura 45 - Perfil tridimensional da superfície do compósito NTC-0,1% obtido pelo AFM.



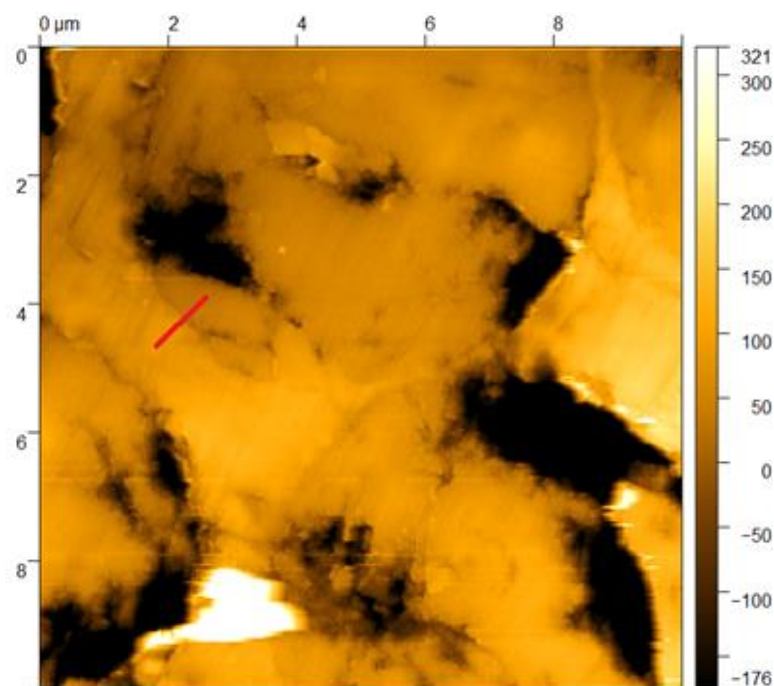
FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Após a realização da AFM nas amostras, foram obtidas as imagens em 2D da superfície das amostras e obtido o perfil linear no sentido da fibra para a matriz, passando então pela interface entre os dois constituintes. As Figuras 46, 48, 50, 52 e 54 mostram as micrografias superficiais das amostras dos compósitos, onde as retas em vermelho mostram as regiões onde foram obtidos os perfis lineares. Os perfis lineares das amostras são mostrados nas Figuras 47, 49, 51, 53 e 55, onde a região da fibra de carbono (esquerda) apresenta uma menor amplitude de vibração e penetração da ponteira quando comparada à resina epóxi (região a direita). Devido esta diferença, existe então uma região de transição que representa a interface entre os dois constituintes.

Após a obtenção dos perfis lineares, foi realizado uma regressão utilizando o modelo de Boltzmann de passo dobrado pelo software Gwyddion afim de determinar a largura da interfase entre os constituintes. Para todas as amostras a regressão apresentou boa aproximação com a curva obtida pelo equipamento. O comprimento foi medido após obtenção dos picos da derivada terceira do perfil de regressão. Nesta terceira derivada, é obtido a taxa da variação da angulação da curva. Sendo assim, o pico indica a região de maior taxa de variação da inclinação da curva, ou seja, onde é

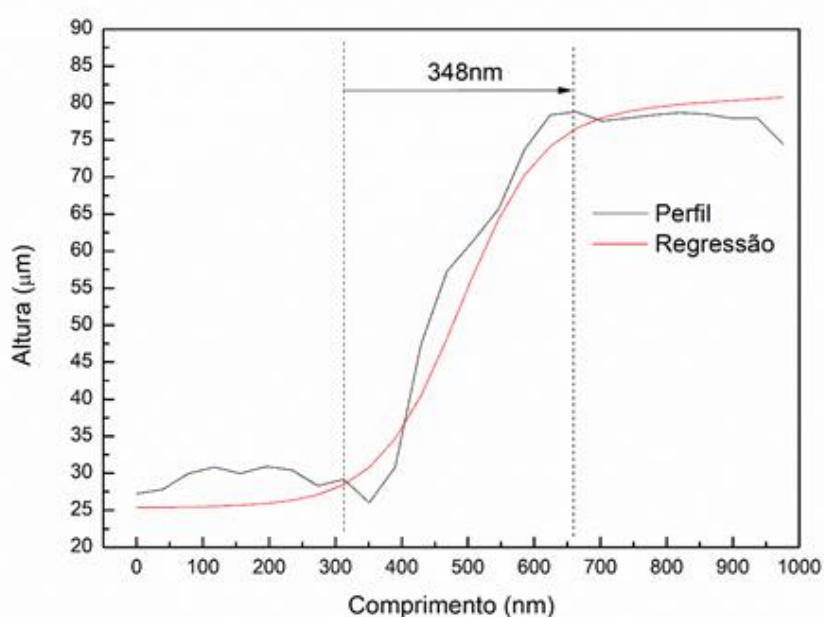
caracterizado pela transição de uma fase para outra. Este modelo matemático é similar à obtenção dos pontos utilizando retas onset e offset, porém com uma melhor precisão.

Figura 46 – Micrografia superficial da amostra FC e região do perfil linear obtido pelo AFM.



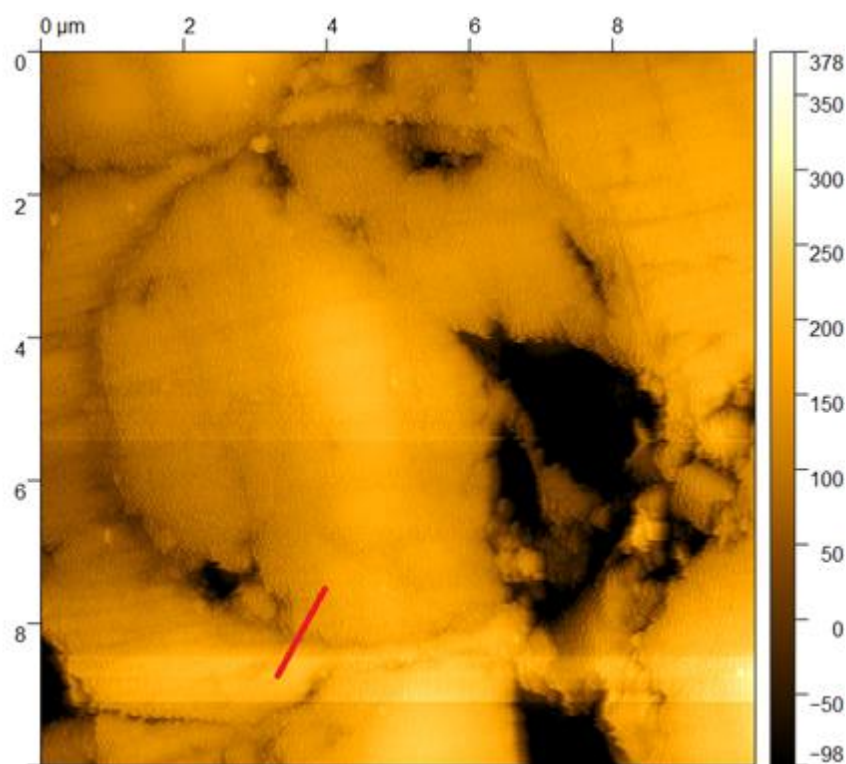
FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Figura 47 - Perfil linear da interface da amostra FC obtido pelo AFM.



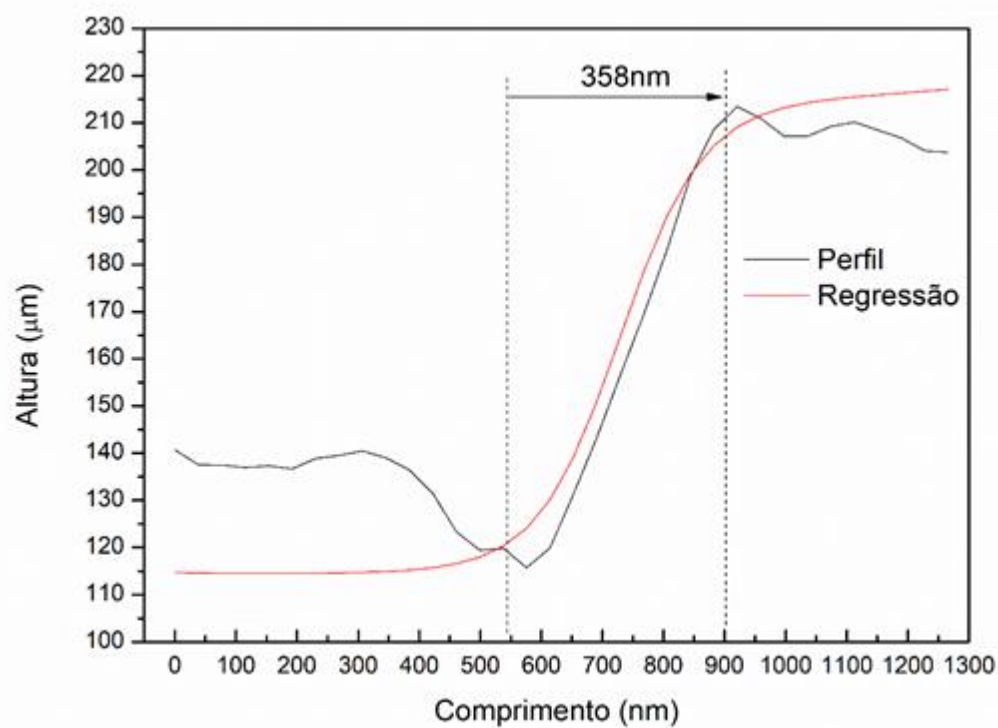
FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Figura 48 - Micrografia superficial da amostra FCoxi e região do perfil linear obtido pelo AFM.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

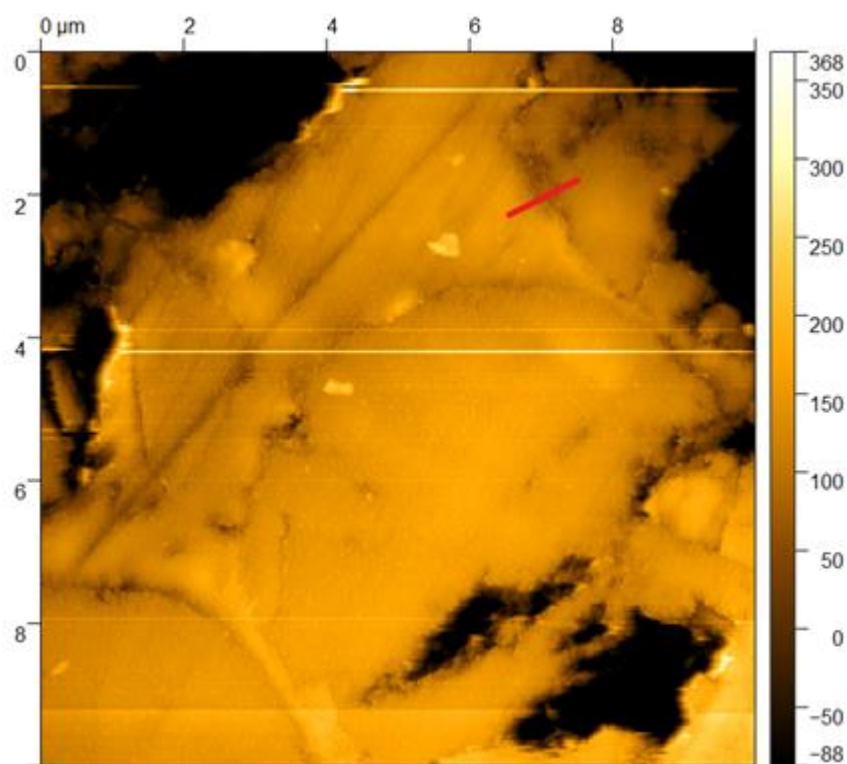
Figura 49 - Perfil linear da interface da amostra FCoxi obtido pelo AFM.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

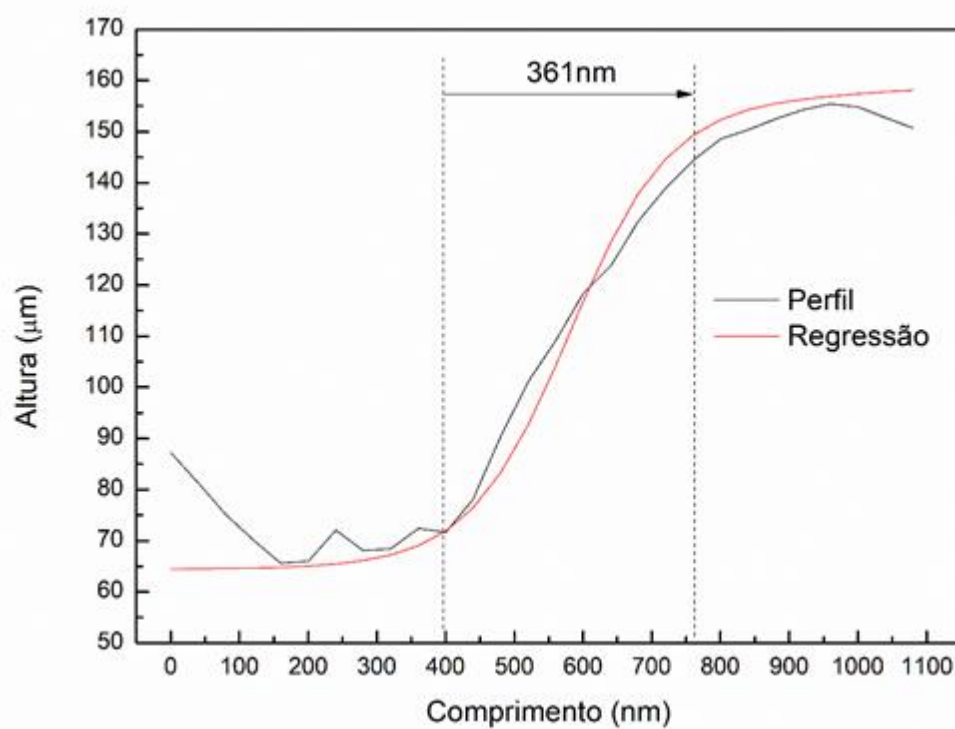


Figura 50 - Micrografia superficial da amostra NTC-0,1% e região do perfil linear obtido pelo AFM.



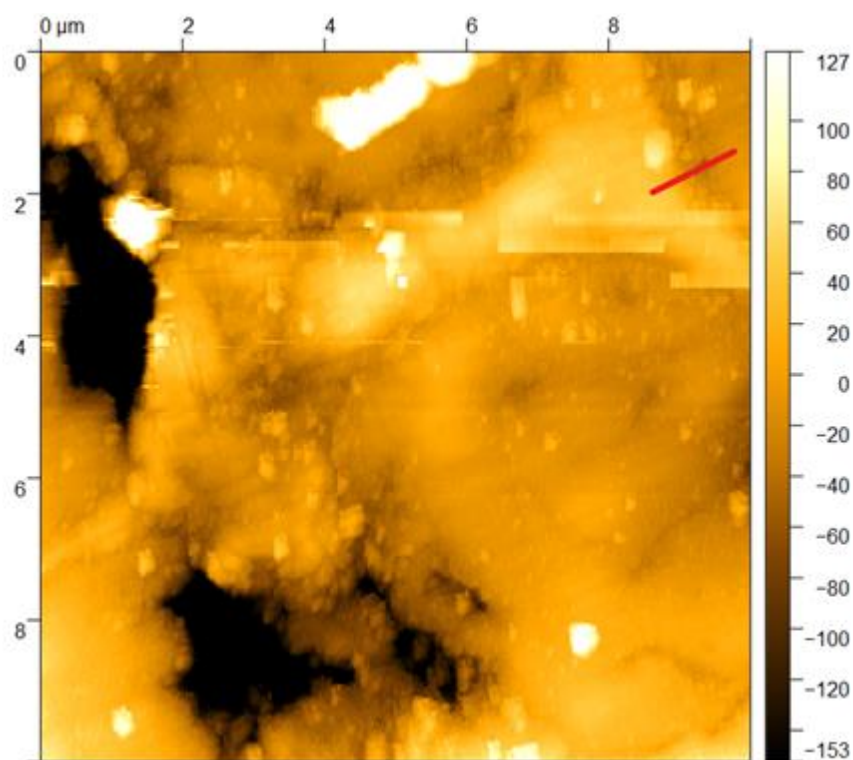
FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Figura 51 - Perfil linear da interface da amostra NTC-0,1% obtido pelo AFM.



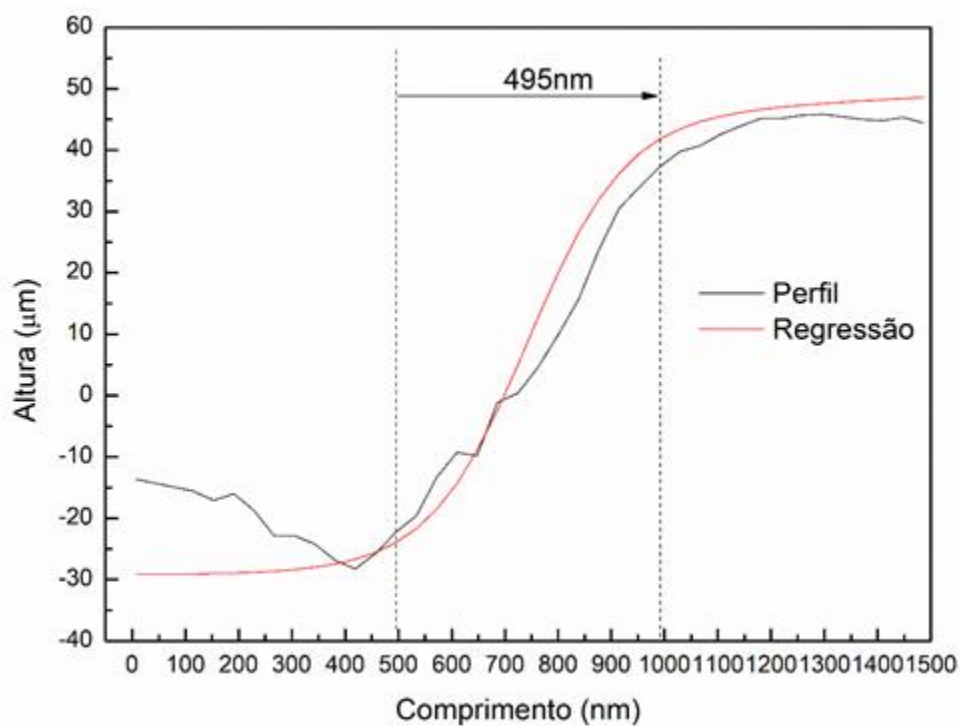
FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Figura 52 - Micrografia superficial da amostra NTC-0,3% e região do perfil linear obtido pelo AFM.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

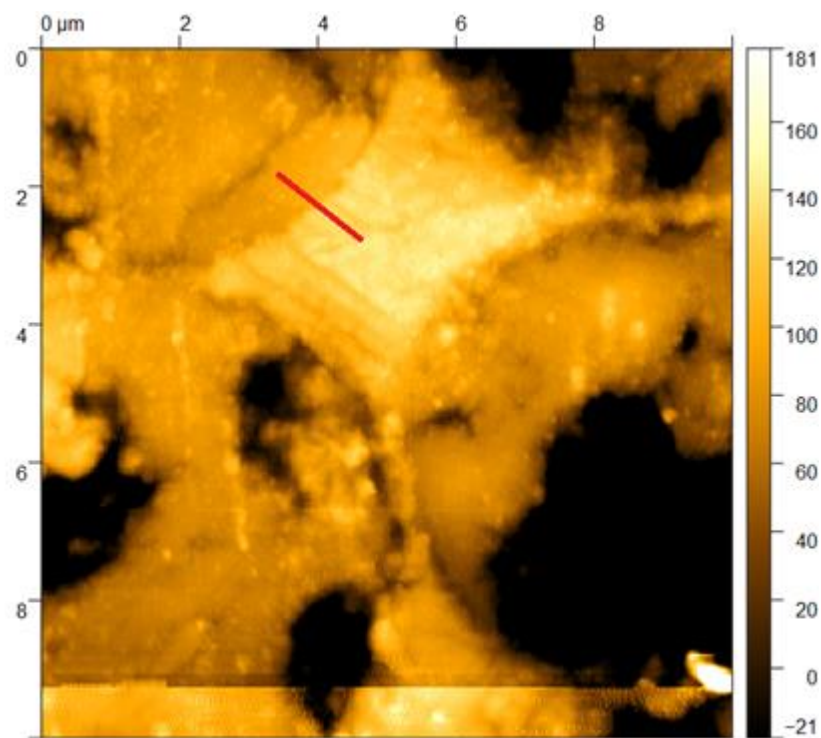
Figura 53 - Perfil linear da interface da amostra NTC-0,3% obtido pelo AFM.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

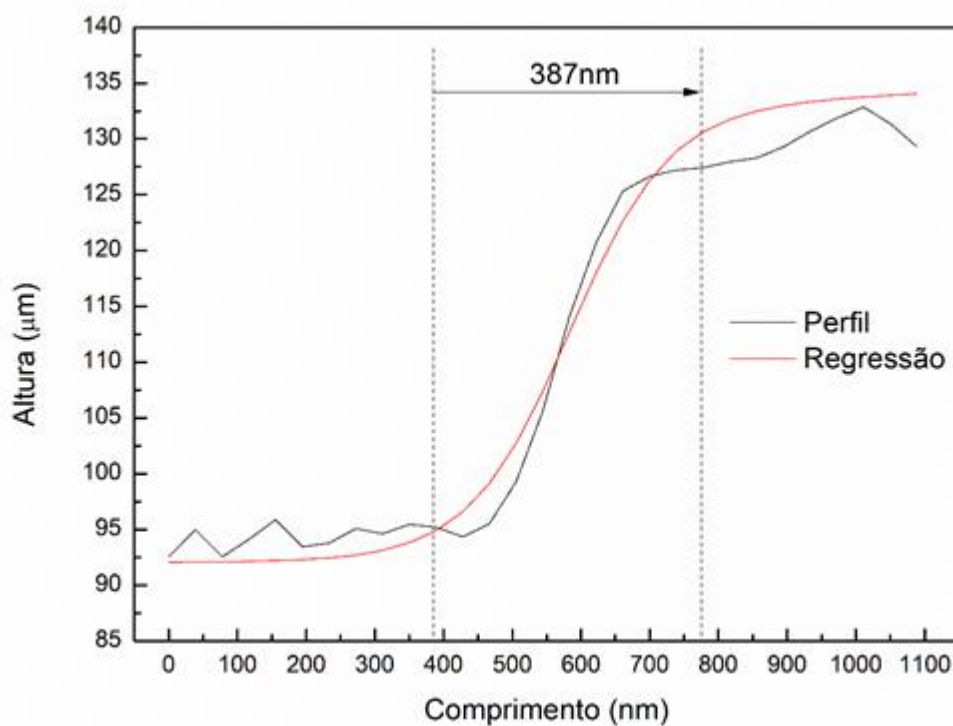


Figura 54 - Micrografia superficial da amostra NTC-0,5% e região do perfil linear obtido pelo AFM.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

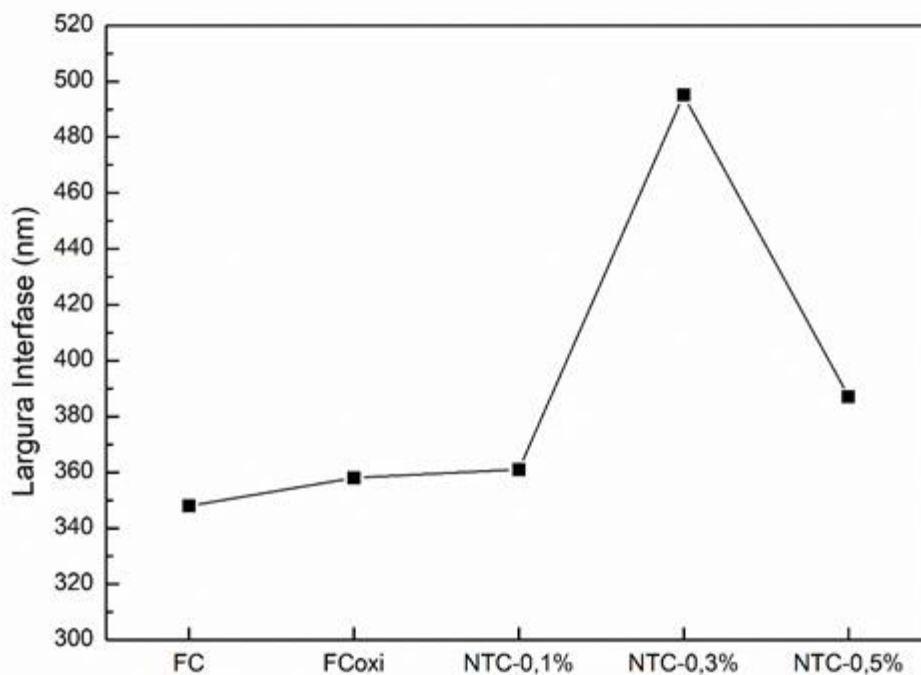
Figura 55 - Perfil linear da interface da amostra NTC-0,5% obtido pelo AFM



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Após a medição dos comprimentos das regiões de interface entre matriz e fibra, foi obtido uma curva de tendência de comprimento em relação ao tratamento superficial das fibras de carbono, como mostrado na Figura 56. É observado primeiramente um suave aumento do comprimento da interface com a oxidação das fibras de carbono, de  $348nm$  para  $358nm$ . Isto pode estar relacionado a magnitude das forças de interação entre fibra de carbono-epóxi, sendo superior nos compósitos produzidos com as fibras oxidadas. Isto é um indicativo de que ocorreu interações químicas entre os grupos funcionais inseridos nas fibras de carbono com a resina epóxi. Com a deposição dos nanotubos de carbono na superfície das fibras de carbono, é formado uma região, composta por resina epóxi e nanotubos de carbono na interface matriz-reforço, sendo avaliada como interfase. Ao depositar 0,10% de NTC nas fibras, é observado um aumento no comprimento da interfase de  $358nm$  para  $361nm$ , que representa um aumento de 0,80%. Este aumento é um indicativo de que os NTC promovem um efeito de melhoria nas propriedades mecânicas de forma localizada. De forma similar, um aumento ainda mais significativo é observado para deposição de 0,30% de NTC de  $358nm$  para  $495nm$ , que representa um aumento de 38,3%, corroborando com a hipótese de aumento de resistência localmente. Em contrapartida, a deposição de 0,50% de NTC nas fibras de carbono apresentou um aumento de  $358nm$  para  $387nm$ , que representa um aumento de 8,10%, em relação às fibras oxidadas, porém, apresentou um decréscimo em relação à deposição em 0,30% de NTC. Esta diminuição é um indicativo de diminuição da resistência mecânica localizada, podendo estar associada à formação de aglomerados, como vistos pelas micrografias mostradas no Item 5.4.

Figura 56 - Curva de tendência do comprimento da interface com o aumento da concentração de nanotubos de carbono.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

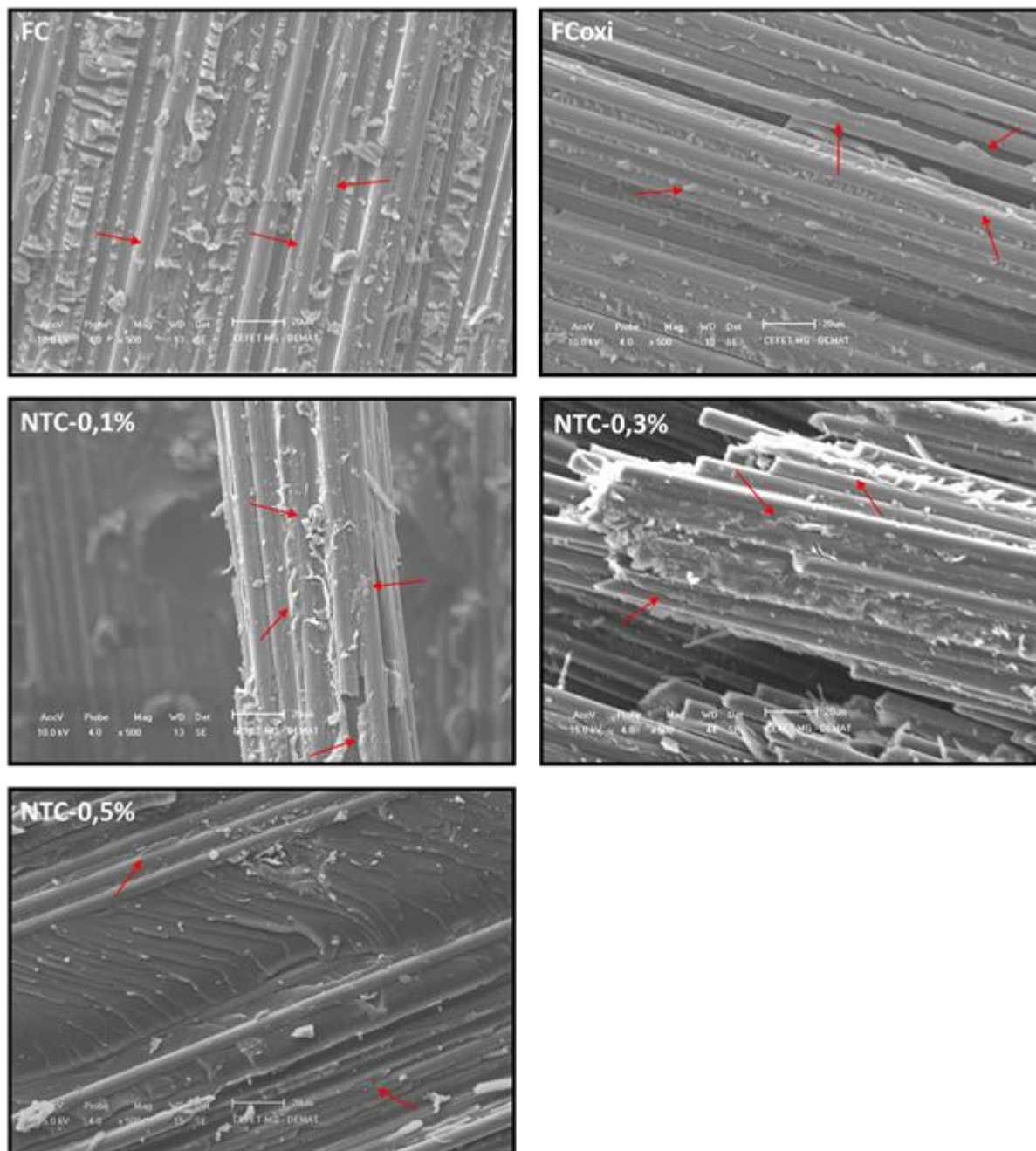
Em um trabalho realizado por Yao et al. (2015), foi observado as mesmas alterações na interface matriz-reforço com o *sizing* de NTC na superfície das fibras de carbono utilizando o método de imersão das fibras no agente de *sizing*. Entretanto, os autores obtiveram valores superiores do comprimento da nova região formada, chegando a um aumento de até  $1\mu m$ .

Contudo, a deposição de NTC na superfície das fibras de carbono promovem um aumento da resistência mecânica localmente, aumentando o comprimento do perfil de transição entre fibra-matriz. Para a deposição de 0,30%, o aumento deste comprimento foi de  $137nm$ , sendo superior ao diâmetro médio dos NTC, porém inferior ao seu comprimento médio. Esta observação é um indicativo de que os nanotubos de carbono se mantiveram aderidos à superfície das fibras de forma longitudinalmente, e não entraram em dispersão na resina epóxi durante o processo de laminação dos compósitos.

Para melhor avaliação da interfase formada na região da interface matriz-reforço, foi realizado MEV nas regiões fraturadas após os ensaios de tração (sendo realizado no interior das amostras após delaminação) e na seção transversal dos corpos de prova após ensaio de impacto.

A Figura 57 mostra a região fraturada pela tração das cinco amostras deste trabalho. É observado que a oxidação das fibras de carbono promoveu um aumento da adesão da resina epóxi nas fibras, indicado pelas setas. Este aumento ainda é mais significativo com a deposição superficial dos NTC, onde as micrografias mostram elevada quantidade de resina aderida as fibras mesmo após a fratura, indicando uma interface de elevada resistência (YAO et al., 2015). Para a deposição de 0,10% e 0,30% de NTC este efeito é mais pronunciado, enquanto para 0,50% de NTC apenas um pequeno aumento é observado.

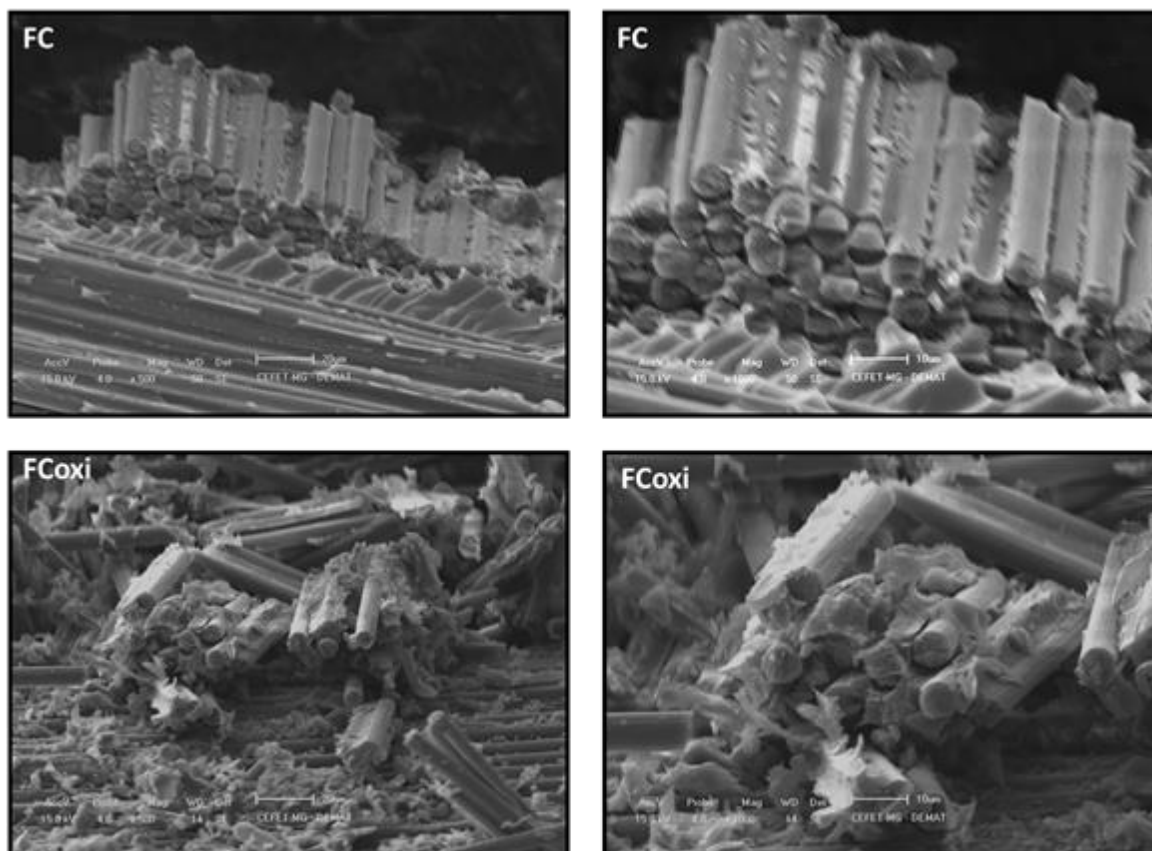
Figura 57 - Micrografias das regiões fraturadas a tração dos compósitos.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

A Figura 58 demonstra de forma mais clara a tendência de melhor adesão da resina epóxi nas fibras de carbono oxidadas em comparação à fibra de carbono de referência. Para a amostra FC é observado que as fibras apresentam uma característica mais limpa e similar à fibra de carbono de referência, caracterizando uma interface fraca entre os dois constituintes (YAO et al., 2015). Para a amostra com fibras oxidadas, é observado uma incrustação e adesão da resina em torno das fibras, o que caracteriza uma forte interface entre os constituintes.

Figura 58 - Micrografias das regiões fraturadas das amostras FC e FCoxi.

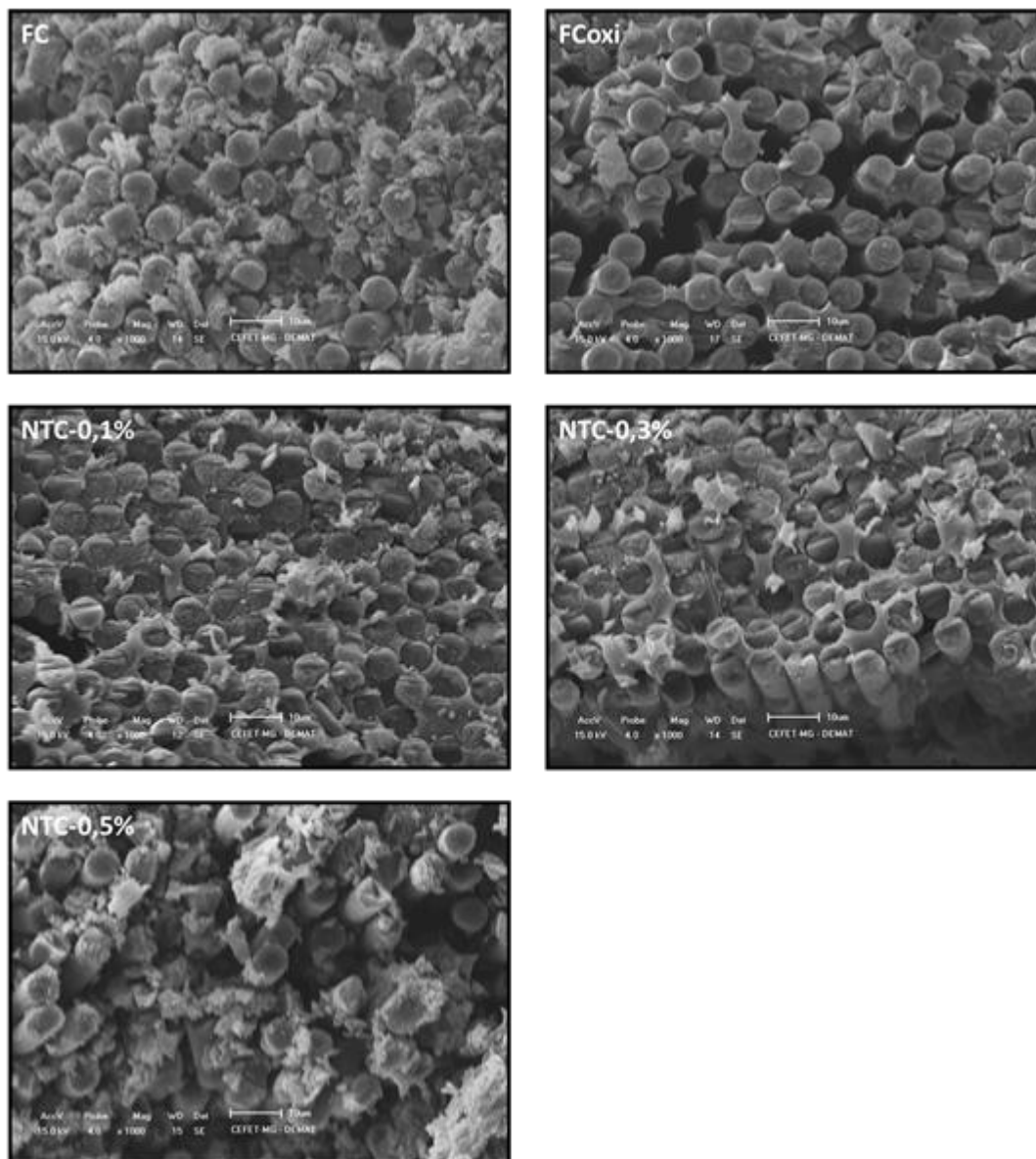


FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Durante a microscopia, foi constatado que em todas as amostras a resina epóxi apresentou fratura frágil, com uma superfície padrão lisa com linhas contínuas de propagação de trincas (LACERDA et al., 2014). Este comportamento está de acordo com o esperado, já que não foi realizado nem um tipo de modificação na resina epóxi neste trabalho.

As micrografias da seção transversal após ensaio de impacto das amostras são mostradas na Figura 59. É observado que para as amostras NTC-0,1% e NTC-0,3% a fratura ocorreu de forma mais plana comparada às outras fraturas, que indicaram certo grau de relevo. Isto é um indicativo de que para estas amostras a fratura ocorreu de forma mais frágil. Porém é necessário avaliar às energias de impacto associadas à cada amostra para afirmações mais concretas.

Figura 59 - Micrografias das regiões fraturadas ao impacto dos compósitos.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Contudo, há um forte indicativo da formação de uma nova fase na região de interface entre matriz-reforço após a oxidação das fibras e deposição dos NTC. Para as técnicas aplicadas descritas acima, foi evidenciado diferenças de resistência mecânica na interface matriz-reforço, diferentes modos de adesão da resina epóxi nas fibras de carbono além de diferentes modos de fratura após impacto. Para melhor constatação, no tópico a seguir é apresentado os valores dos ensaios mecânicos, que serão correlacionados com as observações apresentadas neste item.

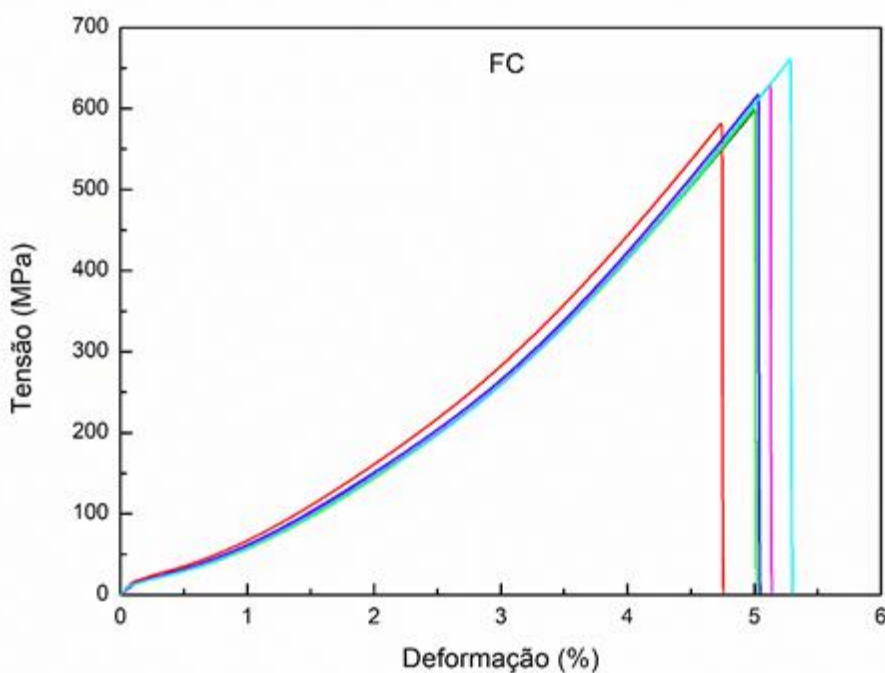
## 5.6 Ensaios Mecânicos

### 5.6.1 ENSAIO DE TRAÇÃO

As curvas de tensão vs deformação obtidas para o ensaio de tração para cada amostra é apresentado nas Figuras 60 a 64.

É observado que em todos os casos a região elástica apresenta linearidade apenas acima de 3% de deformação. A região não linear do início da deformação pode estar relacionada à adesão dos corpos de prova na garra da máquina de tração, ocorrendo pelo deslizamento e ou penetração da lixa utilizada no corpo de prova para melhor fixação.

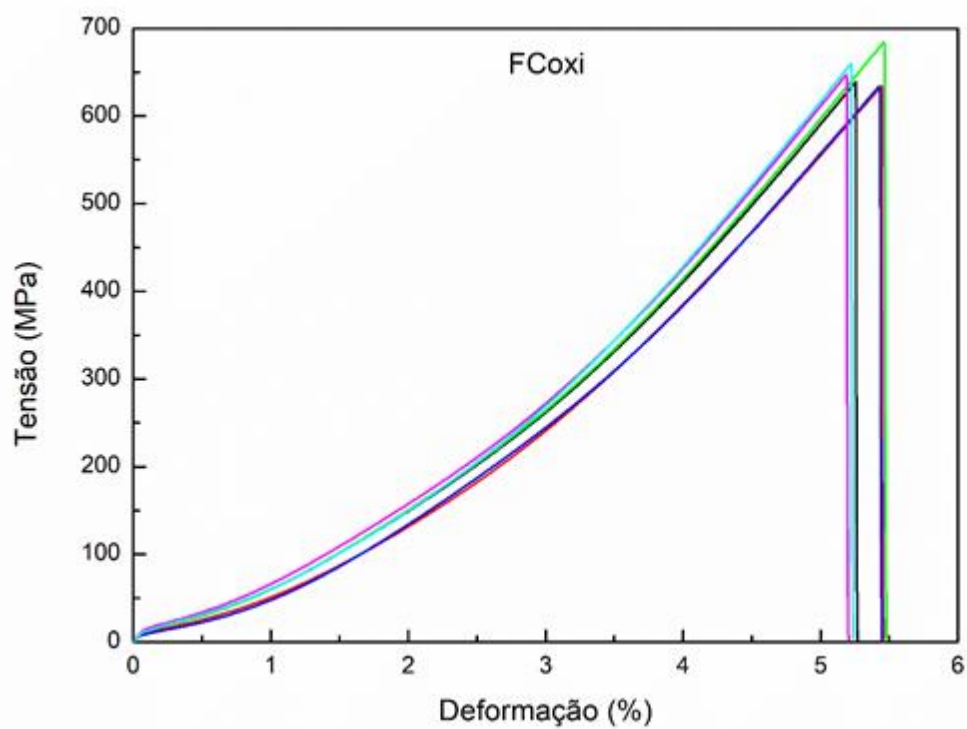
Figura 60 - Curvas tensão vs deformação a tração dos compósitos FC.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

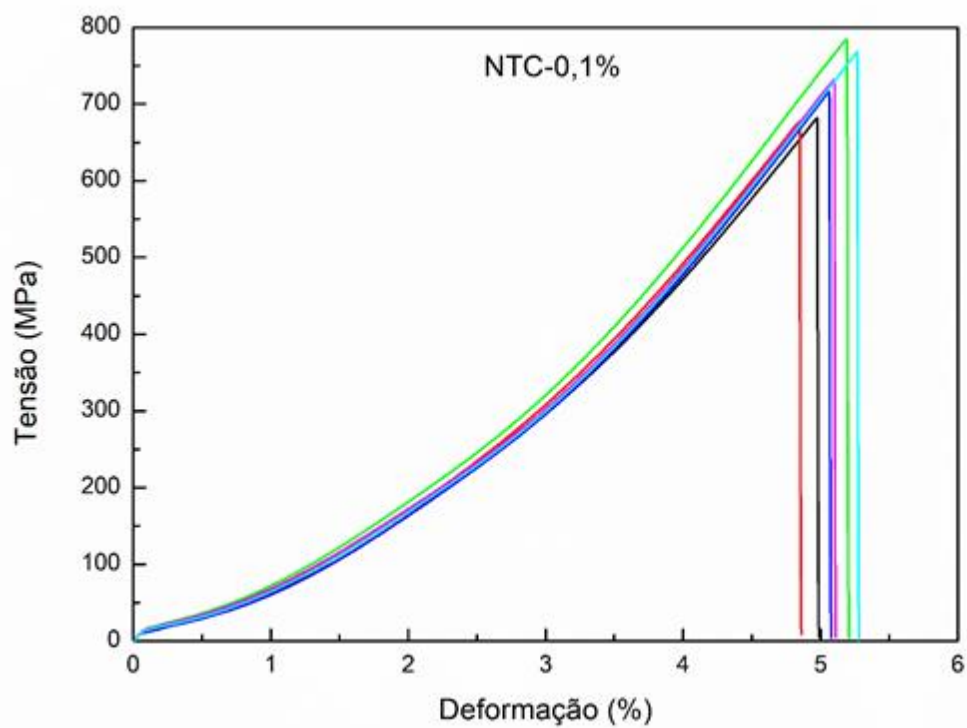


Figura 61 - Curvas tensão vs deformação a tração dos compósitos FCoxi.



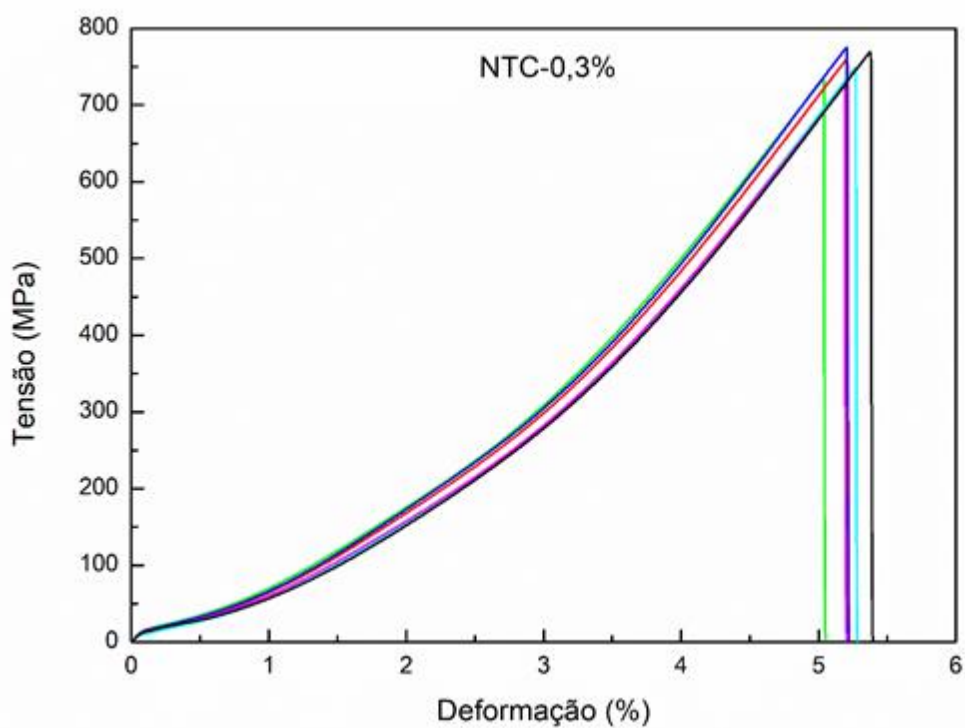
FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Figura 62 - Curvas tensão vs deformação a tração dos compósitos NTC-0,1%



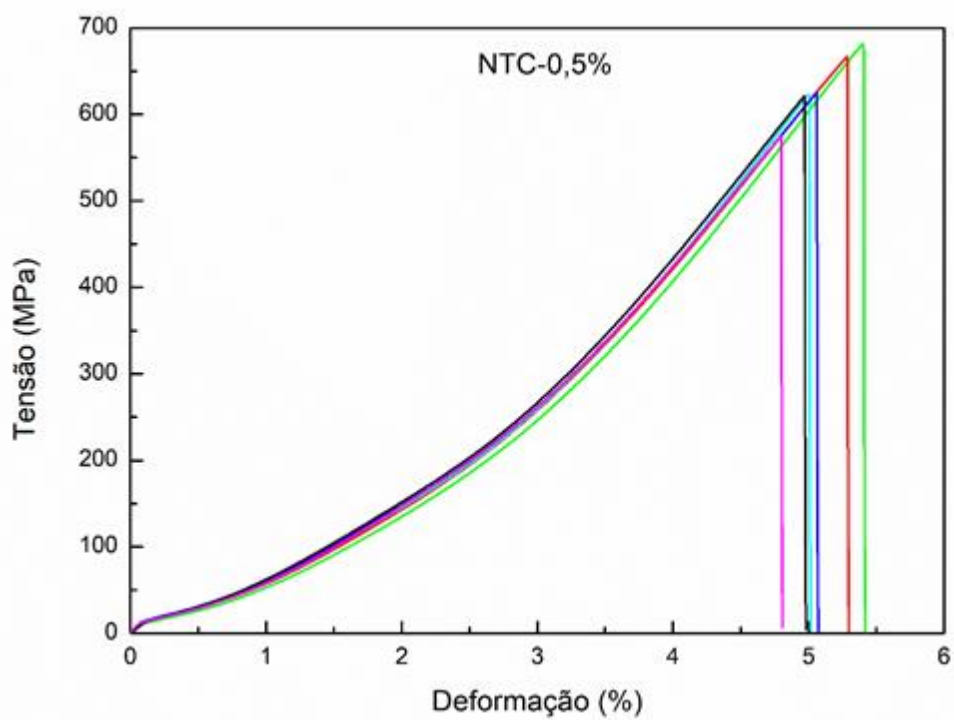
FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Figura 63 - Curvas tensão vs deformação a tração dos compósitos NTC-0,3%



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Figura 64 - Curvas tensão vs deformação a tração dos compósitos NTC-0,5%.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Para todos os ensaios realizados, não foi observado comportamento de deformação plástica dos compósitos. Sendo assim, foi considerado a máxima tensão das curvas como a tensão limite de ruptura das mesmas e o módulo de elasticidade à tração obtido pela inclinação da reta acima de 3% de deformação até a deformação de ruptura. A Figura 65 mostra os valores de tensão limite de ruptura a tração, assim como na Tabela 4. Munhoz (2016) obteve valor similar igual a  $625,0\text{MPa}$  para tensão limite de ruptura a tração dos compósitos utilizando resina epóxi reforçada por fibras de carbono sem modificação, assim como Tehrani et al. (2013), igual a  $606,0\text{MPa}$ . Em um trabalho realizado por (LI et al., 2013), foi obtido valor superior de tensão limite de ruptura a tração, igual à  $1426\text{MPa}$  para os compósitos utilizando fibras com *sizing* de nanotubos de carbono, porém, foi utilizado o método de laminação por infusão de resina, o que pode ter interferido nos resultados.

Tabela 4 - Valores de tensão limite de ruptura a tração.

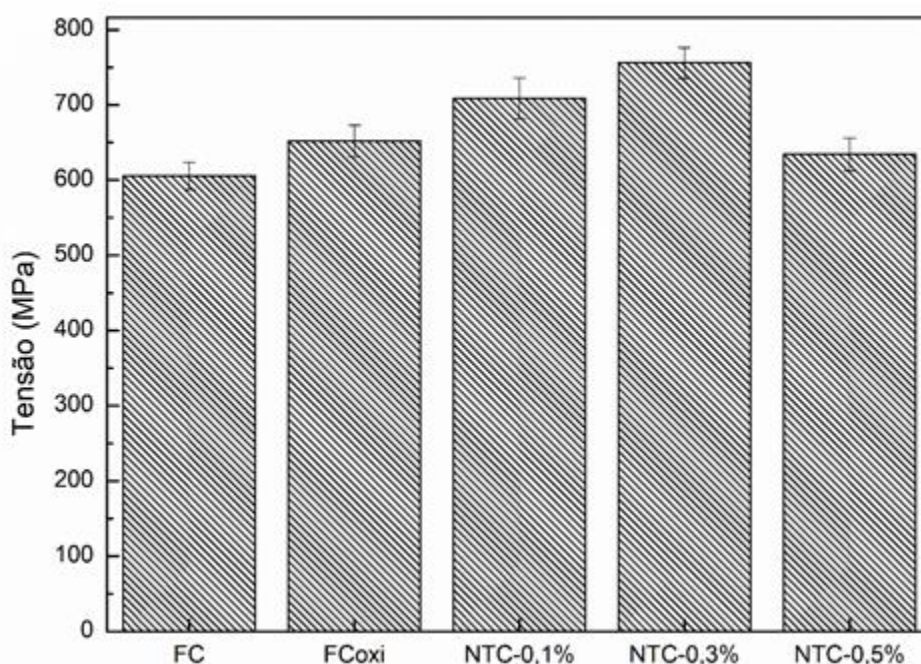
|               | Tensão (MPa) |       |          |          |          |
|---------------|--------------|-------|----------|----------|----------|
|               | FC           | FCoxi | NTC-0,1% | NTC-0,3% | NTC-0,5% |
| Máximo        | 660,9        | 684,3 | 784,7    | 775,2    | 681,4    |
| Média         | 605,5        | 649,8 | 726,8    | 752,2    | 632,2    |
| Mínimo        | 581,7        | 633,9 | 677,9    | 724,0    | 575,1    |
| Desvio Padrão | 18,30        | 19,52 | 43,70    | 20,14    | 37,79    |
| Teste Tukey   | a            | c     | b        | a        | c        |

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os compósitos pela comparação pareada de Tukey. FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Os resultados mostraram que em média, a amostra FCoxi, ou seja, aquela onde a fibra de carbono foi oxidada apresenta tensão limite de ruptura a tração superior em 7,31% comparada a FC, aquela ao qual foi utilizado a fibra de carbono de referência, pois a faixa observada para os respectivos desvios padrão não se sobrepõe. Quando se compara os resultados encontrados para as fibras de carbono que passaram pelo processo de *sizing* de NTC, a deposição de 0,10% (NTC-0,1%) apresentou em média um aumento de 11,85% da tensão limite de ruptura a tração em relação à FCoxi, e um aumento de 20,0% em relação à FC. Não foi observado sobreposição das faixas de

desvio padrão para as respectivas medidas. O aumento da tensão limite de ruptura continua a ser observado para a deposição de 0,30% de NTC (NTC-0,3%). Este aumento corresponde a 15,8% em relação a FCoxi e 24,2% em relação a FC. É observado também um aumento médio da tensão limite de ruptura a tração de 3,49% para o aumento de deposição de 0,10% para 0,30%.

Figura 65 - Valores de tensão limite de ruptura a tração.



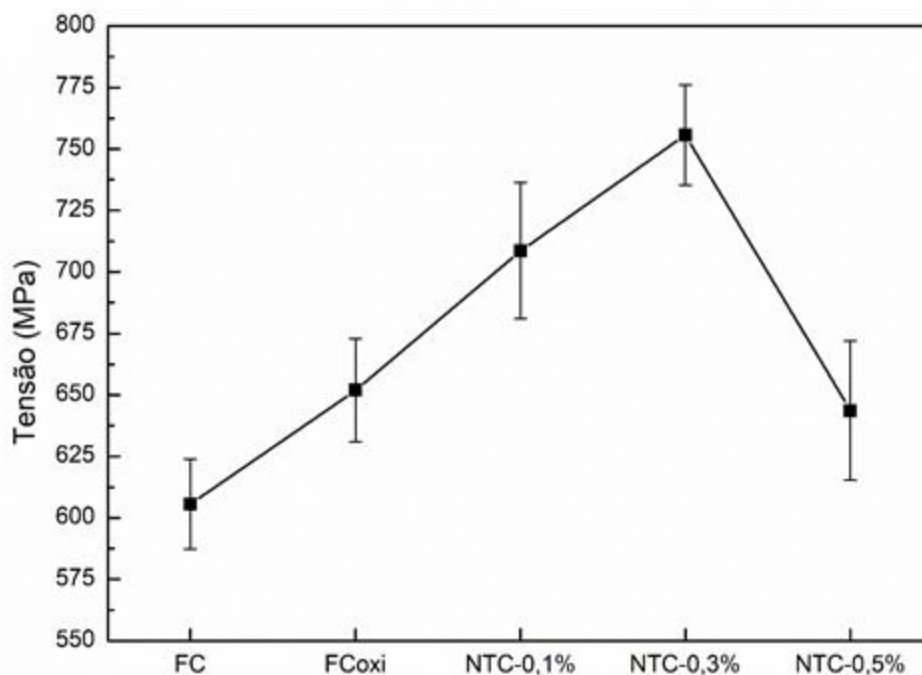
FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Para a amostra NTC-0,5% é observado uma diminuição da tensão limite de ruptura a tração com o aumento da concentração de NTC. Por outro lado, a deposição de 0,50% de NTC se mostra similar a FCoxi quando considerado o desvio padrão, sendo estatisticamente iguais com nível de confiança de 95%.

A Figura 66 mostra a linha de tendência para a tensão limite de ruptura a tração em relação ao tratamento superficial das fibras de carbono. É observado um aumento da tensão com a oxidação das fibras de carbono, e um aumento com a deposição de NTC até 0,30%, posteriormente um decaimento para deposição de 0,50% de NTC. Como foi descrito anteriormente, os valores de tensão para FCoxi e NTC-0,5% se apresentam como similares quando considerado os desvios padrão, e de forma

similar, as amostras NTC-0,1% e NTC-0,3% apresentam uma leve sobreposição dos desvios padrão.

Figura 66 - Linha de tendência de tensão limite de ruptura a tração em relação ao tratamento da fibra de carbono.



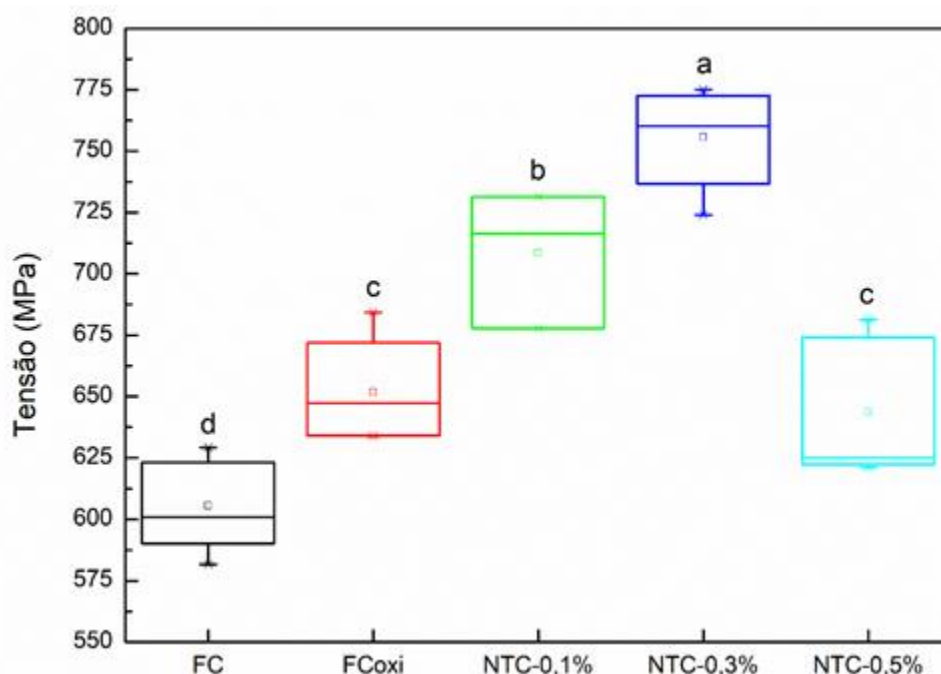
FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

A Figura 67 mostra uma representação após tratamento estatístico ANOVA para todas amostras. Este teste realiza uma análise sobre os desvios padrão dos dados. É observado pelo teste ANOVA e Tukey que a amostra FC apresenta valores inferiores de tensão quando comparados as outras amostras. As amostras FCoxi pode ser tomada como similar a amostra NTC-0,5%, e ambos inferiores às amostras NTC-0,1% e NTC-0,3%. Por fim, a amostra NTC-0,1% se apresentou diferente à NTC-0,3%, sendo esta última superior a todos outras.

O aumento da tensão limite de ruptura a tração para a deposição de NTC até o teor de 0,30% está relacionada ao fato de que os NTC apresentam elevada resistência mecânica, atuando como um reforço nos compósitos quando bem dispersos, além de aumentar a área de contato matriz-reforço devido sua elevada área superficial, o que também gera um aumento da sua resistência. Outro fenômeno é que os NTC na superfície das fibras desempenham um papel de ancoramento da matriz nas fibras, o que gera um efeito de melhor distribuição e transferência de esforços da matriz para

o reforço. Como é mostrado anteriormente pela microscopia eletrônica de varredura, para amostra NTC-0,1% e NTC-0,3% os nanotubos de carbono se apresentaram de forma dispersa na superfície das fibras de carbono, enquanto na amostra NTC-0,5% é observado aglomerados de nanotubos de carbono na superfície da fibra. Os nanotubos de carbono apresentam fracas interações entre si, o que pode gerar pontos de fragilidade e concentração de tensão nos compósitos, diminuindo sua resistência (YAO et al., 2015). Contudo, há um indicativo de que a presença de aglomerados de NTC promove de fato a queda da resistência mecânica nos compósitos.

Figura 67 - Representação após teste ANOVA para tensão limite de ruptura a tração.



Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os compósitos pela comparação pareada de Tukey. FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

A Tabela 5 a seguir mostra os valores de módulo de elasticidade a tração das amostras, assim como a Figura 68. Munhoz (2016) obteve valores similares para módulo de elasticidade a tração (aproximadamente  $16,50 GPa$ ) dos compósitos utilizando resina epóxi reforçada por fibras de carbono sem modificação. Em um trabalho realizado por (LI et al., 2013), foi obtido valores superiores de módulo de elasticidade a tração (igual a  $90,5 GPa$ ) para os compósitos utilizando fibras com *sizing*



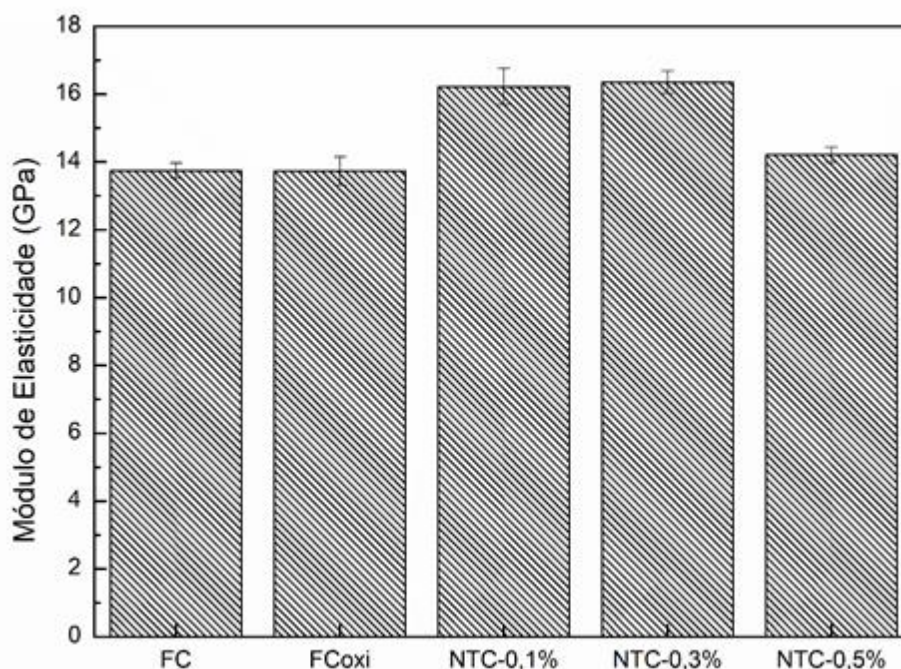
de nanotubos de carbono, porém, foi utilizado o método de laminação por infusão de resina, o que pode ter interferido nos resultados.

Tabela 5 - Valores de módulo de elasticidade a tração.

|               | Módulo de Elasticidade (GPa) |       |          |          |          |
|---------------|------------------------------|-------|----------|----------|----------|
|               | FC                           | FCoxi | NTC-0,1% | NTC-0,3% | NTC-0,5% |
| Máximo        | 14,11                        | 14,30 | 17,11    | 16,51    | 14,47    |
| Média         | 13,74                        | 13,73 | 16,22    | 16,35    | 14,21    |
| Mínimo        | 13,45                        | 13,28 | 15,56    | 15,84    | 13,95    |
| Desvio Padrão | 0,223                        | 0,417 | 0,537    | 0,333    | 0,232    |
| Teste Tukey   | b                            | b     | a        | a        | b        |

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os compósitos pela comparação pareada de Tukey. FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Figura 68 - Valores de módulo de elasticidade a tração.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

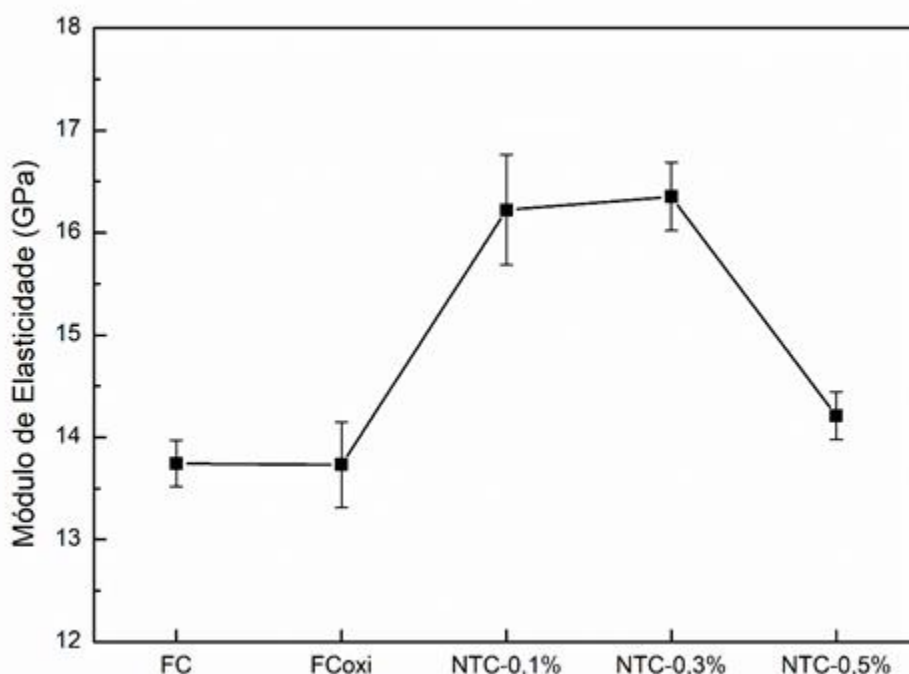
Os resultados mostram que a oxidação da fibra de carbono em média praticamente não promoveu alteração no módulo de elasticidade a tração. Por outro lado, a deposição dos NTC na superfície das fibras promoveu em média um aumento

de 18,0% para deposição de 0,10% em relação a FC e um aumento de 19,0% para deposição de 0,30%. Para deposição de 0,50% foi observado um aumento médio de 3,42% em relação a FC.

De forma similar aos valores de tensão, a deposição de 0,50% de NTC promoveu uma diminuição no módulo de elasticidade quanto comparado as concentrações de 0,10% e 0,30%. Portanto, a presença de aglomerados de NTC de fato promove a queda de resistência mecânica nos compósitos.

A Figura 69 mostra a linha de tendência para o módulo de elasticidade a tração com o tratamento superficial das fibras de carbono. Novamente é observado que o tratamento oxidativo não promoveu alteração no módulo de elasticidade, entretanto, a deposição de NTC nas concentrações de 0,10% e 0,30% promoveram um aumento considerável, e similar entre eles. Para deposição de 0,50% de NTC é observado um decaimento do módulo de elasticidade em relação à deposição de 0,10% e 0,30%, porém ainda superior a FC e FCoxi.

Figura 69 - Linha de tendência de módulo de elasticidade a tração em relação ao tratamento da fibra de carbono.

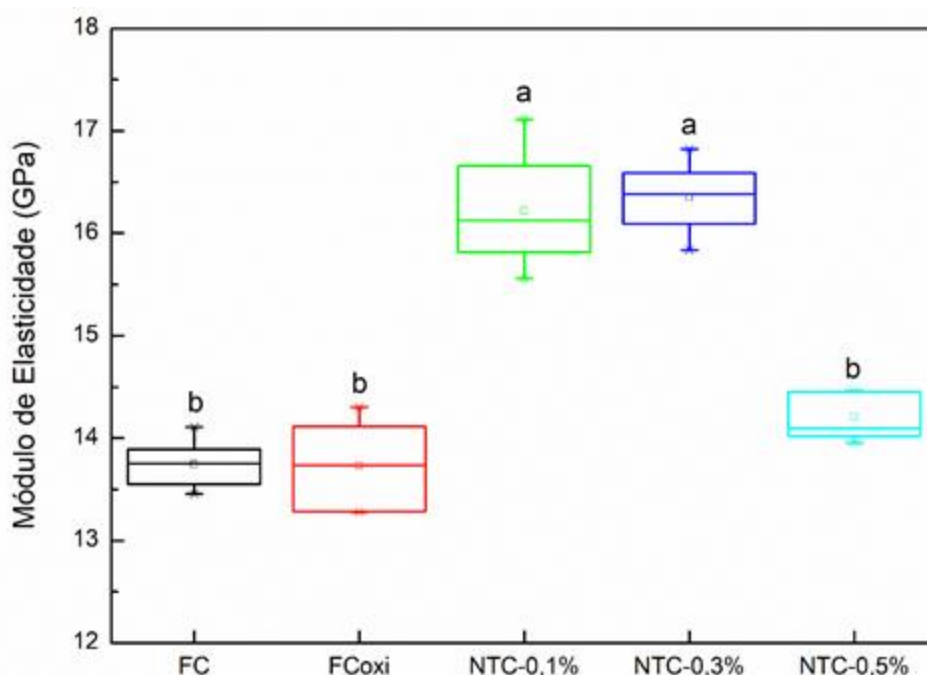


FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.



Quando se é realizado o teste ANOVA para o módulo de elasticidade a tração (FIGURA 70), é observado nas representações que as amostras de FC, FCoxi e NTC-0,5% podem ser tomadas como similares e inferiores quando comparadas com as amostras NTC-0,1% e NTC-0,3%. Outra observação é que as amostras NTC-0,1% e NTC-0,3% podem ser tomadas como similares estatisticamente entre si com nível de segurança de 95%.

Figura 70 - Representação após teste ANOVA para módulo de elasticidade a tração.



Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os compósitos pela comparação pareada de Tukey. FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

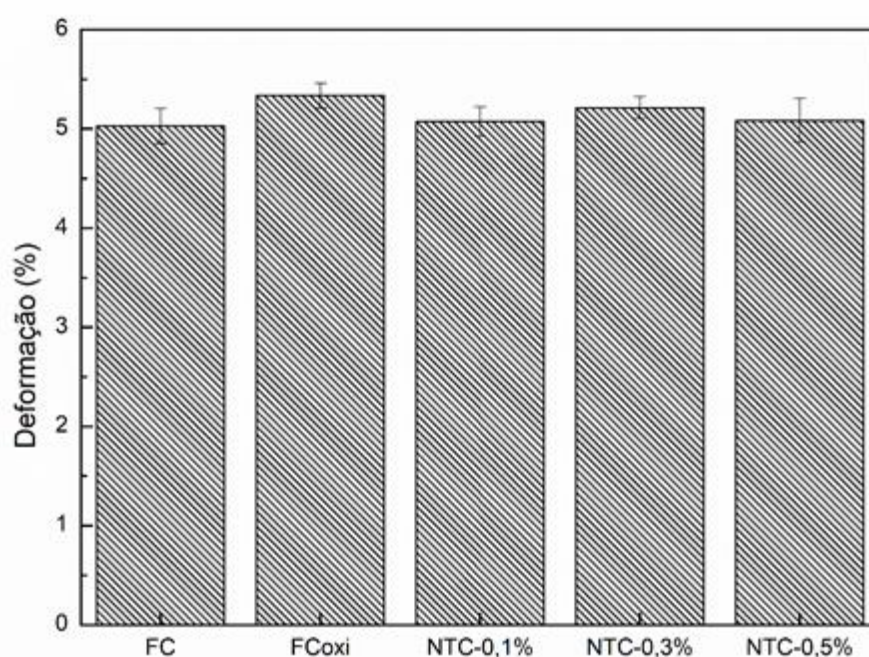
A Tabela 6 e Figura 71 mostram os valores de deformação a tração das amostras. Os resultados mostram que as amostras FC, NTC-0,1% e NTC-0,5% apresentam valores médios similares quando considerado os desvios padrão. A amostra NTC-0,3% apresentou em média um aumento na deformação de 3,66% em relação a FC e a amostra FCoxi apresentou um aumento de 6,06% em relação a FC.

Tabela 6 - Valores de deformação a tração.

|               | Deformação (%) |       |          |          |          |
|---------------|----------------|-------|----------|----------|----------|
|               | FC             | FCoxi | NTC-0,1% | NTC-0,3% | NTC-0,5% |
| Máximo        | 5,282          | 5,461 | 5,265    | 5,376    | 5,401    |
| Média         | 5,029          | 5,334 | 5,073    | 5,213    | 5,086    |
| Mínimo        | 4,738          | 5,190 | 4,849    | 5,037    | 4,799    |
| Desvio Padrão | 0,178          | 0,123 | 0,149    | 0,111    | 0,220    |
| Teste Tukey   | b              | a     | a,b      | a,b      | a,b      |

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os compósitos pela comparação pareada de Tukey. FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

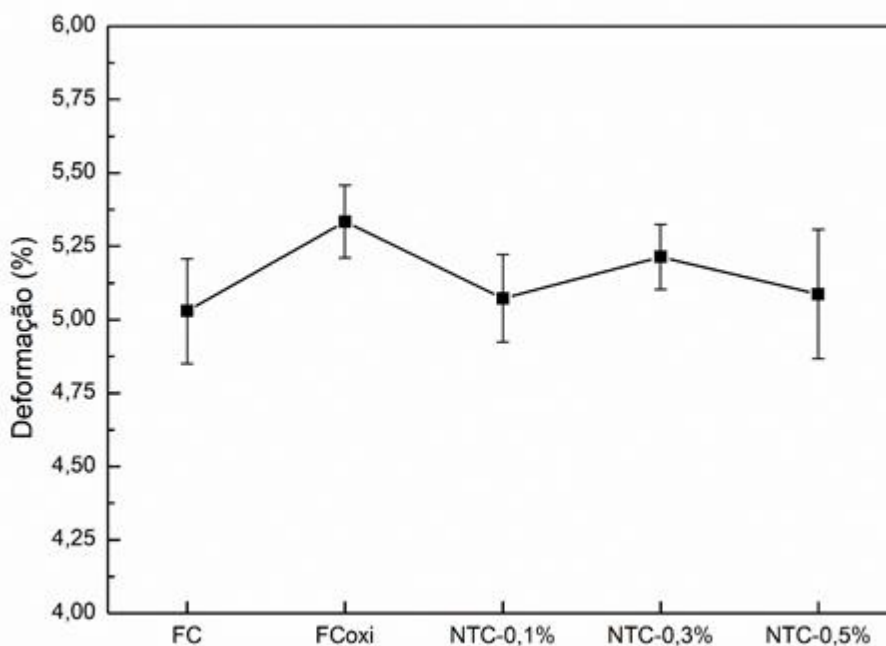
Figura 71 - Valores de deformação a tração.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Quando se é mostrado a linha de tendência para o tratamento superficial das fibras de carbono (FIGURA 72), apenas a oxidação das fibras se apresentou positiva, enquanto a deposição dos NTC apresentou suave alteração para 0,30%.

Figura 72 - Linha de tendência de deformação a tração em relação ao tratamento da fibra de carbono.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

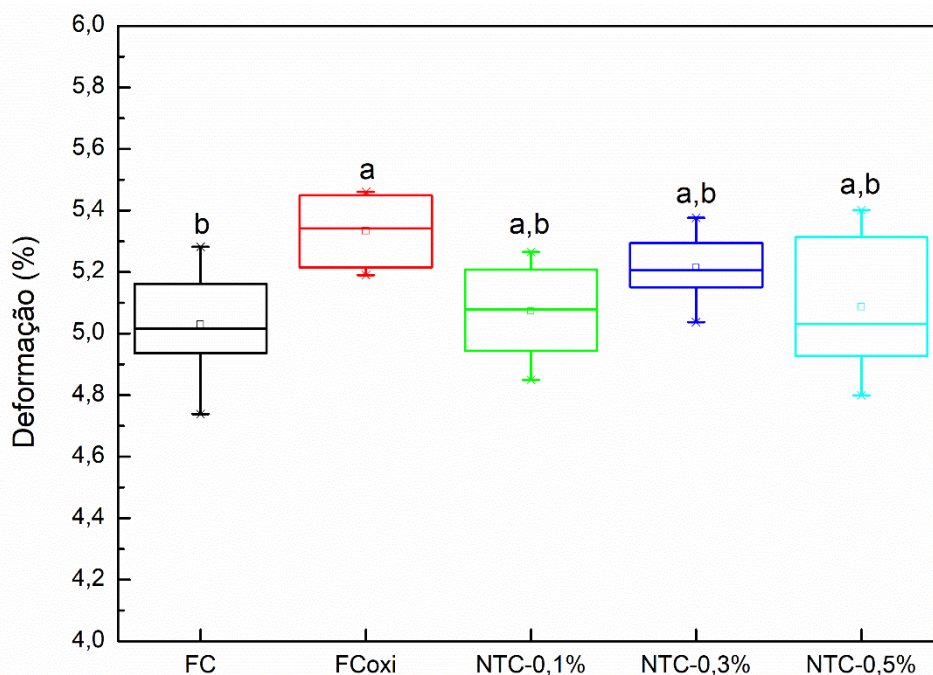
Considerando que as amostras de NTC-0,1%, NTC-0,3% e NTC-0,5% também foi utilizado as fibras de carbono oxidadas, este comportamento de aumento da deformação era passível de ser observado mas não foi.

Os resultados podem ser melhores observados quando é analisado o teste ANOVA e Tukey para a deformação a tração, representado na Figura 73. O teste mostra que apenas a amostra FC e FCoxi podem ser tomadas como diferente, enquanto as demais são tomadas como similares com nível de segurança de 95%.

Como os compósitos confeccionados não apresentaram deformação plástica, os valores de resiliência e tenacidade são iguais. A Tabela 7 e a Figura 74 mostram os valores de tenacidade medidos pela área abaixo da curva tensão vs deformação a tração das amostras ensaiadas.

É observado que em média a amostra NTC-0,3% apresentou maior valor de tenacidade, superior em 22,2% comparado a FC. Em seguida, a amostra NTC-0,1% que apresentou aumento de 17,6% comparada a FC, porém, esta amostra apresentou um elevado desvio padrão.

Figura 73 - Representação após teste ANOVA para deformação a tração.



Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os compósitos pela comparação pareada de Tukey. FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

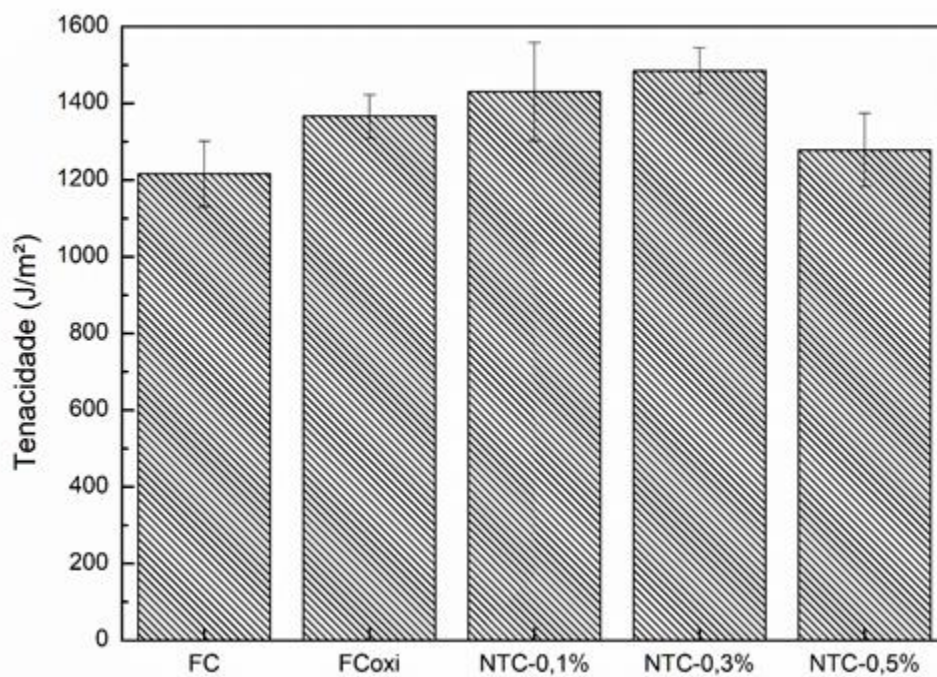
A amostra FCoxi apresentou valor superior a amostra NTC-0,5%, sendo superior em 12,3% e 5,2% a FC respectivamente.

Tabela 7 - Valores de tenacidade a tração.

|               | Tenacidade (J/m <sup>2</sup> ) |       |          |          |          |
|---------------|--------------------------------|-------|----------|----------|----------|
|               | FC                             | FCoxi | NTC-0,1% | NTC-0,3% | NTC-0,5% |
| Máximo        | 1356                           | 1481  | 1598     | 1551     | 1397     |
| Média         | 1216                           | 1366  | 1430     | 1486     | 1279     |
| Mínimo        | 1110                           | 1330  | 1280     | 1429     | 1197     |
| Desvio Padrão | 85,06                          | 57,11 | 128,8    | 59,03    | 94,52    |
| Teste Tukey   | b                              | b     | a        | a        | b        |

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os compósitos pela comparação pareada de Tukey. FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

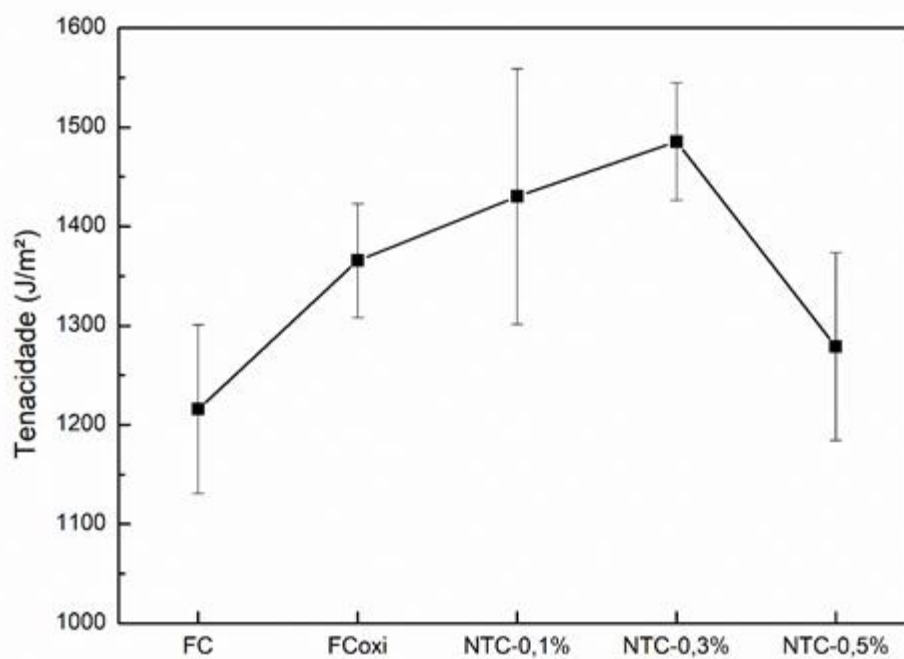
Figura 74 - Valores de tenacidade a tração.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

A Figura 75 apresenta a linha de tendência para a tenacidade em relação ao tratamento superficial das fibras de carbono.

Figura 75 - Linha de tendência da tenacidade a tração em relação ao tratamento da fibra de carbono



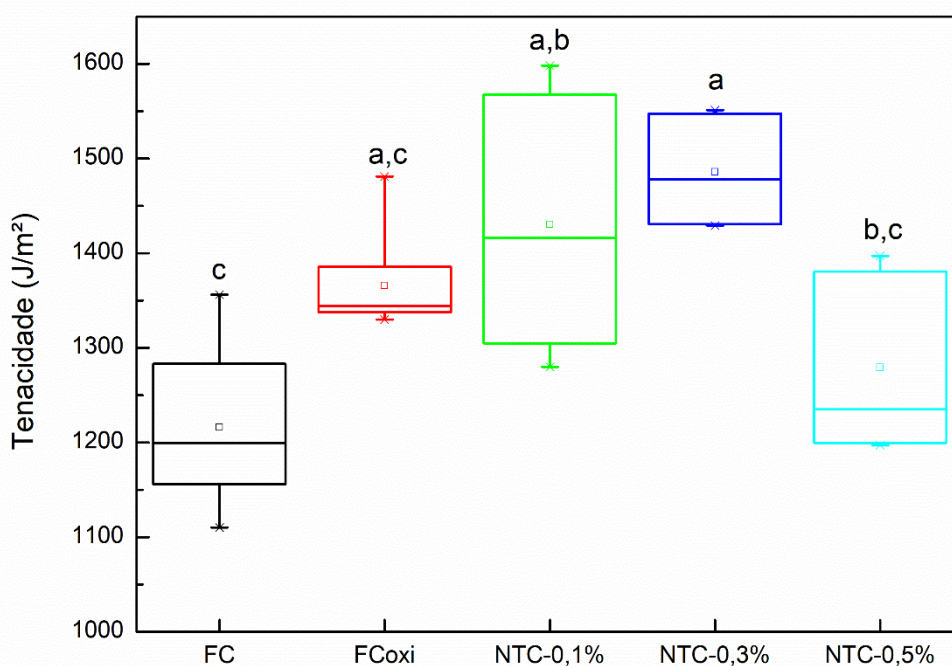
FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.



Até a deposição em 0,30% de NTC é observado aumento na tenacidade a tração, sendo observado uma queda em teores maiores. Na análise de tenacidade é observado elevados valores de desvio padrão.

A Figura 76 mostra a representação do teste ANOVA e Tukey para as amostras ensaiadas. É observado pelo teste que a amostra FC, FCoxi e NTC-0,5% são estatisticamente similares com nível de confiança de 95%. A NTC-0,1% apresentou elevado valor de desvio padrão, apresentando sobreposição de valores com as demais. Esta observação é um indicativo de pior qualidade deste compósito para avaliação da tenacidade. Contudo, o compósito NTC-0,3% apresentou valores superiores de tenacidade comparado aos demais, porém é tomada estatisticamente similar com as amostras NTC-0,1% e FCoxi.

Figura 76 - Representação após teste ANOVA para tenacidade a tração.



Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os compósitos pela comparação pareada de Tukey. FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

A deposição de NTC na superfície das fibras de carbono promoveram um aumento na tenacidade a tração até o teor de 0,30%. De forma similar ao discutido acima, os NTC na superfície das fibras melhoram a adesão entre os constituintes devido ao aumento de área superficial e de interação, além de se apresentarem como

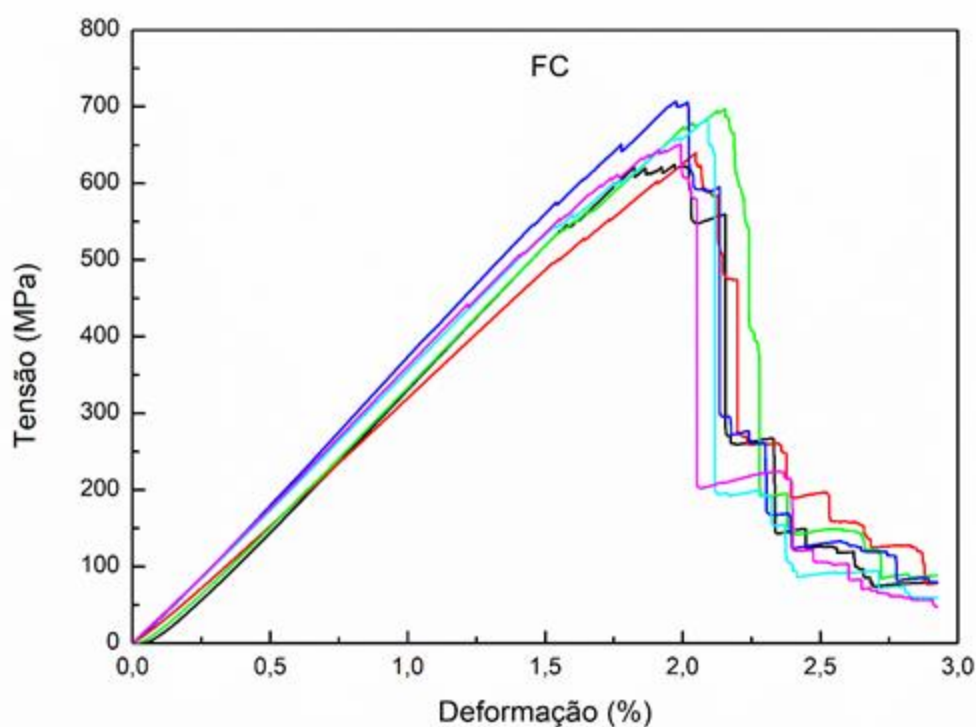
pontos de ancoramento para a matriz, promovendo uma melhor distribuição dos esforços no compósito. Sendo assim, um maior trabalho deve ser realizado para promover a deformação até a fratura do material. Para a deposição de 0,50% de NTC, os aglomerados formados se comportam como concentradores de tensão, o que diminui a resistência dos compósitos.

Para o ensaio de tração, não foi observado nem um tipo de padrão em relação à magnitude do desvio padrão das amostras ensaiadas.

### 5.6.2 ENSAIO DE FLEXÃO

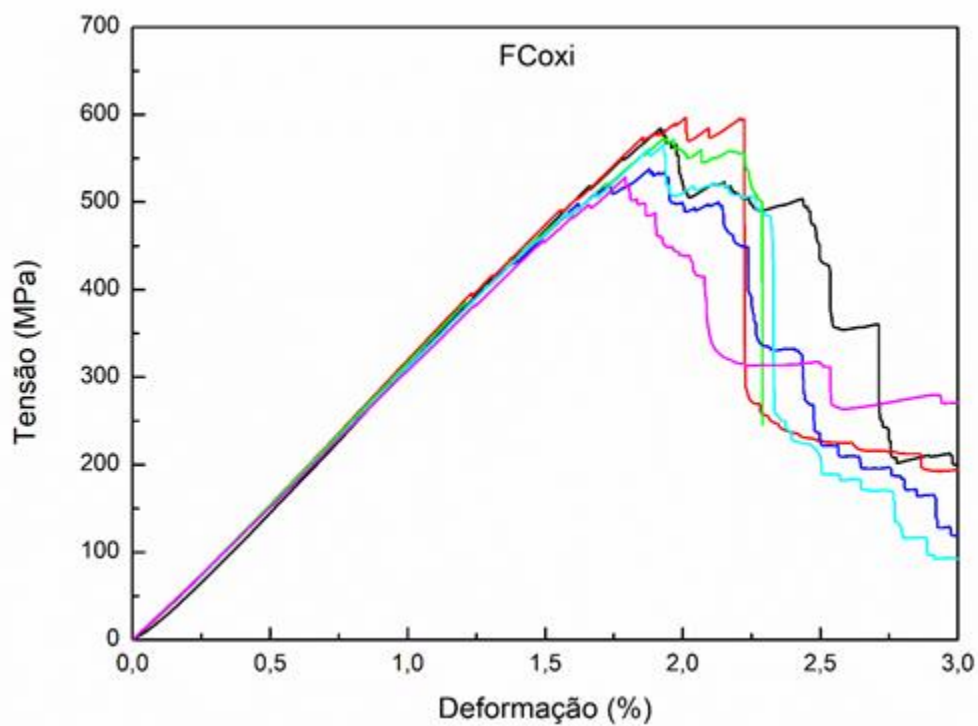
As curvas tensão vs deformação obtidas para o ensaio de flexão das amostras são mostrados nas Figuras 77 a 81. De forma similar ao ensaio de tração, não foi observado deformação plástica dos compósitos. Portanto, os valores de tensão limite de ruptura foram obtidos no ponto de maior tensão registrada no ensaio. Para as amostras NTC-0,5%, um corpo de prova foi perdido, sendo registrado as curvas de apenas 5.

Figura 77 - Curvas tensão vs deformação a flexão dos compósitos FC.



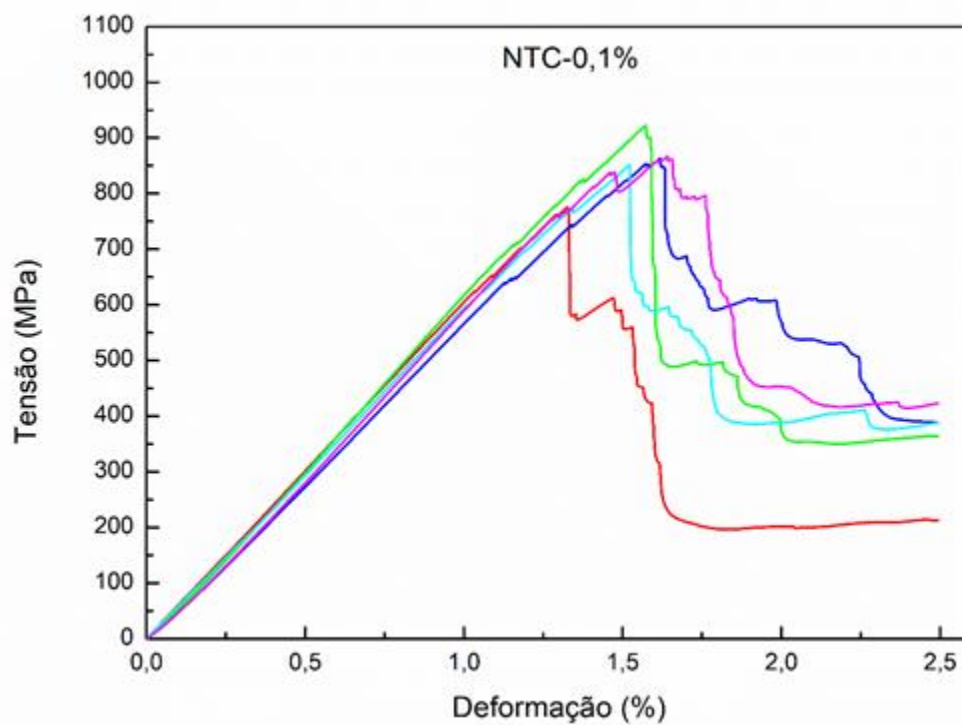
FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Figura 78 - Curvas tensão vs deformação a flexão dos compósitos FCoxi.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

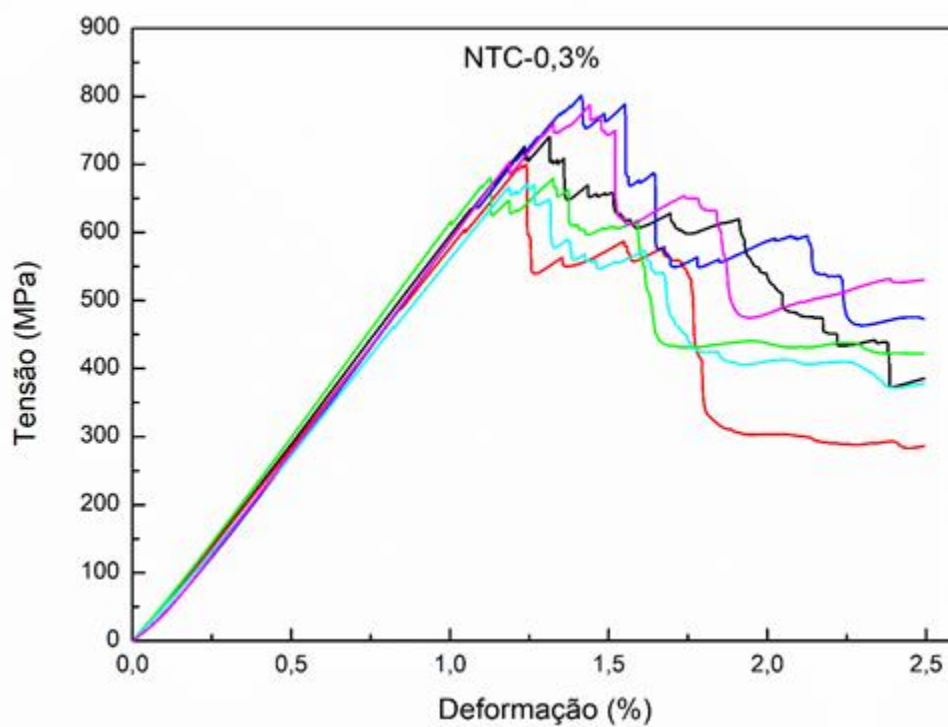
Figura 79 - Curvas tensão vs deformação a flexão dos compósitos NTC-0,1%.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

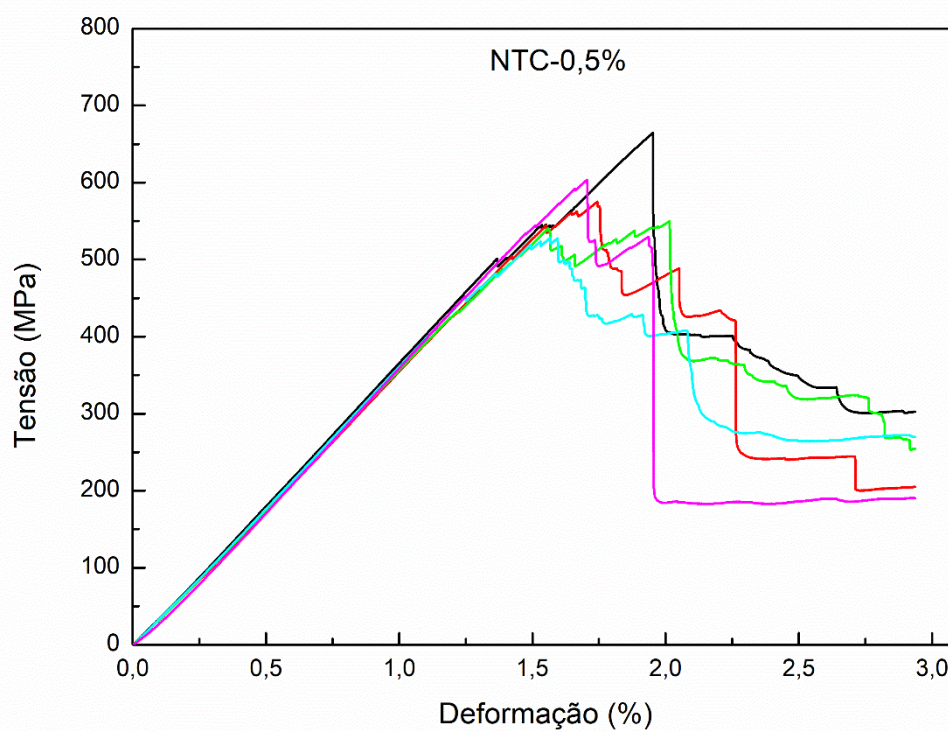


Figura 80 - Curvas tensão vs deformação a flexão dos compósitos NTC-0,3%



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Figura 81 - Curvas tensão vs deformação a flexão dos compósitos NTC-0,5%



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

A Tabela 8 e a Figura 82 mostram os valores de tensão limite de ruptura a flexão do conjunto de amostras ensaiadas. Em um trabalho realizado por Munhoz (2016), foi obtido valor inferior aproximado a 525,0MPa ao medido neste trabalho para tensão limite de ruptura a flexão de resina epóxi reforçado por fibras de carbono sem modificações. Samsur et al. (2013) também obteve valor inferior de tensão a flexão em compósitos de resina epóxi reforçada por fibras de carbono com *sizing* de NTC por CVD (Chemical Vapour Deposition), aproximadamente a 400,0MPa.

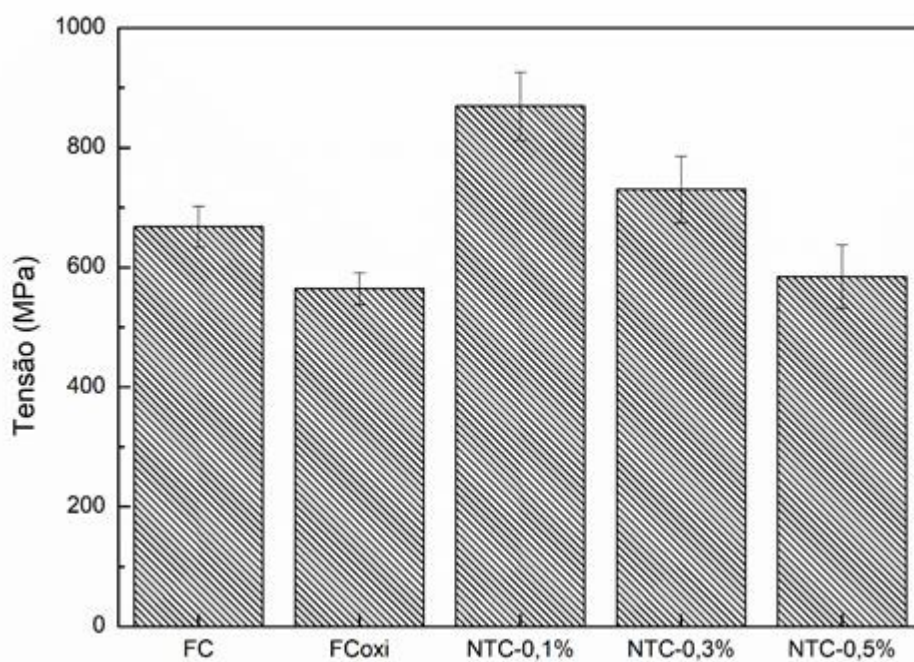
Tabela 8 - Valores de tensão limite de ruptura a flexão.

|               | Tensão (MPa) |       |          |          |          |
|---------------|--------------|-------|----------|----------|----------|
|               | FC           | FCoxi | NTC-0,1% | NTC-0,3% | NTC-0,5% |
| Máximo        | 712,6        | 596,7 | 922,3    | 801,5    | 664,8    |
| Média         | 667,8        | 564,4 | 869,2    | 729,9    | 584,4    |
| Mínimo        | 624,5        | 528,4 | 775,6    | 671,0    | 528,5    |
| Desvio Padrão | 34,26        | 26,55 | 56,88    | 55,63    | 53,00    |
| Teste Tukey   | b            | c     | a        | b        | c        |

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os compósitos pela comparação pareada de Tukey. FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

É observado que o tratamento oxidativo das fibras de carbono promovem em média uma diminuição de 18,3% na tensão limite de ruptura comparado a FC. Quando se é comparado a deposição de nanotubos de carbono na superfície das fibras, o teor de 0,10% de NTC promoveu um aumento médio de 30,2% e o teor de 0,30% um aumento de 9,30% quando comparado a FC. Por outro lado, a deposição de 0,50% de NTC promoveu uma diminuição média de 14,3% na tensão limite de ruptura. Ao se comparar com a amostra FCoxi, a deposição de NTC em 0,10%, 0,30% e 0,50% promoveram um aumento na tensão limite de ruptura de 54,0%, 29,3% e 3,54% respectivamente. Apesar do aumento da tensão da amostra NTC-0,5% em comparação a FCoxi, é observado uma sobreposição dos desvios padrão das amostras, sendo necessário uma melhor análise.

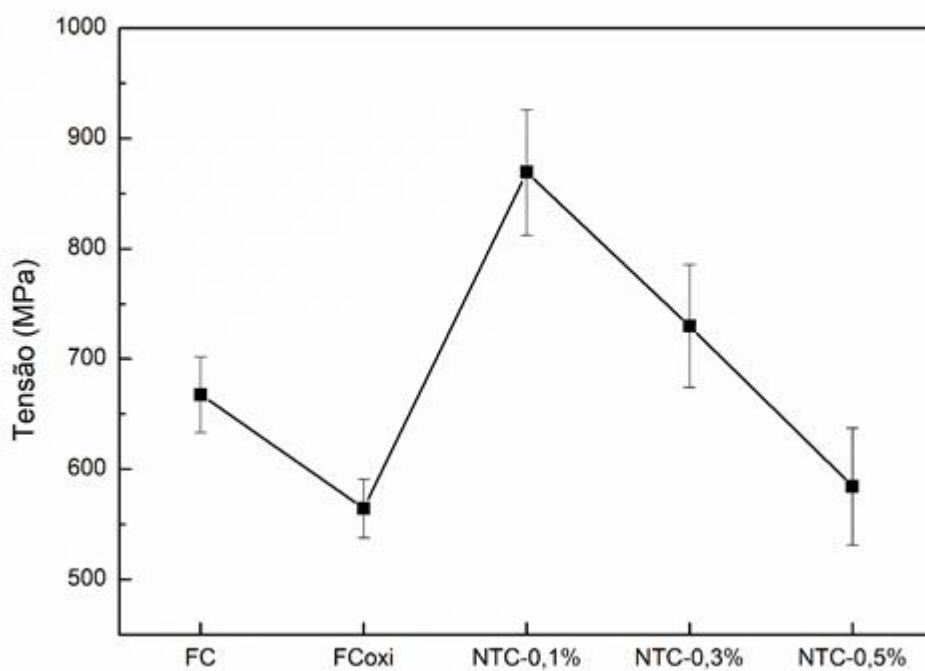
Figura 82 - Valores de tensão limite de ruptura a flexão.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

A Figura 83 mostra a linha de tendência de tensão limite de ruptura a flexão das em relação ao tratamento superficial das fibras de carbono.

Figura 83 - Linha de tendência de tensão limite de ruptura a flexão em relação ao tratamento da fibra de carbono.

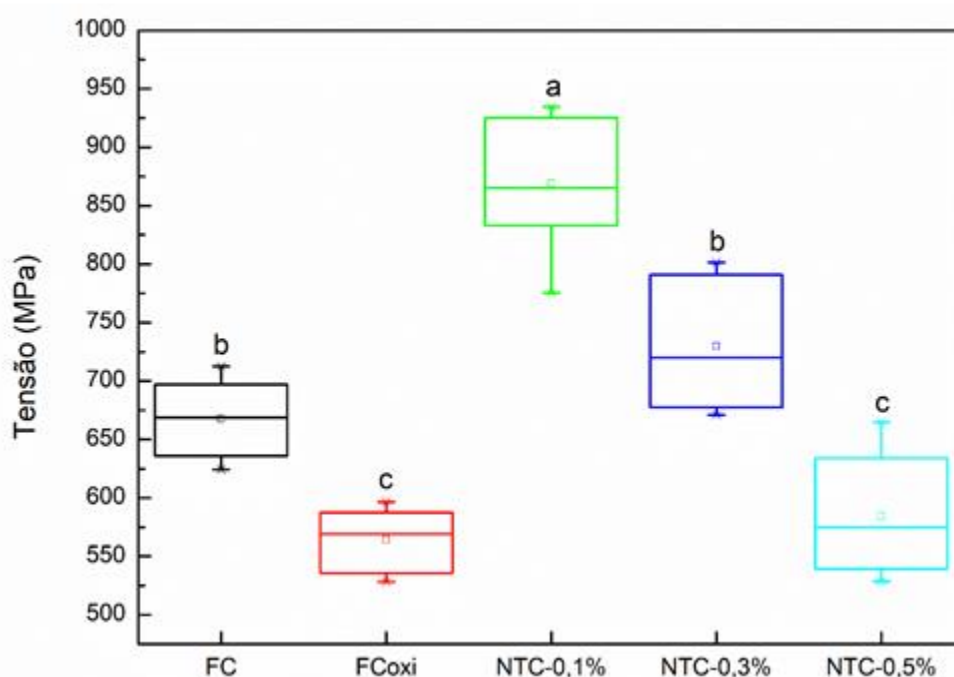


FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

De forma similar ao descrito acima, é observado que a oxidação das fibras de carbono promoveu uma diminuição na tensão e a deposição de NTC a 0,10% promoveu um aumento na tensão, enquanto maiores teores de NTC diminuem a tensão a flexão.

A Figura 84 mostra a representação do teste ANOVA para a tensão limite de ruptura a flexão das amostras. É observado que as amostras FCoxi e NTC-0,5% podem ser tomadas como estatisticamente similares e com menores valores de tensão com nível de confiança de 95%. A amostra NTC-0,1% apresentou maiores valores de tensão, enquanto as amostras NTC-0,3% e FC são tomadas como estatisticamente similares.

Figura 84 - Representação após teste ANOVA para tensão limite de ruptura a flexão.



Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os compósitos pela comparação pareada de Tukey. FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

A Tabela 9 e Figura 85 mostram os valores de módulo de elasticidade a flexão do conjunto de amostras ensaiadas. Em um trabalho realizado por Munhoz (2016), foi obtido valor similar aproximado a  $27,00 GPa$  ao medido neste trabalho para módulo de elasticidade a flexão de resina epóxi reforçado por fibras de carbono sem modificações. Samsur et al. (2013) obteve valor inferior de módulo de elasticidade a

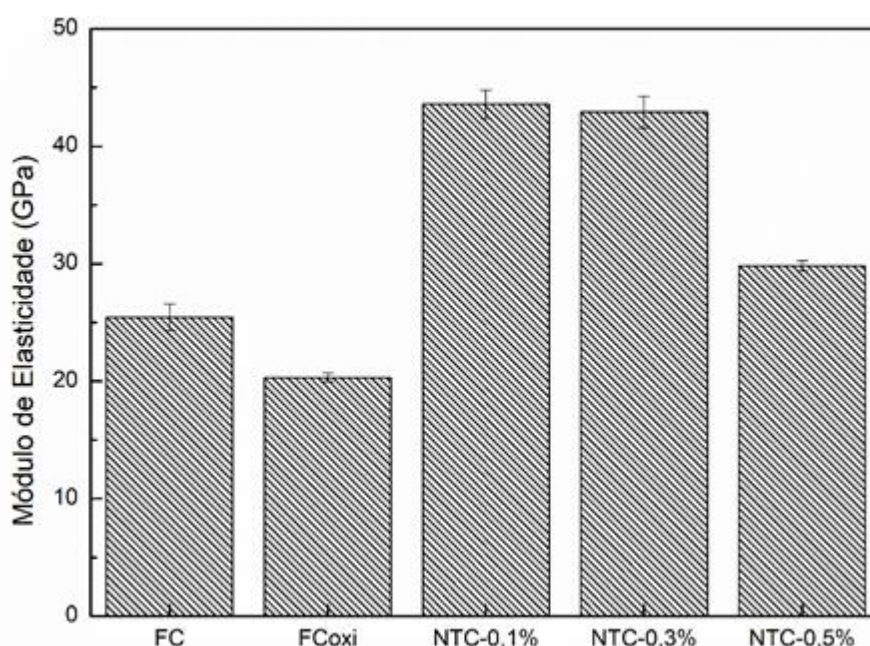
flexão em compósitos de resina epóxi reforçada por fibras de carbono com *sizing* de NTC por CVD (*Chemical Vapour Deposition*), aproximadamente a 21,00GPa.

Tabela 9 - Valores de módulo de elasticidade a flexão.

|               | Módulo de Elasticidade (GPa) |       |          |          |          |
|---------------|------------------------------|-------|----------|----------|----------|
|               | FC                           | FCoxi | NTC-0,1% | NTC-0,3% | NTC-0,5% |
| Máximo        | 26,92                        | 20,73 | 44,72    | 44,53    | 30,29    |
| Média         | 25,45                        | 20,33 | 43,57    | 42,91    | 29,83    |
| Mínimo        | 23,40                        | 19,75 | 41,58    | 40,76    | 29,37    |
| Desvio Padrão | 1,142                        | 0,353 | 1,188    | 1,346    | 0,413    |
| Teste Tukey   | b                            | c     | a        | a        | b        |

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os compósitos pela comparação pareada de Tukey. FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Figura 85 - Valores de módulo de elasticidade a flexão.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

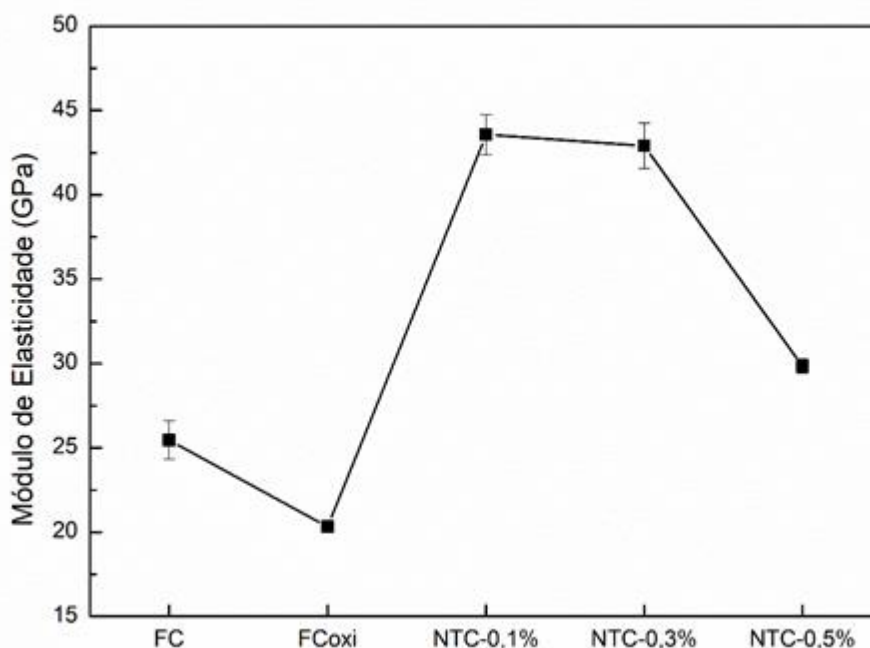
A amostra FCoxi foi a que apresentou menor valor médio de módulo de elasticidade, sendo inferior em 25,2% comparada a FC. A deposição de NTC em 0,10% e 0,30% foram as que apresentaram maiores valores de módulo de elasticidade, sendo superior em 71,2% e 68,6% respectivamente comparada a FC.



Quando comparada com a amostra FCoxi, apresentaram um aumento de 114,3% e 111,1% respectivamente. Devido a sobreposição dos desvios padrão das amostras NTC-0,1% e NTC-0,3%, pode-se dizer que elas estatisticamente iguais. A deposição de 0,50% de NTC promoveu um aumento menor comparada aos teores menores de NTC, porém também foi significativo. Foi registrado para NTC-0,5% um aumento de 17,2% em relação a FC e 46,7% em relação a FCoxi.

Ao avaliar a linha de tendência do módulo de elasticidade a flexão para tratamento superficial das fibras de carbono (FIGURA 86), novamente é observado que a oxidação das fibras promoveu uma diminuição no módulo elástico, enquanto a deposição de 0,10% e 0,30% de NTC promoveu elevado aumento no módulo. A deposição de NTC em 0,50% apresentou valor intermediário de módulo, sendo superior a FC e FCoxi e inferior às deposições de NTC em menores teores.

Figura 86 - Linha de tendência de módulo de elasticidade a flexão em relação ao tratamento da fibra de carbono.

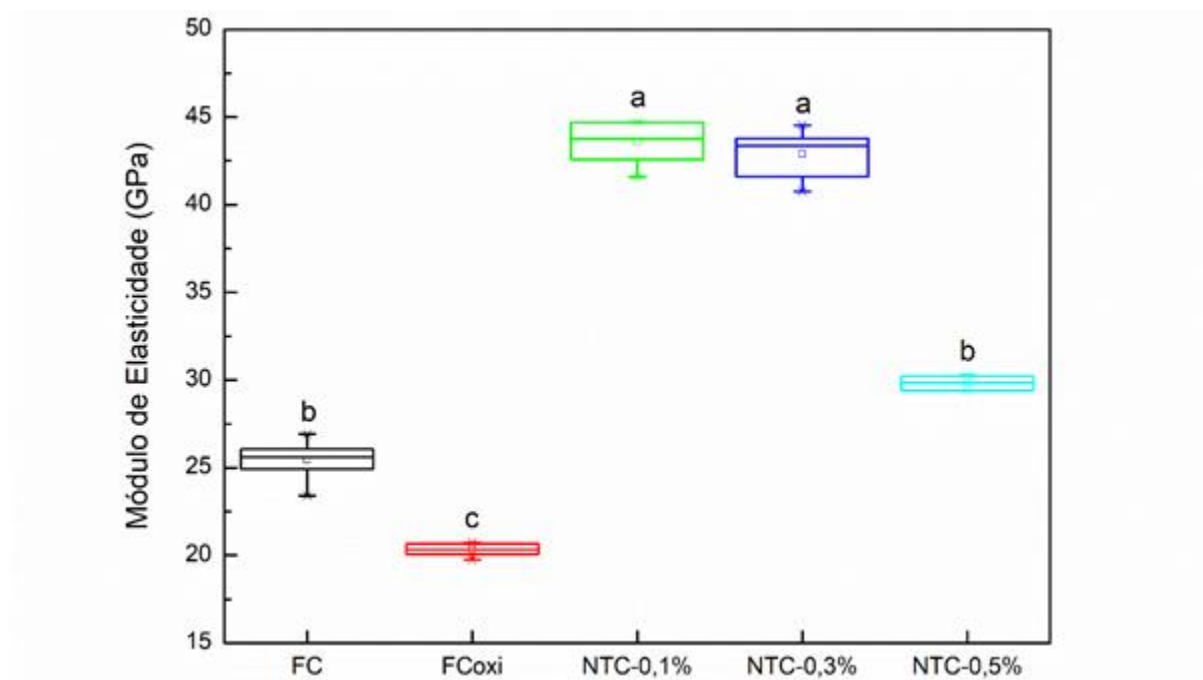


FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

A Figura 87 mostra a representação do teste ANOVA e Tukey para o módulo de elasticidade a flexão. É observado que as amostras NTC-0,1% e NTC-0,3% podem ser tomadas como estatisticamente similares, e ambas superiores as demais. A FCoxi apresentou menores valores de módulo de elasticidade, enquanto a FC e NTC-0,5%

apresentou valores intermediários, sendo estatisticamente similares com nível de confiança de 95%.

Figura 87 - Representação após teste ANOVA para módulo de elasticidade a flexão.



Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os compósitos pela comparação pareada de Tukey. FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Todos os resultados de resistência mecânica a flexão indicaram que o tratamento superficial oxidativo das fibras promovem uma queda de resistência, enquanto o *sizing* de NTC promove um elevado aumento da resistência a flexão. No ensaio de flexão à uma tendência de cisalhamento interlamelar dos tecidos de fibras, sendo a matriz a fase responsável por conectar os tecidos. Os resultados indicam, portanto, um aumento da resistência ao cisalhamento durante o ensaio de flexão com o *sizing* de NTC, podendo ser justificado pelo melhor ancoramento da resina epóxi nas fibras de carbono após a formação da interfase. Este resultado está de acordo com o observado nas micrografias apresentadas na caracterização da interface matriz-reforço.

Foi observado que mesmo após a fratura, à uma maior tendência de adesão de resina epóxi na superfície das fibras após a deposição de NTC. Os valores inferiores

de resistência mecânica a flexão para o teor de 0,50% de NTC é justificado novamente pela presença de aglomerados de NTC, que apresentam baixa resistência mecânica, desempenhando um papel de concentrador de tensão.

A oxidação das fibras promoveu a formação de uma nova fase na região matriz-reforço, como discutido anteriormente. Apesar do indicativo de maior resistência mecânica da interfase e melhor adesão da resina epóxi nas fibras de carbono, este comportamento não foi evidenciado no ensaio de flexão. De forma similar ao ensaio de tração, era esperado maiores valores de tensão limite de ruptura e maior módulo de elasticidade, o que não foi observado, indicando que a interfase formada entre fibra-matriz após oxidação das fibras apresenta resistência ao cisalhamento inferior aos demais.

A Tabela 10 e Figura 88 apresentam os valores de deformação percentual a flexão do conjunto de amostras ensaiadas. É observado que a FC apresentou maior deformação do que as demais. A oxidação das fibras promoveu uma diminuição de 7,22% na deformação comparada a FC. As amostras NTC-0,1%, NTC-0,3% e NTC-0,5% apresentam uma redução da deformação, sendo inferior em 31,8%, 57,6% e 14,0% comparada a FC respectivamente.

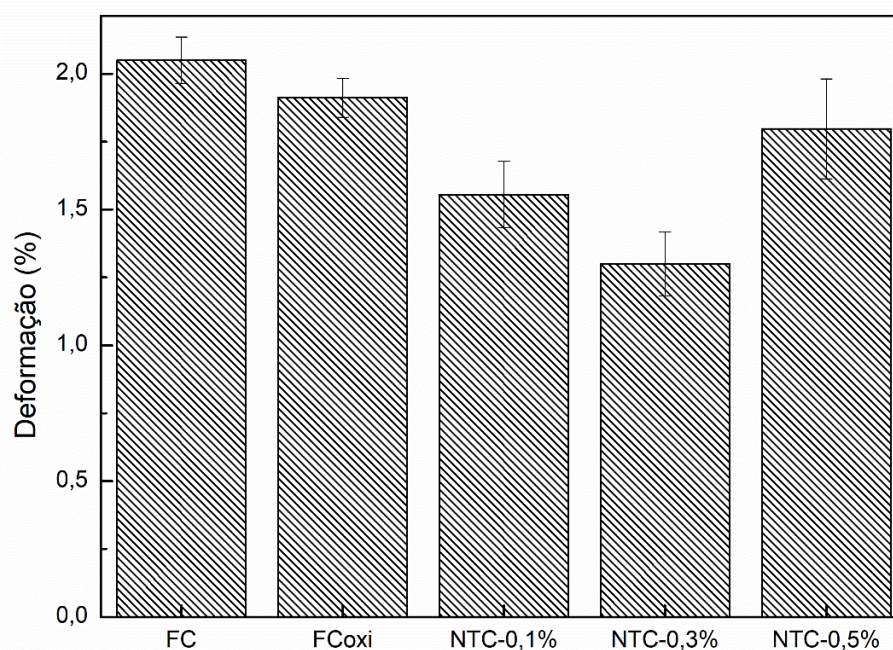
Tabela 10 - Valores de deformação a flexão.

|               | Deformação (%) |        |          |          |          |
|---------------|----------------|--------|----------|----------|----------|
|               | FC             | FCoxi  | NTC-0,1% | NTC-0,3% | NTC-0,5% |
| Máximo        | 1,970          | 2,011  | 1,653    | 1,442    | 2,015    |
| Média         | 2,049          | 1,911  | 1,555    | 1,300    | 1,797    |
| Mínimo        | 2,154          | 1,792  | 1,325    | 1,124    | 1,567    |
| Desvio Padrão | 0,0860         | 0,0723 | 0,1228   | 0,1176   | 0,1843   |
| Teste Tukey   | a              | a,b    | c        | d        | b        |

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os compósitos pela comparação pareada de Tukey. FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.



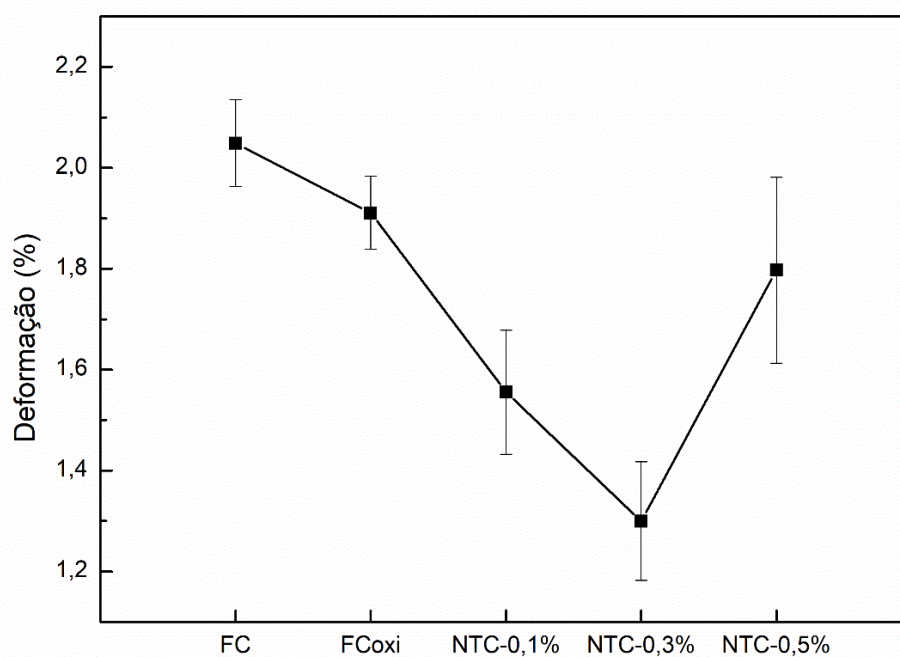
Figura 88 - Valores de deformação a flexão.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

A Figura 89 mostra a linha de tendência da deformação percentual a flexão em relação ao tratamento da fibra de carbono.

Figura 89 - Linha de tendência de deformação a flexão em relação ao tratamento da fibra de carbono.

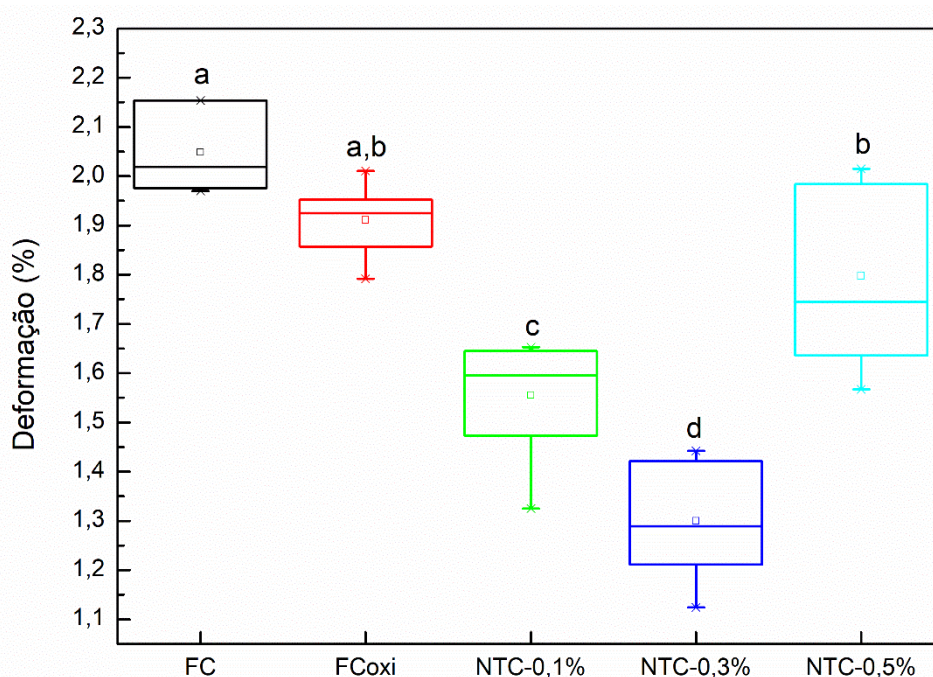


FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

É observado que a oxidação promoveu uma queda da deformação, assim como a deposição de NTC. A deposição de 0,50% de NTC nas fibras apresentou um aumento na deformação quando comparadas aos menores teores, porém, ainda seu valor é inferior à FC e FCoxi.

Na Figura 90 é mostrado a representação do teste ANOVA e Tukey para a deformação percentual a flexão. É constatado que a amostra FC e FCoxi apresentam maiores valores de deformação e podem ser tomadas estatisticamente similares. A amostra NTC-0,3% foi a que apresentou menor valor de deformação, seguido pela NTC-0,1%. Segundo o teste, as amostras FCoxi e NTC-0,5% podem ser tomadas como estatisticamente similares com nível de confiança de 95%.

Figura 90 - Representação após teste ANOVA para deformação a flexão.



Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os compósitos pela comparação pareada de Tukey. FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Os valores de deformação a flexão são justificados pela adesão da resina epóxi nas fibras de carbono. Os resultados indicaram que a deposição de NTC na superfície das fibras de carbono promovem um melhor ancoramento da resina epóxi na fibra de carbono, o que justifica menores valores de deformação. De forma similar, a melhor

adesão da resina epóxi nas fibras de carbono promovem a fratura do compósito em valores inferiores de deformação.

Para o ensaio de flexão, foi observado um padrão em relação à magnitude do desvio padrão das amostras ensaiadas, sendo em todos os casos inferior para a amostra FCoxi. Isto pode ser um indicativo de melhor qualidade do compósito produzido.

### 5.6.3 ENSAIO DE IMPACTO

A Tabela 11 e a Figura 91 mostram os valores obtidos de resistência ao impacto das amostras. É observado que em média a deposição de nanotubos de carbono na superfície das fibras promoveram um suave aumento da resistência ao impacto. Em comparação a FC, as amostras NTC-0,1%, NTC-0,3% e NTC-0,5% promoveram um aumento médio de 8,07%, 7,58% e 4,16% respectivamente. Este resultado está de acordo com o observado nos resultados para o ensaio de tração e flexão, onde os NTC na superfície da fibra de carbono promovem pontos de ancoramento para a resina epóxi, aumento da resistência mecânica do compósito. As micrografias das regiões fraturadas também corroboram este resultado.

Tabela 11 - Valores de resistência ao impacto.

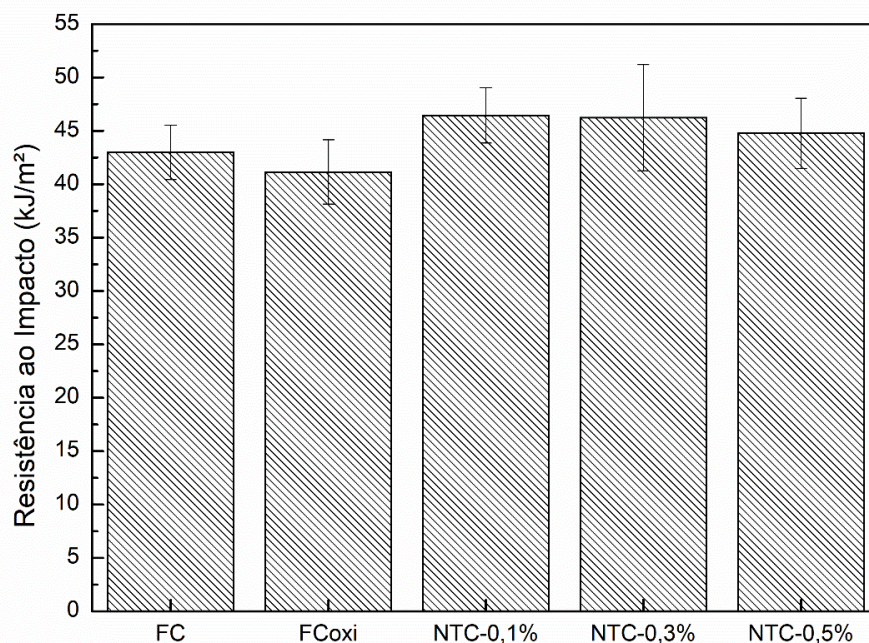
|               | Resistência ao Impacto (kJ/m <sup>2</sup> ) |       |          |          |          |
|---------------|---------------------------------------------|-------|----------|----------|----------|
|               | FC                                          | FCoxi | NTC-0,1% | NTC-0,3% | NTC-0,5% |
| Máximo        | 46,71                                       | 44,69 | 49,24    | 55,55    | 49,24    |
| Média         | 42,99                                       | 41,16 | 46,46    | 46,25    | 44,78    |
| Mínimo        | 40,90                                       | 39,64 | 42,17    | 42,17    | 40,40    |
| Desvio Padrão | 2,553                                       | 3,013 | 2,603    | 4,977    | 3,284    |
| Teste Tukey   | a                                           | a     | a        | a        | a        |

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os compósitos pela comparação pareada de Tukey. FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

O tratamento oxidativo das fibras de carbono promoveu uma diminuição na resistência ao impacto do compósito, em média de 4,26%.



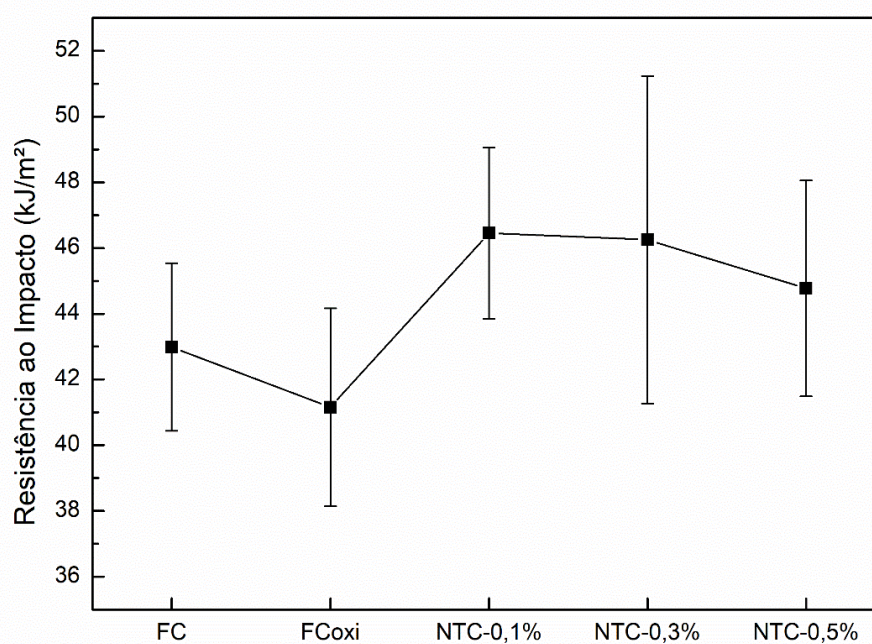
Figura 91 -Valores de resistência ao impacto.



FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Na Figura 92 é apresentado a linha de tendência de tratamento superficial para as fibras de carbono.

Figura 92 - Linha de tendência da resistência ao impacto em relação ao tratamento da fibra de carbono.

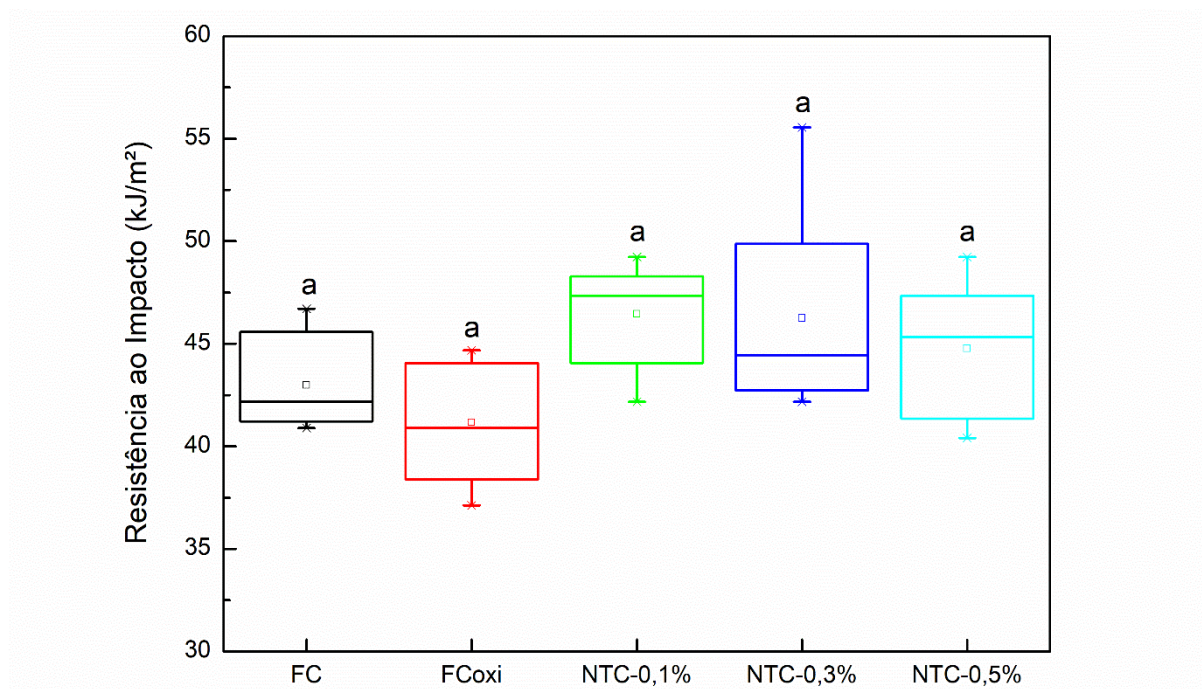


FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

Esta figura demonstra mais facilmente que a oxidação das fibras de carbono promove o decaimento da resistência ao impacto, e que a deposição de NTC na superfície da fibra promove um aumento da resistência ao impacto. Entretanto, os elevados desvios padrão sobrepõem os valores de resistência, sendo necessário uma melhor análise.

A Figura 93 mostra a representação do teste ANOVA e Tukey para os dados de resistência ao impacto das amostras. Devido aos elevados valores dos desvios padrão, o teste ANOVA caracteriza estatisticamente todas amostras como similares com nível de confiança de 95%.

Figura 93 – Representação após teste ANOVA para resistência ao impacto.



Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os compósitos pela comparação pareada de Tukey. FONTE: PRÓPRIO AUTOR, 2019.

A resistência ao impacto representa a quantidade de energia absorvida pela amostra durante sua fratura em elevada taxa de deformação. Em geral, a matriz presente nos compósitos apresenta maior tenacidade e capacidade de absorção de energia, como é o caso da resina epóxi reforçada por fibras de carbono. Considerando que neste trabalho não foi realizada nem um tipo de modificação no volume da resina epóxi, apenas em sua interface com a fase reforço, não era de esperar variação considerável na resistência ao impacto dos compósitos, sendo confirmado pelo

ensaio. Acredita-se que ao se confeccionar o entalhe para o ensaio tenha se fragilizado os corpos de prova, o que induziria defeitos na estrutura do compósito que refletiria no aumento do desvio padrão.

## 6 CONCLUSÃO

Após o *sizing* de nanotubos de carbono (NTC) na superfície de fibras de carbono nos teores de 0,10%, 0,30% e 0,50% em massa, foi possível avaliar a influência da deposição sobre a formação de uma nova fase na região de interface matriz-reforço (chamada de interfase) em compósitos.

Foi constatado a funcionalização com grupos hidroxila e carboxila na superfície das fibras de carbono no teor de 0,63% em massa após oxidação em meio líquido de  $H_2SO_4$  e  $HNO_3$  na proporção de 3:1 a  $60^\circ C$  por 15min.

A avaliação do agente de *sizing* mostrou que a melhor dispersão dos nanotubos de carbono foi obtida após ultrassonificação seguida de agitação mecânica em água deionizada com pH controlado em 10,35 utilizando como base o  $NH_4OH$ . Devido à excelente qualidade da dispersão de NTC no solvente básico com o novo equipamento desenvolvido, é proposto pelo autor a deposição de uma patente para o novo equipamento.

As micrografias mostraram que a deposição de NTC nos teores de 0,10% e 0,30% se mostraram dispersas, enquanto no teor de 0,50% de NTC há formação de aglomerados. Em todas as deposições foi observado falta de distribuição, onde foi visualizado regiões com ausência de NTC.

A formação da interfase foi constatada após a oxidação das fibras de carbono e após o *sizing* de NTC. A microscopia de força atômica (AFM) evidenciou um aumento do comprimento da região de interface matriz-reforço com o tratamento superficial das fibras. As micrografias mostraram uma maior quantidade de resina epóxi aderida nas fibras de carbono nos teores de 0,10% e 0,30% de NTC, o que caracteriza uma região de maior interação matriz-reforço e resistência mecânica. Para a deposição de 0,50% não foi observado aumento significativo na adesão de resina epóxi nas fibras de carbono.

O ensaio de tração mostrou que a amostra com deposição de 0,30% de NTC na superfície das fibras de carbono apresentou um aumento médio de 24,2% na tensão limite de ruptura, igual a  $(752 \pm 20,1)MPa$ , aumento em 19,0% no módulo de elasticidade, igual a  $(16,4 \pm 0,33)GPa$  e aumento em 22,2% na tenacidade, igual a  $(1,49 \times 10^3 \pm 59,0)J/m^2$ . O teor de deposição de 0,10% de NTC promoveu aumento de tensão limite de ruptura em 20,0%, igual a  $(727 \pm 43,7)MPa$ , 18,0% no módulo de elasticidade, igual a  $16,2 \pm 0,54)GPa$  e 17,6% na tenacidade, igual a

$(1,43 \times 10^3 \pm 129)J/m^2$ . Para a deposição de 0,50% de NTC não foi observado aumento significativo, sendo associado a formação de aglomerados de NTC, que atuam como concentradores de tensão.

O ensaio de flexão evidenciou um aumento médio de 30,2% na tensão limite de ruptura para o teor depositado de 0,10% de NTC, igual a  $(869 \pm 56,9)MPa$ , e um aumento de 9,30% para o teor de 0,30% de NTC, igual a  $(730 \pm 55,6)MPa$ . O módulo de elasticidade apresentou aumento de 77,2% e 68,6% para as deposições de 0,10%, igual a  $(43,6 \pm 1,19)GPa$  e 0,30%, igual a  $(42,9 \pm 1,35)GPa$  respectivamente.

Não foi observado diferenças na resistência ao impacto dos compósitos com a deposição superficial dos NTC nas fibras. Esta indiferença está relacionada ao fato da matriz ser o principal constituinte a absorver energia ao impacto e não ter sido modificada neste trabalho.

Os aumentos da resistência mecânica para a deposição de 0,10% e 0,30% de NTC são explicados devido a boa adesão dos NTC na superfície das fibras de carbono devido a interações intermoleculares dos grupos funcionais presentes na superfície dos dois constituintes. Acredita-se que estas interações sejam de caráter eletrostático. A presença dos NTC na superfície das fibras promove um efeito de aumento de área superficial e de interação entre matriz-reforço, além de promover pontos de ancoramento para a resina. Os resultados obtidos são de grande importância para aplicações especiais, onde o valor obtido de tensão a tração do compósito de  $752MPa$  é superior a metais com relativamente baixa densidade amplamente utilizados, tais como ligas de alumínio e ligas de titânio. Por outro lado, sua densidade na ordem de  $1,4g/cm^2$  chega a metade destes metais, o que gera uma redução significativa da massa em componentes produzidos pelo novo compósito.

Devido a inovação do método desenvolvido para deposição superficial dos nanotubos de carbono em fibras de carbono para aplicação em compósitos estruturais, não foi possível realizar uma comparação direta dos valores de resistência mecânica com a literatura.

O *sizing* de NTC desenvolvido neste trabalho pelo novo método de *coating* se mostrou promissor não apenas para aplicações em compósitos estruturais, mas também em qualquer superfície exposta para diversas aplicações. Neste novo método é possível obter elevado controle no teor de NTC depositado, além da possibilidade de aplicação em componentes de qualquer dimensão, o que não é possível pelos métodos descritos pela literatura, tais como imersão, deposição eletroforética, síntese



direta dos NTC por CVD, etc. Além disto, o novo método pode ser aplicado em linha industrial, sendo facilmente escalável. Contudo, é proposto pelo autor a deposição de uma patente referente ao novo método de deposição de NTC por *coating*.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMIRKHOSRAVI, M.; PISHVAR, M.; ALTAN, M. C. Improving laminate quality in wet lay-up/vacuum bag processes by magnet assisted composite manufacturing (MACM). **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 98, p. 227–237, 2017.

AN, Q.; RIDER, A. N.; THOSTENSON, E. T. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes onto carbon-fiber fabric for production of carbon/epoxy composites with improved mechanical properties. **Carbon**, v. 50, n. 11, p. 4130–4143, 2012.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia de Materiais**. 3. ed. [s.l.] CENGAGE LEARNING, 2014.

**ASTM D256-10 - Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics**. Annual Book of ASTM Standards, 2015.

**Astm D3039-17. Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials**. Annual Book of ASTM Standards, 2017.

**ASTM D790 – 17. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials**. ASTM Book of Standards, 2017.

AWERBUCH, J. et al. On the applicability of acoustic emission to identify modes of damage in full-scale composite fuselage structures. **Journal of Composite Materials**, v. 50, n. 4, p. 447–469, 2016.

BAER, S. Fabrication of carbon nanotubes/carbon fiber hybrid fiber in industrial scale by sizing process. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 914–920, 2013.

BARBOSA, L. C. DE A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1. ed. [s.l.] Editora UFV, 2007.

BURAKOWSKI, L.; REZENDE, M. C. Modificação da rugosidade de fibras de carbono por método químico para aplicação em compósitos poliméricos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 51–57, 2001.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Materials science and engineering: An introduction (eight edition). **Materials & Design**, v. 12, n. 1, p. 885, 2009.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. 2. ed. [s.l.] Artliber, 2007.

CHAWLA, K. K. **Composite Materials**. 3. ed. [s.l.] Springer, 2013.

D'ALMEIDA, J. R. M.; MONTEIRO, S. N. Efeito da Variação da Ração Resina/Endurecedor sobre a Resistência ao Impacto de uma Resina Epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 44–49, 1996.

LACERDA, K. A. et al. Influência da Relação Estequiométrica Resina / Endurecedor em Propriedades Mecânicas de Compósitos Ternários Hierárquicos Resina - Epóxi/Tecido de Fibra de Carbono/Nanotubos de Carbono. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 2, p. 222–227, 2014.

LAGE, V. H. A. C. L. **AVALIAÇÃO DE DIFERENTES MÉTODOS DE PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA TERMORRÍGIDA REFORÇADA POR FIBRAS**. [s.l.] CEFET-MG, 2018.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais**. [s.l.] Edgard Blucher, 2006.

LI, M. et al. Interfacial improvement of carbon fiber/epoxy composites using a simple process for depositing commercially functionalized carbon nanotubes on the fibers. **Carbon**, v. 52, p. 109–121, 2013.

LOPES, M. C. et al. Otimização do processo de dispersão de nanotubos de carbono em poliuretano termorrígido. **Polímeros**, v. 26, n. 1, p. 81–91, 2016.

MA, L. et al. Interfacial properties and impact toughness of dendritic hexamethylenetetramine functionalized carbon fiber with varying chain lengths. **RSC Advances**, v. 4, n. 74, p. 39156–39166, 2014.

MA, P. C.; KIM, J. K.; TANG, B. Z. Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent. **Carbon**, v. 44, n. 15, p. 3232–3238, 2006.

MACHADO, J. J. M. et al. Improvement in impact strength of composite joints for the automotive industry. **Composites Part B: Engineering**, v. 138, n. November 2017, p. 243–255, 2018.

MÅRTENSSON, P.; ZENKERT, D.; ÅKERMO, M. Effects of manufacturing constraints on the cost and weight efficiency of integral and differential automotive composite structures. **Composite Structures**, v. 134, p. 572–578, 2015.

MOURITZ, A. P. et al. Review of advanced composite structures for naval ships and submarines. **Composite Structures**, v. 53, n. 1, p. 21–24, 2001.

MUNHOZ, V. C. **Funcionalização não covalente de nanotubos de carbono e grafeno para aplicação em compósitos carbono/epóxi**. [s.l: s.n.].

PRASEK, J. et al. Multimeric vitronectin. Identification and characterization of conformation-dependent self-association of the adhesive protein. **Journal of Biological Chemistry**, v. 21, n. 30, p. 15872–15884, 2011.

RADUSHKEVICH, L. V LUK'YANOVICH, V. M. The structure of carbon forming in thermal decomposition of carbon monoxide on an iron catalyst. **Soviet Journal of Chemical Physics**, v. 26, p. 88–95, 1952.

REN, P. et al. Experimental investigation on dynamic failure of carbon/epoxy laminates under underwater impulsive loading. **Marine Structures**, v. 59, p. 285–300, 2018.

REZENDE, M. C. O Uso de Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 2, p. 10, 2000.

REZENDE, M. C.; COSTA, M.; BOTELHO, E. **Compósitos Estruturais Tecnologia e Prática**. São Paulo: Artliber, 2011.

SAMSUR, R. et al. Fabrication of carbon nanotubes grown woven carbon fiber/epoxy composites and their electrical and mechanical properties. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 21, 2013.

SCHNORR, J. M.; SWAGER, T. M. Emerging applications of carbon nanotubes. **Chemistry of Materials**, v. 23, p. 646–657, 2011.

SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695–1703, 2007.

SUSIN, S. B. et al. Investigation of cure kinetics in epoxy/multiwalled carbon nanotube nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 39857, p. 1–6, 2014.

TEHRANI, M. et al. Hybrid carbon fiber/carbon nanotube composites for structural damping applications. **Nanotechnology**, v. 24, n. 15, 2013.

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

WANG, F. et al. Size effect of graphene nanoplatelets on the morphology and mechanical behavior of glass fiber/epoxy composites. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 7, p. 3337–3348, 2016.

WU, G. et al. Interfacial improvement of carbon fiber-reinforced methylphenylsilicone resin composites with sizing agent containing functionalized carbon nanotubes. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 29, n. 21, p. 2295–2310, 2015a.

WU, Q. et al. Reaction of carbon fiber sizing and its influence on the interphase region of composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 18, p. 1–8, 2015b.

YAO, H. et al. Optimization of interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites via carbon nanotube sizing. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 583–590, 2015.

ZHANG, J. **Different Surface Treatments of Carbon Fibers and Their Effects on Interfacial Performance of Polytriazole Composite**. [s.l: s.n.].

ZIMMERMANN, R.; ROLFES, R. POSICOSS - Improved postbuckling simulation for design of fibre composite stiffened fuselage structures. **Composite Structures**, v. 73, n. 2, p. 171–174, 2006.