UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

BRAIAN ESNEIDER BUITRAGO URIBE

**Desenvolvimento e caracterização de laminados compósitos hierárquicos
epóxi-carbono e epóxi-vidro contendo nanocelulose interfacial**

São Carlos
2017

BRAIAN ESNEIDER BUITRAGO URIBE

**Desenvolvimento e caracterização de laminados compósitos hierárquicos
epóxi-carbono e epóxi-vidro contendo nanocelulose interfacial**

Versão depositada

Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Tarpani

**São Carlos
2017**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

U76d

Uribe, Braian Esneider Buitrago

Desenvolvimento e caracterização de laminados compósitos hierárquicos epóxi-carbono e epóxi-vidro contendo nanocelulose interfacial / Braian Esneider Buitrago Uribe ; orientador José Ricardo Tarpani ; . -- São Carlos, 2017.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais. -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

1. Estruturas hierárquicas de reforço. 2. Fibras de nanocelulose. 3. Interfase/interface. 4. Infusão de resina RIFT. 5. Compósito de matriz polimérica. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: **BRAIAN ESNEIDER BUITRAGO URIBE**

Título da tese: "Desenvolvimento e caracterização de laminados compósitos hierárquicos epóxi-carbono e epóxi-vidro contendo nanocelulose interfacial"

Data da defesa: 06.07.2017

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **José Ricardo Tarpani**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Dr. **José Donato Ambrósio**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar – São Carlos)

Aprovado

Prof. Dr. **Sandro Campos Amico**
(Universidade Federal do Rio Grande do Sul/UFRGS)

Aprovado

Prof^a. Dr^a. **Eliane Trovatti**
(Universidade de Araraquara/UNIARA)

aprovado

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luis Fernando Costa Alberto**

*À minha esposa, por seu apoio
incondicional e seu amor inesgotável.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus porque sempre coloca no meu olhar o melhor caminho a seguir, oferecendo-me fortaleza, entendimento e esperança.

Ao meu orientador José Ricardo Tarpani, que despertou minha capacidade como pesquisador e me orientou de maneira objetiva e clara, pelos conselhos e pela grande confiança depositada em mim para o desenvolvimento do projeto ao longo destes quatro anos.

Ao professor Antonio Carvalho, que me apoiou como co-assessor em aspectos fundamentais da tese, colocando à disposição da pesquisa equipamentos e materiais fundamentais para o seu desenvolvimento. Também à colega Emanoele Chiromito, que apoiou a etapa inicial da pesquisa com a ótima preparação das subestruturas de reforço.

Ao pesquisador Raul Arenal, que me acolheu no seu grupo de pesquisa no INA-Espanha para a realização da caracterização por técnicas microscópicas TEMV-EDS, TEMAR, e FIB.

Aos pesquisadores Carlos Costa, Rubia Figueredo e o pessoal técnico do LNNano-CNPEM, pelo grande apoio na realização das análises AFM e μ CT.

Ao professor Rafael Salomão e seu estudante de doutorado José Luis Hideki, pelo apoio na determinação de densidade pelo método de Arquimedes.

Aos técnicos Wagner Correr, Ricardo Gomes e Douglas Bom do SMM, pelo suporte técnico para a correta caracterização dos materiais utilizando as técnicas MEV, FTIR, TGA, DMA, assim como pelos ensaios mecânicos.

Às agências de fomento à pesquisa que contribuíram financeiramente para a realização deste trabalho. Ao CNPq, pela bolsa de doutorado concedida (processo 140339/2015-9) e pelo suporte financeiro; à CAPES e à FAPESP, também pelo suporte financeiro.

Ao Victor Barioto, que foi desde meu primeiro contato com a USP um excelente guia graças a sua alta competência, diligência e amabilidade. Também ao pessoal da

secretaria da graduação do SMM, que me apoiou gentilmente em cada labor realizado.

Ao Oswaldo Souza do DEMa-UFSCar, pelo acompanhamento na preparação dos corpos de prova reforçados com monofilamentos.

À Carolina Muñoz, pela grande contribuição na arte gráfica, sendo este um aspecto relevante na comunicação científica atual.

À Mariana Nazima e sua equipe da Academia de Revisão pelo trabalho profissional e dedicado na revisão e correção de textos acadêmicos.

Aos meus companheiros e amigos do SMM, pela companhia e pelo apoio.

À minha família que, sempre unida, esteve presente apesar da distância, enviando sempre um abraço fraterno.

Ao meu filho, meu coração.

RESUMO

O estudo e desenvolvimento de materiais compósitos poliméricos (PMCs) contendo estruturas hierárquicas de reforço constitui uma importante linha de pesquisa com grande aplicabilidade nas indústrias aeroespacial, eólica, automotiva, de construção, de energia, entre outras. Recentemente, o uso de nanofases incorporadas como subestruturas hierárquicas em PMCs tornou-se uma atividade importante no âmbito da ciência e engenharia de materiais, sendo os nanotubos de carbono, junto com o grafeno, os expoentes mais representativos desse campo. Além disso, a crescente procura por baixos consumos energéticos nos processos, assim como a utilização de materiais sustentáveis que mantenham as propriedades desejadas, é condição marcante dos projetos de pesquisa desta década e deve se manter nas próximas. Nesse sentido, este estudo baseia-se na utilização de nanocelulose (NFC) como subestrutura hierárquica de reforço, em razão de esse material ter alta disponibilidade no meio, fácil processamento, baixo custo e baixo consumo energético na sua síntese, enquanto oferece excelentes propriedades físico-mecânicas. Para incorporar a subestrutura de reforço nos PMCs, suspensões aquosas de 0,1%p/p para NFC na forma de celulose microfibrilada (MFC) e de nanocelulose oxidada (TOCNs) foram depositadas via imersão sobre os tecidos crus de reforço principal. Assim, conseguiu-se um arranjo tricomponente constituído por uma fibra principal contínua, uma estrutura secundária de reforço e a matriz termorrígida de epóxi, sendo esta última incorporada pelo método de infusão de resina (RIFT). Os laminados obtidos para cada condição, diferenciados pelo tipo de reforço principal (vidro ou carbono) e pelo tipo de reforço secundário (MFC ou TOCNs), foram comparados mecanicamente com as condições não tratadas com NFC, utilizando os ensaios de tração, flexão de três pontos e resistência interlaminar. A partir desses ensaios obtiveram-se incrementos notáveis de 77, 49 e 74% em resistência interlaminar, resistência à flexão e tenacidade à fratura em flexão, respectivamente, para o sistema compósito de fibras de carbono reforçado com MFC em relação à condição controle. O sistema reforçado com fibras de vidro também apresentou resultados importantes, com aumentos de 54, 42 e 98% nas propriedades mencionadas anteriormente após a incorporação da nanofase TOCNs. Os sistemas compósitos desta pesquisa foram avaliados via análise

dinâmico-mecânica (DMA), técnica importante para determinar o incremento em adesão interfacial após o tratamento com NFC para todas as condições estudadas. A ação hierárquica da NFC, seu tamanho e sua disposição dentro de cada compósito foram evidenciados via diferentes técnicas de microscopia avançada, compreendendo a contribuição da nanofase nas propriedades das estruturas tricomponentes. Utilizando microtomografia computadorizada, foi analisado o teor de fases, assim como a forma dos defeitos no interior de cada sistema compósito. Via espectroscopia de infravermelho foram determinadas as possíveis interações químicas presentes nos sistemas fibra-nanofibra. Finalmente, pesquisas complementares foram acrescentadas para entender a fundo a contribuição da nanofase no desempenho mecânico dos PMCs laminados. Desta forma, este projeto de pesquisa apresenta-se como um aporte em um tema pouco explorado nacional e internacionalmente, trazendo informações úteis para o desenvolvimento da área de pesquisa, de interesse para o crescimento industrial e científico do país.

Palavras-chave: estruturas hierárquicas de reforço, fibras de nanocelulose, interfase/interface, infusão de resina RIFT, compósitos matriz polimérica.

ABSTRACT

The understanding and development of polymer matrix composites (PMCs) comprised by reinforcing hierarchical structures is an important research field with high impact on aerospace, wind power, automotive, construction, energy and other industries. The use of nanomaterials, incorporated as secondary reinforcing phases of PMCs, has been considered a relevant and active topic, and carbon nanotubes and graphene are benchmarks in this field. However, the search for low energy consumption processes, as well as the use of sustainable materials with high mechanical performance, is a key condition for current research policies. Thus, this work is based on the utilization of a reinforcing substructure, namely cellulose nanofibers (NFC), due to its high availability, easy processing, low cost and low energy consumption synthesis, offering excellent mechanical and physical properties. To incorporate the substructure into the composite, unsized (neat) fabric preforms were dipped in aqueous suspensions (0.1 wt%) of NFC as microfibrillated cellulose (MFC) and TEMPO-oxidized cellulose nanofibers (TOCNs). In this way, a composite laminate with tri-component arrangement was built between the main fiber reinforcement, the secondary nanostructured phase and the polymer resin, the latter introduced via resin infusion techniques (RIFT). Carbon and glass-based laminate composites, differentiated by the type of substructure (MFC or TOCNs), were compared by mechanical testing with their corresponding baseline conditions via tensile, three point flexural and short beam strength tests. From these experiments, improvements of 77, 49 e 74% respectively for shear stress, flexural stress and flexural toughness at ultimate load were achieved to the system CFRP with MFC substructure. On the other hand, GFRP system improved the same properties by 54, 42 e 98%, after the incorporation of the oxidized nanofibers TOCNs. The hierarchical composites in this research were also evaluated via dynamic-mechanical analysis, an important technique to determine the increase in interfacial adhesion after the nanocellulose treatment. The hierarchical contribution of NFC, its size and arrangement inside the composite were evidenced by different advanced microscopy techniques, to understand the role of the nanostructure in the ultimate behavior of the laminated structures. An interfacial measurement combining

TEM and EDS techniques was applied to the hierarchical composites, introducing a novel route for characterization of this important region. Via X-ray computed microtomography, the volumetric phase percent was evaluated, denoting important factors such as the shape and size of the voids. By using infrared spectroscopy, the possible interactions of fiber-nanofiber arrangements were also elucidated. Finally, complementary experiments were added to the last part to understand completely the function of the nanofibers in the mechanical performance of PMC laminates. Therefore, this thesis is a contribution for a minimally explored topic in national and international contexts, offering useful information to the development of this research field, highly relevant to industrial and academic sectors.

Keywords: Hierarchical structures. Cellulose nanofibers. Interface/interphase. Resin infusion. Polymer matrix composites.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diferentes geometrias de reforço de matrizes poliméricas utilizadas na indústria dos materiais compósitos	21
Figura 2 – Influência da relação de aspecto L/d na rigidez do material compósito para um volume de fibra determinado	22
Figura 3 – Processo de obtenção das fibras de vidro	23
Figura 4 – Processo de obtenção das fibras de carbono a partir de PAN	25
Figura 5 – Estrutura química (a) do grupo epóxi; (b) da resina epóxi comercial do tipo (DGEBA)	28
Figura 6 – Interfase em materiais compósitos	29
Figura 7 – Estrutura hierárquica da celulose a partir de uma fibra vegetal	30
Figura 8 – Esquema de um material compósito hierárquico (tricomponente)	31
Figura 9 – Estrutura da cadeia polimérica de celulose	32
Figura 10 – Micrografia da MFC apresentando um alto grau heterogeneidade	34
Figura 11 – Estrutura química da celulose carboxilada após tratamento com TEMPO	35
Figura 12 – Imagem AFM das nanofibras TOCNs depositadas sobre um substrato de mica	35
Figura 13 – Método RIFT para a obtenção de materiais compósitos matriz polimérica	37
Figura 14 – Tecidos bidirecionados de (a) vidro 1K e (b) carbono 3K utilizados como reforços principais	53
Figura 15 – Pré-formas de fibras de vidro e carbono dimensionadas no tamanho A4 antes do processo de secagem em estufa de ar convectivo	54
Figura 16 – Imagens apresentando (a) impregnação da NFC no reforço principal após imersão do tecido na suspensão aquosa; (b) secagem vertical dos tecidos	55
Figura 17 – Esquema de preparação de um compósito hierárquico FCE utilizando MFC como interfase	56
Figura 18 – Montagem do sistema RIFT em simultâneo para a manufatura de seis laminados compósitos	57
Figura 19 – Etapas na preparação das lamelas FIB: (a) deposição da camada protetiva de Pt;	59
Figura 20 – Microtomografia da amostra FVE	71
Figura 21 – Percentual de vazios observados por μ CT para o compósito FCE	72
Figura 22 – Percentual de vazios observados por μ CT para o compósito FCEM	73
Figura 23 – Percentual de vazios observados por μ CT para o compósito FCET	73
Figura 24 – Percentual de vazios observados por μ CT para o compósito FVE	75
Figura 25 – Percentual de vazios observados por μ CT para o compósito FVEM	76
Figura 26 – Percentual de vazios observados por μ CT para o compósito FVET	76
Figura 27 – Curvas de RAT dos laminados hierárquicos	80
Figura 28 – Módulos elásticos em tração dos laminados hierárquicos	81
Figura 29 – Curvas de RAF dos laminados hierárquicos (a) FCEM; (b) FVEM; (c) FCET e (d) FVET, representados com suas respectivas condições controle	83

Figura 30 – Módulos elásticos em flexão dos laminados hierárquicos (a) FCEM; (b) FVEM; (c) FCET e (d) FVET, representados com suas respectivas condições controle	84
Figura 31 – Resistência SBS máxima dos sistemas compósitos hierárquicos	87
Figura 32 – Gráfico polar com as principais propriedades mecânicas dos sistemas compósitos reforçados com fibra de carbono	88
Figura 33 – Gráfico polar com as principais propriedades mecânicas dos sistemas compósitos reforçados com fibra de vidro	89
Figura 34 – Gráfico polar apresentando as principais propriedades mecânicas específicas dos sistemas compósitos reforçados com fibra de carbono	91
Figura 35 – Gráfico polar com as principais propriedades mecânicas específicas dos sistemas compósitos reforçados com fibra de vidro	92
Figura 36 – Espectros ATR-FTIR das fibras principais de reforço FC e FV	94
Figura 37 – Espectros ATR-FTIR das subestruturas de celulose MFC e TOCNs	95
Figura 38 – Espectros ATR-FTIR da resina epóxi DGEBA	96
Figura 39 – Curvas de decomposição térmica obtidas por TG para as fases isoladas	98
Figura 40 – DMA dos sistemas FVE e FVEM apresentando as curvas (a) E' e (b) Tan δ para laminados sem tratamento de pós-cura	101
Figura 41 – DMA dos sistemas FCE e FCEM apresentando as curvas (a) E' e (b) Tan δ	102
Figura 42 – DMA dos sistemas FCET e FVET apresentando as curvas (a) E' e (b) Tan δ	104
Figura 43 – Imagens da superfície da fibra de carbono obtidas a partir das técnicas de (a) estereoscopia, (b) MEV e (c) AFM.....	106
Figura 44 – Micrografia a partir de AFM apresentando a celulose microfibrilada ...	107
Figura 45 – Micrografia a partir de AFM apresentando a nanocelulose oxidada	108
Figura 46 – Micrografia das fibras de carbono impregnadas com (a-b) MFC e (c-d) TOCNs, respectivamente.....	109
Figura 47 – Compósito referência FCE apresentando sua distribuição de fases por meio de (a) microscopia ótica e (b-c) MEV	110
Figura 48 – Micrografias do compósito hierárquico FCEM após fratura em tração apresentando (a) nanofibras alinhadas por fora da fibra, (b) nanofibras ligando 2 fibras principais de reforço e (c) uma representação artística do compósito FCEM	111
Figura 49 – Micrografias do compósito hierárquico FCET após fratura apresentando a função da nanoestrutura TOCNs como fase coesiva dos elementos constitutivos e principais do compósito.....	113
Figura 50 – (a-b) Micrografias HAADF obtidas a partir de METAR para os compósitos FCEM e FCET, respectivamente; (c-d) Análises METV-EDS das seções dos compósitos FCEM e FCET para determinação dos principais elementos da interface.....	114
Figura 51 – Imagens da superfície da fibra de vidro obtidas a partir das técnicas de (a) estereoscopia, (b) MEV e (c) AFM.....	117
Figura 52 – Micrografia das fibras de vidro impregnadas com (a-b) MFC e (c-d) TOCNs respectivamente.....	118
Figura 53 – Compósito referência FCE apresentando sua distribuição de fases por meio de (a) microscopia ótica e (b-c) MEV	120

Figura 54 – Micrografias do compósito hierárquico FVEM após fratura por tração apresentando (a) as nanofibras ligando a matriz e a fibra principal, (b) a interface volumétrica do compósito hierárquico e (c) regiões do compósito FCEM ricas e livres de MFC	121
Figura 55 – Micrografias do compósito hierárquico FVET após fratura apresentando (a) a função da nanoestrutura TOCNs como fase coesiva dos elementos constitutivos e principais do compósito e (b) ampliação do requadro indicado em (a).....	122
Figura 56 – (a-b) Micrografias HAADF obtidas a partir de METAR para os compósitos FVEM e FVET respectivamente, (c-d) Análises METV-EDS das seções dos compósitos FVEM e FVET para determinação dos principais elementos da interface	124
Figura 57 – Esquema de preparação dos compósitos reforçados com feixes de fibras, (b) compósito curado e (c) corpo de prova utilizado para ensaio de tração	137
Figura 58 – Imagens de estereoscopia ótica de FC e FV (a-b), FCM e FVM (c-d), FCT e FVT (e-f)	139
Figura 59 – Imagem MEV-BSE de um compósito laminado FCEM apresentando MFC no interior do feixe de fibras nas direções (a) 90° e (b) 0°	141
Figura 60 – Gráficos apresentando as propriedades mecânicas dos sistemas estudados em modo (a) tração e (b) flexão de três pontos	142
Figura 61 – Aumentos percentuais em módulo elástico nos modos tração e flexão dos sistemas	143
Figura 62 – Gráficos polares apresentando o ganho percentual dos sistemas hierárquicos reforçados com (a) FC e (b) FV, em relação às condições controle e matriz não reforçada.....	145
Figura 63 – Teor depositado de MFC em função da concentração da suspensão aquosa para as rotas de impregnação estudadas.....	150
Figura 64 – Imagens estereoscópicas do processo de impregnação pelos dois métodos propostos para concentrações da suspensão de 0,1, 0,25 e 0,5% p/p	151
Figura 65 – Tecidos com 0,25% p/p da concentração de MFC impregnados por (a) imersão apresentando linhas de fluxo de MFC e (b) aspersão apresentando alta homogeneidade	152
Figura 66 – RAT última dos sistemas estudados	153
Figura 67 – RAF última dos sistemas estudados	154
Figura 68 – Fratura após tração das principais condições hierárquicas limite	155

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Módulo e resistência mecânica específicos de diferentes materiais de engenharia	20
Tabela 2 – Composição química das fibras de vidro comerciais	23
Tabela 3 – Propriedades das fibras sintéticas de alto desempenho	26
Tabela 4 – Propriedades das resinas sintéticas de alto desempenho	28
Tabela 5 – Estruturas presentes na MFC	34
Tabela 6 – Custo das nanofases por quilo	49
Tabela 7 – Quantidade de nanoestrutura depositada em relação à massa da fibra ..	55
Tabela 8 – Condições utilizadas na etapa de polimento de amostras compósitas	58
Tabela 9 – Propriedades dos laminados compósitos obtidas a partir do método de Arquimedes	69
Tabela 10 – Percentual de fases obtido por μ CT a partir das seções das condições FCE, FCEM e FCET	74
Tabela 11 – Percentual de fases obtido por μ CT a partir das seções das condições FVE, FVEM e FVET	77
Tabela 12 – Teor de fases volumétrico calculado para cada amostra de estudo.....	78
Tabela 13 – Percentual mássico de fases e densidade obtida desde μ CT	78
Tabela 14 – Propriedades específicas em tração dos sistemas compósitos hierárquicos	90
Tabela 15 – Propriedades específicas em tração dos sistemas compósitos hierárquicos	91
Tabela 16 – Densidade experimental dos sistemas estudados	138
Tabela 17 – Teor de MFC depositado sobre a FC em função da rota de impregnação e da concentração da suspensão.....	148
Tabela 18 – Densidade dos sistemas compósitos de estudo	149

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica (do inglês <i>Atomic Force Microscopy</i>)
ATG	Análise termogravimétrica
CFRP	Plástico reforçado com fibras de carbono (do inglês <i>Carbon Fiber-Reinforced Plastic</i>)
DMA	Análise dinâmico-mecânica (do inglês <i>dynamic mechanical-analysis</i>)
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (do inglês <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>).
EPX	Resina epóxi
FC	Fibra de carbono sem tratamento superficial
FCE	Compósito fibra de carbono-epóxi
FCEM	Compósito hierárquico fibra de carbono-epóxi contendo MFC como interfase
FCET	Compósito hierárquico fibra de carbono-epóxi contendo TOCNs como interfase
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
FV	Fibra de vidro sem tratamento superficial
FVE	Compósito fibra de vidro-epóxi
FVEM	Compósito hierárquico fibra de vidro-epóxi contendo MFC como interfase
FVET	Compósito hierárquico fibra de vidro-epóxi contendo TOCNs como interfase
GFRP	Plástico reforçado com fibras de vidro (do inglês <i>Glass Fiber-Reinforced Plastic</i>)
ME	Módulo específico
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
METAR	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
METV	Microscopia eletrônica de transmissão por varredura
MEV	Microscopia eletrônica por varredura
MFC	Microfibrilas de celulose (do inglês <i>Microfibrillated Cellulose</i>)

MO	Microscopia ótica
NFC	Nanofibras de celulose (do inglês <i>nanofibrillated cellulose</i>)
PMC	Material compósito de matriz polimérica (do inglês <i>Polymer Matrix Composite</i>)
PTA	Ácido fosfotúngstico (do inglês <i>Phosphotungstic Acid</i>)
RE	Resistência mecânica específica
RIFT	Método de manufatura de compósitos baseado na infusão de resina a vácuo (do inglês <i>Resin Infusion under Flexible Tooling</i>)
SBS	Ensaio de resistência interlaminar (do inglês <i>Short Beam Strength</i>)
TEMPO	Reagente 2,2,6,6-TetraMethyl-1-Piperidinyloxy
TOCNs	Nanofibras de celulose oxidada utilizando o reagente TEMPO (do inglês <i>TEMPO-oxidized cellulose nanofibers</i>)
V _f	Volume de fibra do material compósito
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (do inglês <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
μCT	Microtomografia computadorizada de raios X (do inglês <i>X-ray computed microtomography</i>)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Materiais compósitos de matriz polimérica (PMCs)	19
1.2 Reforço	20
1.3 Fibras de vidro	22
1.4 Fibras de carbono	24
1.5 Matriz	26
1.6 Resina epóxi	27
1.7 Interfase	28
1.8 Estrutura hierárquica de reforço.....	30
1.9 Materiais derivados de fontes renováveis	32
1.10 Nanofibras de celulose (CNF) e celulose microfibrilada (MFC)	32
1.11 Celulose oxidada com 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl (TEMPO)	34
1.12 Método de infusão de resina a vácuo (RIFT)	36
2 OBJETIVOS.....	47
2.1 Objetivo geral.....	47
2.2 Objetivos específicos	47
3 JUSTIFICATIVA.....	49
4 MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1 Materiais	53
4.2 Métodos	54
4.2.1 Manufatura e preparação dos laminados e corpos de prova (CPs).....	54
4.2.2 Métodos de ensaio e caracterização dos materiais da pesquisa	60
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
5.1 Densidade e percentual de fases dos sistemas compósitos FCE, FVE, FCEM, FVEM, FCET E FVET	69
5.1.1 Densidade e teor de vazios dos laminados compósitos calculados pelo método de Arquimedes	69
5.1.2 Percentual de fase dos sistemas compósitos obtidos a partir de μ CT	70
5.2 Propriedades mecânicas e específicas dos sistemas compósitos	79
5.2.1 Propriedades mecânicas	79
5.2.2 Propriedades específicas	90
5.3 Análise químico-estrutural das fases utilizando espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	93
5.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	93
5.4 Caracterização térmica dos sistemas compósitos FCE, FCEM, FCET, FVE, FVEM E FVET	97
5.4.1 Análise termogravimétrica TG	97
5.4.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	100
5.5 Caracterização dos sistemas compósitos por técnicas de microscopia.....	105
5.5.1 Sistemas compósitos reforçados com fibra de carbono FCE, FCEM e FCET ..	105

5.5.2 Sistemas compósitos reforçados com fibra de vidro FVE, FVEM e FVET	116
6 PESQUISA COMPLEMENTAR I: COMPORTAMENTO MECÂNICO DE FEIXES (BUNDLES) UNIDIRECIONADOS NOS SISTEMAS COMPÓSITOS FCE, FVE, FCEM, FVEM, FCET E FVET.....	135
6.1 Materiais.....	136
6.1.1 Preparação dos corpos de prova	136
6.2 Métodos de análise	137
6.3 Resultados	138
6.3.1 Estereoscopia	138
6.3.2 Resistência mecânica	142
7 PESQUISA COMPLEMENTAR II: INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DO TEOR DE MFC NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS FCEM CONTENDO FIBRAS IMPREGNADAS PELAS VIAS DE IMERSÃO E ASPERSÃO	147
7.1 Materiais.....	147
7.2 Métodos.....	148
7.3 Resultados	149
8 CONCLUSÕES	157
8.1 Recomendações para pesquisas futuras derivadas deste trabalho	159

1 INTRODUÇÃO

1.1 Materiais compósitos de matriz polimérica (PMCs)

Em um sentido amplo, os compósitos são definidos como uma combinação de dois ou mais materiais que possuem diferentes características, em que as propriedades do material resultante são superiores às daquelas de cada uma das fases isoladamente [1]. Ambas as fases (matriz e reforço) do compósito, usualmente de diferente natureza, mantêm suas propriedades químicas, físicas e mecânicas após serem combinadas, diferentemente das ligas metálicas; estas coexistem devido a uma região comum denominada interfase. Se existe uma completa adesão entre as fases principais, existe uma interfase, e o mecanismo de deformação do sistema compósito durante o carregamento será equivalente em cada uma delas antes da fratura [2]. Portanto, o caso contrário sugere que, se existir mínima ou nula adesão matriz/reforço, no carregamento não existirá transferência efetiva de força na região interfacial, obtendo-se assim deformação em uma única fase.

O tipo de material utilizado como matriz sugere o nome do compósito, fato que estabelece várias possibilidades; matriz metálica (MMC), matriz cerâmica (CMC), que também pode ser do tipo carbono-carbono (CCC), e matriz polimérica (PMC), sendo que as matrizes poliméricas podem ser de tipo termorrígida, elastomérica ou termoplástica [3]. Os PMC são divididos geralmente em três classes, dependendo da disposição e do tamanho do reforço na matriz [4,5]. Assim, podem ser particulados (como painéis de aglomerado de partículas), reforçados com fibras (por exemplo, carbono-epóxi), e de tipo sanduíche ou estrutural (por exemplo, fibra-metal-resina tipo GLARE®) [6]. Os PMCs são importantes no mundo da engenharia devido às excelentes relações de desempenho mecânico/densidade que oferecem quando comparados com outros tipos de materiais (Tabela 1). Portanto, um material como o aço AISI 1045, com um módulo elástico de ~205 GPa, pode ter menor rigidez específica em relação a um compósito carbono-epóxi ($V_f = 61\%$), que possui um valor de módulo elástico menor que ~150 GPa e uma densidade 5 vezes inferior. Essa característica, conhecida como propriedade específica, faz desse tipo de material

ideal para estruturas leves com aplicação nas indústrias aeroespacial, náutica, eólica, de construção, automotiva e de artigos esportivos, entre outras.

Tabela 1 – Módulo e resistência mecânica específicos de diferentes materiais de engenharia

Material	Densidade (10³ Kg/m³)	Módulo* (GPa)	Resistência* (GPa)	ME 10⁶ m²s⁻²	RE 10⁶ m²s⁻²
GFRP (V _f 45%)**	1,8	39,5	0,9	21,8	0,5
CFRP (V _f 61%)**	1,6	142	1,7	89,3	1,1
AISI 1045	7,7-8,0	205	0,58	26,3	0,073
Alumínio 6061	2,7	69	0,3	25,5	0,1
Alumina	3,8	350	0,2	92,1	0,045
MgO	3,6	205	0,06	56,9	0,017
Nylon 6/6	1,25	2-3,6	0,082	2,52	0,071
Polipropileno	0,9-1,2	1,4	0,033	1,55	0,037

*Módulos e resistências medidos a partir do ensaio de tração. **Direção longitudinal de carga

Fonte: The Engineering Toolbox, 2017 [7].

Entre as múltiplas vantagens dos compósitos, encontram-se aplicações de alto desempenho em fadiga [8], alta resistência à corrosão, facilidade de processamento de peças com geometrias complexas [9], possibilidade de manufatura de peças de grandes dimensões [10] e, para o caso de materiais reforçados com fibras longas, a possibilidade de obter anisotropia dependendo do direcionamento destas na matriz [11].

1.2 Reforço

A fase descontínua, também chamada de reforçante, proporciona principalmente resistência mecânica e rigidez ao compósito, e pode estar disposta no interior da matriz na forma de partículas, fibras, flocos e tecidos, em diferentes escalas de tamanho, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Diferentes geometrias de reforço de matrizes poliméricas utilizadas na indústria dos materiais compósitos

Fonte: [1].

O uso de fibras sintéticas como reforço principal de compósitos deve-se a suas notáveis propriedades de resistência mecânica, alta rigidez, estabilidade térmica e homogeneidade geométrica [12]. Dentre as principais fibras sintéticas usadas em aplicações de alta performance destacam-se as fibras derivadas de poliacrilonitrila (carbono), fibras de vidro, fibras de alumina, fibras de carbetto de silício, fibras de poliolefinas e fibras de aramida [13,14].

Uma das principais vantagens de usar fibras longas de reforço em matrizes poliméricas tem relação com o notável suporte de cargas que estas apresentam, devido a sua alta relação de aspecto comprimento/diâmetro (L/d) segundo o critério Halpin-Tsai [15] (Figura 2), contrastando com as características dos reforços particulados, que apresentam baixo custo de processamento, porém uma mínima tolerância ao dano e um suporte mínimo de carga devido a seu comprimento crítico [2]. Essas propriedades reforçantes das fibras, em função da razão de aspecto, foram

também observadas em matrizes poliméricas reforçadas com nanofibras, obtendo-se aumentos surpreendentes em resposta mecânica para valores de razões de aspecto maiores que 50 [16].

Figura 2 – Influência da relação de aspecto L/d na rigidez do material compósito para um volume de fibra determinado

Fonte: [16].

1.3 Fibras de vidro

As fibras de vidro são conhecidas como um dos principais materiais de engenharia, com grande versatilidade dadas as propriedades diversas que possuem. Resultam da combinação de diferentes matérias-primas como areia, caulinita, pedra caliza e colemanita a uma temperatura entre 1.500 e 1.600°C [17]. Nessa temperatura o vidro fundido é formado e obrigado a passar através de orifícios com diâmetros micrométricos antes de um processo de resfriamento para produzir filamentos de fibra de vidro entre 5 e 24 micrometros de diâmetro. O processo de produção de fibras de vidro está representado na Figura 3.

Esses filamentos posteriormente são unidos em forma de fios unidirecionados e, dependendo da aplicação final, dispostos como tecidos com direções de trama e urdume preferenciais com uma densidade de $\sim 2,55 \text{ g/cm}^3$ [18]. Posteriormente, a superfície das fibras pode ser tratada com agentes químicos, processo conhecido como *sizing*, para melhorar a compatibilidade com as matrizes comerciais e para proteger as superfícies do desgaste abrasivo. Um tratamento utilizado como *sizing* consiste em incorporar aminosilanos na superfície da fibra de vidro e dessa maneira

criar interfases com componentes hidrofílicas compatíveis à superfície da fibra, e extremos hidrofóbicos compatíveis com as unidades epoxídicas da matriz [19].

Figura 3 – Processo de obtenção das fibras de vidro

Fonte: Adaptado de [17].

Dependendo da variação do teor de cada um dos elementos que compõem a fibra de vidro, diferentes tipos podem ser manufaturados, apresentando diversas propriedades. Os mais conhecidos são o vidro tipo E, tipo C e tipo S [17]. A Tabela 2 apresenta a composição química das fibras de vidro para alguns dos tipos mais comerciais.

Tabela 2 – Composição química das fibras de vidro comerciais

Composição química (%)	Tipos		
	E	C	S
SiO ₂	52-56	65	60
CaO	16-25	14	9
Al ₂ O ₃	13-16	4	25
MgO	0-5	3	6
B ₂ O ₃	5.0-10	6	--
TiO ₂	0-1,5	--	--
Na ₂ O	0-2	8	--
K ₂ O	0-2	--	--
Fe ₂ O ₃	0-0,8	0,2	--
ZnO	--	--	--
SO ₃	--	0,1	--
F ₂	0-1	--	--

Fonte: Ceramic Industry, 2016 [20].

- O vidro tipo E (do inglês *Electrical*) é conhecido pela excelente resistência a cargas compressivas, trativas e por sua alta rigidez. Essa fibra também possui boas propriedades elétricas e custo relativamente baixo (~R\$ 10,00/Kg para fibras cruas). Este é um dos principais reforços utilizados na indústria do plástico reforçado com fibras de vidro.
- O vidro tipo C (do inglês *Chemical*) é conhecido pela alta resistência ao ataque químico e tem aplicação principal na manufatura de tubos e tanques de água e combustíveis.
- As fibras de vidro tipo S ou T (nomes dados por diferentes fabricantes) normalmente são de altos módulo, resistência à tração e resistência ao impacto, possuindo baixa retenção de umidade, o que permite que sejam utilizadas em aplicações de alta performance nas indústrias militar e aeroespacial. O custo estimado desse reforço está entre 15 e 20 vezes o daquele apresentado para as fibras de vidro comerciais do tipo E.

Dentre as principais aplicações da fibra vidro encontram-se o uso em isolamento térmico, acústico e elétrico, porém o reforço de matrizes poliméricas para usos automotivos, aeronáuticos e na manufatura de pás eólicas, tubos e tanques de grande tamanho é o principal foco de utilização desse material.

1.4 Fibras de carbono

As fibras de carbono são amplamente conhecidas pelas excelentes propriedades mecânicas à tração e pelo alto módulo elástico que possuem em relação à sua baixa densidade, que está em torno de $1,77 \text{ g/cm}^3$ [18]. Essas fibras são sintetizadas a partir de diferentes precursores; dentre eles a Poliacrilonitrila (PAN), o Rayon, o Fenol, a Lignina, as amidas, além de vários materiais celulósicos, os quais posteriormente são submetidos a processos de pirólise [21]. O principal precursor em relação ao custo e à eficiência em termos de volume de fibras produzidas é a PAN, a qual consiste em fibras brancas com uma densidade de aproximadamente $1,17 \text{ g/cm}^3$ e que estruturalmente possui cadeias poliméricas longas e orientadas na direção axial.

Na primeira etapa de produção das fibras de carbono, conhecida como estabilização, as fibras PAN são alongadas e mantidas a uma temperatura entre 200 e 300°C sob atmosfera de oxigênio para acelerar o entrecruzamento das moléculas sem perder sua orientação longitudinal (Figura 4).

Figura 4 – Processo de obtenção das fibras de carbono a partir de PAN

Fonte: Adaptado de [21].

Posteriormente, é realizado um processo de carbonização que envolve a pirólise das fibras a temperaturas entre 1.000 e 1.500 °C em atmosfera inerte, onde se obtém um teor de carbono de ~95%. Nessa etapa as fibras apresentam uma contração diametral importante e uma perda em massa de aproximadamente 50%. Ela ajuda a orientar as moléculas nas fibras, obtendo-se assim materiais de alto desempenho mecânico. No entanto, para produzir fibras de maior resistência mecânica ou com propriedades elétricas, as fibras são submetidas a processos térmicos de grafitação a temperaturas entre 2.000 e 3.000 °C. Finalmente, as fibras são tratadas superficialmente para limpar e acrescentar grupos funcionais compatíveis com as resinas comerciais. Entre os principais grupos introduzidos na superfície da fibra estão os carboxílicos, os carbonílicos e as hidroxilas, os quais são produzidos a partir de oxidação eletrolítica [21].

As fibras de carbono são classificadas em relação às propriedades mecânicas que possuem da seguinte maneira:

- Fibras de carbono de ultra-alto módulo (UHM): são aquelas que apresentam um módulo elástico superior a 440 GPa.
- Fibras de carbono de alto módulo (HM): são aquelas que apresentam um módulo elástico superior a 320 GPa e inferior a 440 GPa. Essas fibras apresentam uma relação de resistência à tração/módulo menor do que 1%.
- Fibras de carbono de módulo intermediário (IM): apresentam um módulo elástico superior a 260 GPa e inferior a 320 GPa.
- Fibras de carbono de alta resistência (HT): apresentam valores de resistência à tração superiores a 3 GPa e módulos-padrão inferiores a 260 GPa. Sua relação de resistência à tração/módulo está entre 1,5-20%. O custo destas fibras é de R\$ 80-200/Kg.

As principais aplicações das fibras de carbono são divididas 30% para a indústria aeroespacial, 30% na fabricação de artigos esportivos e outro 40% em usos relacionados com a construção, energia e a indústria automotiva.

A Tabela 3 apresenta uma comparação de propriedades das principais fibras sintéticas utilizadas como reforço de materiais compósitos.

Tabela 3 – Propriedades das fibras sintéticas de alto desempenho

Tipo de fibra	Resistência à tração (MPa)	Módulo elástico em tração (GPa)	Densidade (g/cm ³)	Diâmetro μ m
Vidro*	1956	79	2,55	13
Carbono*	3950	238	1,77	7
Kevlar-49**	3600	124	1,44	12
Boro***	3600	400	2,61	102

* fibra de vidro tipo E [18].

** fibra de carbono de alta resistência (HT) [22].

Fonte: Specialty Materials Inc, 2017 [23].

1.5 Matriz

A matriz, também chamada de fase contínua, pode ter natureza metálica, cerâmica ou polimérica, sendo que para efeitos deste projeto será utilizada unicamente a expressão PMC. A matriz cumpre diferentes funções no compósito, dentre as quais as principais são manter o reforço na localização e orientação desejadas, proteger as fibras de agentes externos químicos e abrasivos e dar aparência externa ao material [1]. O uso de polímeros termorrígidos como elementos

constitutivos das matrizes compósitas foi aceito como uma melhora quando comparados com os já existentes polímeros termoplásticos devido a aspectos tais como alta rigidez, alta resistência química e alta estabilidade térmica/dimensional, como resultado da alta densidade de entrecruzamento dos segmentos moleculares [24–26]. Outra característica importante das matrizes termorrígidas é sua facilidade para molhar superfícies e percolar estruturas porosas devido a sua baixa viscosidade. Desta maneira, surgiu um grande interesse de estudo nas matrizes termorrígidas, visando a aplicações de alto suporte de carga e resistência térmica, dentre as quais encontram-se principalmente as resinas epóxi [27], de poliéster [28], fenólicas [29], de poliuretano [30], entre outras.

1.6 Resina epóxi

As resinas epóxi pertencem ao grupo dos polímeros termofixos e, devido a seu equilíbrio de altas propriedades químicas e mecânicas combinadas com a versatilidade do seu processamento, são usadas extensivamente em um grande número de aplicações técnicas. Esse tipo de resinas oferece propriedades como alta resistência mecânica, baixa contração térmica, excelente adesão sobre vários substratos, isolamento elétrico, alta resistência química aos solventes, baixo custo e mínima toxicidade.

No geral, um grupo epóxi consiste em um anel tricomponente no qual um dos elementos é o oxigênio e os outros dois são átomos de carbono, conforme o ilustra a estrutura simplificada da Figura 5. Abaixo desta, é ilustrada a principal resina epóxi comercial, denominada diglicidil éter-bisfenol A (DGEBA), formada pela reação de condensação entre a epicloridrina (EPH) e o grupo fenólico aportado pelo bisfenol A (BPA). Nesta reação é possível controlar a massa molar da resina, associada com sua viscosidade que geralmente está localizada entre 1.000 e 14.000 cP, variando a razão de EPH/BPA durante a produção do polímero.

Figura 5 – Estrutura química (a) do grupo epóxi; (b) da resina epóxi comercial do tipo (DGEBA)

Fonte: Adaptada de [31].

As resinas epóxi do tipo DGEBA são polimerizadas facilmente com um amplo número de espécies químicas, entre as quais estão majoritariamente as poliaminas. Devido à facilidade da resina epóxi para molhar as superfícies, é altamente utilizada para a manufatura de materiais compósitos, tendo como principais focos as indústrias militar, aeroespacial e de artigos esportivos. Porém, outras aplicações como adesivos, recobrimentos e aglutinantes podem ser importantes dentro desse grupo de materiais. A Tabela 4 apresenta as propriedades mecânicas de algumas das mais importantes resinas sintéticas comerciais utilizadas na manufatura de materiais compósitos.

Tabela 4 – Propriedades das resinas sintéticas de alto desempenho

Tipo de resina/ Referência	Resistência à tração (MPa)	Módulo elástico em tração (GPa)	Densidade (g/cm ³)
EPX/Araldite LY 5052*	80	3,5	1,17
Poliéster/Cristalan 1847**	65	3,5	1,10
Éster vinílico/Swancor 901-3**	85	3,4	1,03

Fontes: *Huntsman, 2016 [32] e **Novapol, 2016 [33].

1.7 Interface

Uma fase dominante das propriedades do compósito consiste na interface [19,34]. Essa importante região está principalmente constituída pelas superfícies de contato ou interfaces presentes entre as fases matricial e reforçante, além das

ligações entre fases que fazem desta uma zona volumétrica e finita [34–37]. A Figura 6 apresenta um esquema que descreve a interfase/interface dentro de um compósito.

Fonte: Adaptada de [38].

As propriedades observadas nessa importante região são diferentes das propriedades de cada uma das fases que compõem o material. Esta característica foi observada por meio de investigações apoiadas em técnicas avançadas de caracterização de materiais que deram lugar a uma importante linha de pesquisa em compósitos, a ciência interfacial [39–43]. Adicionalmente, as **interfaces** bidimensionadas, as quais são formadas pelas camadas de átomos mais externos [36] que compõem a interfase volumétrica, podem ser alteradas de maneira tal que a dinâmica superficial destas possa melhorar as propriedades de adesão das fases principais do compósito.

Assim, quando não existe uma alta compatibilidade química entre a matriz e o reforço, existem diferentes métodos químicos (*i.e.* silanização, tratamento de amônio ou titanatos) [44–46] assim como físicos [47,48] (*i.e.* tratamento de plasma ou corona) que podem ser aplicados às fibras para melhorar a afinidade dessas fases, aumentando a possibilidade de criar ligações covalentes na região interfacial. Outro fator importante para se mencionar é o fato de que a adesão entre duas fases no compósito pode ser gerada por efeito mecânico de *interlocking* entre as superfícies, sendo este tipo de adesão bastante comum em compósitos com superfícies de reforço

com notável rugosidade e porosidade. Por outro lado, a adesão eletrostática entre a matriz e o reforço pode ser atingida também quando as superfícies de contato apresentam uma diferença de cargas elétricas, sendo este tipo de adesão de menor intensidade quando comparado com os mencionados anteriormente [49].

1.8 Estrutura hierárquica de reforço

As estruturas hierárquicas e ordenadas foram observadas inicialmente em compósitos naturais tais como madeira, ossos, dentes, carapaças e moluscos. Estas estruturas conseguem altos desempenhos mecânicos, como resistência e tenacidade, à fratura, a partir da sinergia dos seus constituintes, os quais são relativamente fracos individualmente e estão distribuídos conjuntamente em diferentes escalas de tamanho (macro, micro e nano escala) [50–53]. Na Figura 7 pode-se observar a estrutura hierárquica da celulose composta por constituintes dispostos em diferentes escalas de tamanho.

Fonte: Adaptado de [54].

Transferir essas características que são encontradas na natureza em micro e nanoescalas, para construir materiais na macroescala, é o desafio real dos cientistas

de materiais atualmente. Os materiais sintéticos têm vantagens importantes em relação aos naturais devido ao fato de não estarem limitados pelos requerimentos fisiológicos naturais e ambientais, como a transferência de nutrientes [55]. No entanto, uma das principais limitações dos materiais sintéticos hierárquicos tem relação com a dificuldade de obter grandes quantidades de nanorreforços em combinação com a falta de controle do seu arranjo ou ordenamento entre a estrutura do compósito, dificultando a transferência de carga entre a matriz polimérica, o reforço principal e o reforço secundário (nanorreforço) [56].

A Figura 8 apresenta o esquema de uma estrutura hierárquica de reforço sintética; no caso, um compósito representado por uma matriz de resina epóxi, um reforço principal de fibras de carbono e uma estrutura secundária de reforço de nanotubos de carbono (CNTs) depositada sobre a anterior. O esquema representa duas possibilidades de hierarquizar o compósito: a primeira seria incorporar os CNTs diretamente na matriz e a segunda seria incorporar os CNTs diretamente sobre a fibra principal de reforço. O objetivo principal da estrutura hierárquica é distribuir eficientemente a carga que inicialmente é aplicada à matriz do compósito, ou seja, transferir a energia entre a matriz e o reforço de maneira efetiva, resultando em aumento da resistência na região interfacial do compósito [19].

Figura 8 – Esquema de um material compósito hierárquico (tricomponente)

Fonte: Adaptado de [55].

1.9 Materiais derivados de fontes renováveis

Como alternativa aos materiais gerados a partir de matéria-prima oriunda de rota petroquímica, o uso de derivados de fontes renováveis tem sido um dos principais pilares da ciência de materiais, apoiada em ideias que possam aumentar o ciclo de vida dos produtos e processos, diminuindo também as emissões de carbono na atmosfera. Os materiais sintetizados a partir de fontes renováveis são denominados assim porque derivam de plantas, principalmente, embora outras origens, tais como bactérias e animais, possam ser também concebidas [57]. Estes materiais têm vantagens quando comparados com os sintéticos em relação ao baixo custo de síntese, à alta disponibilidade no meio e ao reduzido impacto ambiental [55,58,59]. Um dos materiais de alta disponibilidade e abundância no meio é a celulose, a qual nas últimas décadas tem sido intensivamente estudada devido às excelentes propriedades físico-mecânicas que apresenta e ao mínimo impacto ambiental de sua síntese.

1.10 Nanofibras de celulose (CNF) e celulose microfibrilada (MFC)

A celulose, além de ser um dos polímeros naturais mais abundantes na Terra ($\sim 10^{12}$ tons), produz naturalmente supramoleculares automontadas de tipo hierárquico, sendo química e estruturalmente um homopolissacarídeo linear que consiste em múltiplas unidades de β -D-glucopyranos unidas por ligações glicosídicas de tipo β (1–4) em uma, conforme a Figura 9.

Figura 9 – Estrutura da cadeia polimérica de celulose

Fonte: Adaptado de [60].

Sua alta disponibilidade na natureza está relacionada a estruturas vegetais como plantas e madeira conferindo características de alta resistência mecânica às

estruturas, principalmente na forma de fibras. A estrutura química da celulose está relacionada com as propriedades hidrofílicas, de alta energia superficial e reatividade química devido a sua riqueza em grupos hidroxilados (OH). Recentemente, diferentes tipos de nanocelulose têm sido produzidos, dadas as excelentes propriedades que esses elementos apresentam como material estrutural combinadas com sua excelente relação de aspecto [16]. Dentre as nanoestruturas de celulose obtidas, os cristais de nanocelulose (CNC), as nanofibras de celulose (CNF), também conhecidas como celulose microfibrilada (MFC) e celulose nanofibrilada (NFC), e a nanocelulose bacteriana (BC) são os principais expoentes [16,61–63].

As nanofibras de celulose são estruturas com seções transversais de tamanho nanométrico (< 100 nm) e com comprimentos na escala micrométrica, as quais possuem uma grande área superficial e propriedades que diferem das macrofibras de onde são extraídas. Para isolar as nanoceluloses a partir das macrofibras devem-se realizar pré-tratamentos baseados, por exemplo, em hidrólise enzimática, desfibrilação mecânica e processos de homogeneização [63]. Embora as nanofibras de celulose constituam o principal componente da MFC, alguns estudos demonstraram que o processo de desfibrilação mecânica deixa como resultados algumas quantidades menores de fibra, de fragmentos de fibra e nanofibras em geral na suspensão, o que indica que se trata de um material heterogêneo em forma, tamanho e aspecto quando comparado com os CNC [64]. O maior grau de fibrilação da celulose associado a um menor tamanho é proporcional à severidade do tratamento de homogeneização da mesma. Na micrografia apresentada na Figura 10, podem ser observadas regiões ricas em microfibrilas com diâmetros entre 10-35 nm majoritariamente, como também algumas fibras maiores com tamanhos entre 150-300 nm, além de outras poucas nanofibras elementares, quase imperceptíveis, com tamanhos próximos a 5 nm.

Figura 10 – Micrografia da MFC apresentando um alto grau heterogeneidade

Fonte: [65].

A Tabela 5 apresenta os tamanhos das estruturas presentes na suspensão de MFC de acordo com a morfologia e a terminologia utilizadas na literatura para a descrição de cada elemento que compõe esse material.

Tabela 5 – Estruturas presentes na MFC

Diâmetro (μm)	Estrutura biológica	Termo técnico
10-50	traqueídeos	Fibra de celulose
< 1	macrofibrila	Fibrilas
< 0,1		Nanofibras
< 0,035	microfibrila	Nanofibras
< 0,0035	fibrila elementar	Nanofibras

Fonte: Adaptado de [64].

Entre as potenciais aplicações da nanocelulose incluem-se a manufatura de filmes optoeletrônicos, reforço de nanocompósitos, filmes de barreira para gases, microeletrônica, cosméticos e materiais ignífugos [16,66].

1.11 Celulose oxidada com 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl (TEMPO)

Na produção da nanocelulose, podem ser introduzidos grupos negativamente carregados, como os grupos carboxila, para facilitar a delaminação das nanofibras [63]. Esse efeito, que está associado à carga superficial das nanofibrilas após tratamento, gera repulsão eletrostática, resultando na separação delas. O reagente TEMPO produz uma oxidação seletiva das hidroxilas primárias C6 presentes na

celulose (do inglês *TEMPO-mediated oxidation*), as quais posteriormente são convertidas em grupos carboxilados [67,68]. A Figura 11 representa a estrutura química simplificada da celulose após tratamento com TEMPO.

Figura 11 – Estrutura química da celulose carboxilada após tratamento com TEMPO

Fonte: Elaboração própria.

Este tratamento químico tem como resultado nanofibras isoladas com tamanhos de seção em torno de 3-5 nm.

Figura 12 – Imagem AFM das nanofibras TOCNs depositadas sobre um substrato de mica

Fonte: [69].

A Figura 12 ilustra as nanofibras de celulose oxidada TOCNs depositadas sobre um substrato plano, em que é possível observar sua separação e seu tamanho inferior a 10 nm. Note-se que, na Figura 10, a MFC tem uma morfologia que difere das TOCNs, pois a primeira tem uma grande tendência a criar aglomerados de fibra devido a sua natureza química rica em hidroxilas. As TOCNs têm aplicações em diferentes campos devido a suas excelentes propriedades mecânicas, sua facilidade para formar

filmes, sua mínima toxicidade e sua alta biodegradabilidade. Alguns dos usos mais representativos desse material são os filmes para barreira de gases, recobrimentos, reforços de nanocompósitos, entre outros [70].

1.12 Método de infusão de resina a vácuo (RIFT)

Os PMCs podem ser processados de múltiplas maneiras dependendo da geometria da peça, das propriedades mecânicas desejadas e das características de cada uma das fases. Assim, devido à natureza líquida da resina que compõe a matriz, métodos assistidos por vácuo em molde fechado podem ser bastante apropriados para os processos de manufatura de peças de alta qualidade, com mínimo consumo de tempo e alta homogeneidade dimensional. As possibilidades existentes que podem atingir esse objetivo são conhecidas como infusão por transferência de resina assistida por vácuo (VARTM) e infusão de resina utilizando ferramental flexível (RIFT).*

O processo de infusão de resina (RIFT), utilizado como método de manufatura nesta pesquisa, é realizado dentro de um molde fechado composto por duas partes, sendo uma delas rígida e a outra, flexível, reduzindo assim o custo envolvido na fabricação de ferramental em comparação com o método VARTM, que utiliza dois moldes rígidos além de um sistema extra de injeção de resina. A Figura 13 ilustra de uma maneira simplificada os elementos que compõem o método RIFT para um melhor entendimento dele.

* Para um melhor conhecimento das siglas dos diferentes tipos de variações do processo RIFT existentes, sugerimos um documento do professor John Summerscales [10].

Figura 13 – Método RIFT para a obtenção de materiais compósitos matriz polimérica

Fonte: Adaptada de Netcomposites, 2017 [71].

No processo RIFT, as fibras que constituem o reforço principal, são cortadas e posicionadas sobre o molde rígido com a sequência de empilhamento desejada dependendo das propriedades mecânicas projetadas na peça final. O molde rígido é preparado previamente com uma camada fina de desmoldante, usualmente à base de cera de carnaúba e/ou álcool polivinílico para facilitar a desmoldagem da peça depois de esta atingir sua cura dentro do molde. Quando as fibras são posicionadas no interior do molde, deve-se garantir que durante a infusão uma grande quantidade de resina será retirada do compósito como excesso, para assim se obter um teor de fibra apropriado (50-60%) que proporcione melhor desempenho mecânico.

Para tal fim são utilizados os tecidos conhecidos como Peelply e os filmes plásticos perfurados, pois evitam que a resina que os atravessa retorne ao laminado e facilitam a retirada dos outros elementos que compõem o sistema de infusão e que podem aderir ao laminado. Outra parte importante do processo RIFT consiste na montagem do sistema de distribuição da resina ao longo de todo o espaço geométrico da peça. Para isso é necessário colocar sobre as fibras de reforço e o Peelply uma malha plástica que, junto com mangueiras espiraladas, ajudarão a transportar a resina efetivamente sobre a superfície da peça, incrementando a impregnação das fibras de reforço.

Antes de fechar o sistema com o molde flexível é necessário a utilização de fita dupla face para obter duas superfícies aderentes. Dessa maneira, a fita atua como barreira fechando os moldes rígido e flexível, evitando a entrada de ar e o vazamento de resina no sistema. Finalmente, a resina é introduzida no molde fechado, por gravidade ou injeção, enquanto o vácuo é acionado. O vácuo retira o ar remanente do

sistema, principalmente proveniente dos espaços vazios entre as fibras, ao mesmo tempo que ajuda a transportar a resina em sua direção de fluxo, impregnando assim o sistema de reforço eficientemente.

O processo RIFT deve seguir os princípios da Lei de Darcy [72], a qual está fundamentada sobre três parâmetros estritos: (1) a permeabilidade do laminado, (2) a viscosidade da resina e (3) o diferencial de pressão entre o sistema e a atmosfera. Se esses três parâmetros são mantidos constantes entre vários experimentos, o fluxo de resina no processo RIFT será consistente e igual, tendo como resultado peças compósitas com propriedades similares.

As principais vantagens do sistema RIFT em relação aos processos amplamente utilizados na manufatura de peças compósitas via molde aberto são:

- Redução na emissão de compostos voláteis do sistema polimérico;
- Utilização de qualquer tipo de material de reforço, assim como de qualquer sistema de resina que possua baixa viscosidade;
- Maior fração de fibra no compósito;
- Adequação à fabricação de peças de grande tamanho;
- Diminuição no conteúdo de defeitos do material;
- Repetibilidade e consistência entre peças manufaturadas sob as mesmas condições (propriedades mássicas e dimensionais similares).

Algumas desvantagens do processo RIFT são:

- O processo é altamente sensível à entrada de ar;
- As propriedades mecânicas e térmicas do material podem ser comprometidas pelo uso de resinas de meia e alta viscosidade;
- O fluxo irregular de resina pode resultar em regiões não impregnadas, comprometendo o laminado;
- Apenas um dos lados do laminado (aquele voltado para o molde rígido) terá excelente acabamento.

Entre as principais aplicações do processo de manufatura RIFT estão a fabricação de barcos, pás eólicas, plataformas para a produção de óleo e gás, *manhole covers*.*

* Para mais informações do processo RIFT, remete-se o leitor aos seguintes documentos: 10 e 73.

Referências

- [1] CAMPBELL, F. C. *Introduction to Composite Materials*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2010.
- [2] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. Minneapolis: University of Minnesota, 2014.
- [3] CHAWLA, K. K. *Composite Materials*. New York: Springer, 2012. Disponível em: <<https://www.princeton.edu/~ota/disk2/1988/8801/880106.PDF>>. Acesso em: 05 mar. 2015.
- [4] EL MOUMEN, A. et al. Effect of reinforcement shape on physical properties and representative volume element of particles-reinforced composites: Statistical and numerical approaches. *Mech. Mater*, v. 83, p. 1-16, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016766361400221X>>. Acesso em: 10 ago. 2015.
- [5] FIEDLER, B. et al. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. *Compos. Sci. Technol.*, v. 66, p. 3115-3125, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353805002575>>. Acesso em: 08 jan. 2015.
- [6] WU, G.; YANG, J-M. The mechanical behavior of GLARE laminates for aircraft structures. *JOM*, v. 57, p. 72-79, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11837-005-0067-4>>. Acesso em: 01 fev. 2016.
- [7] ENGINEERING TOOLBOX. Resources, Tools and Basic Information for Engineering and Design of Technical Applications. Disponível em: <http://www.engineeringtoolbox.com/material-properties-t_24.html>. Acesso em: 11 abr. 2017.
- [8] BERTHELOT, J-M. Transverse cracking and delamination in cross-ply glass-fiber and carbon-fiber reinforced plastic laminates: Static and fatigue loading. *Appl. Mech. Rev.*, v. 56, p. 111-147, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1115/1.1519557>>. Acesso em: 11 abr. 2017.
- [9] JONES, R. M. *Mechanics of composite materials*. Philadelphia: CRC press, 1998.
- [10] SUMMERSCALES, J.; SEARLE, T. J. Low-pressure (vacuum infusion) techniques for moulding large composite structures. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl.*, v. 219, p. 45-58, 2005. Disponível em: <<http://pil.sagepub.com/content/219/1/45.abstract>>. Acesso em: 25 mar. 2014.

- [11] CHUNG, D. D. L. *Tailoring Composite Materials: Science and Applications*. London: Springer London, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-84882-831-5_6>. Acesso em: 31 mar. 2014.
- [12] DUKES, R. Fibre reinforced plastics. *Mater. Des.*, v. 13, n. 9, p. 1108-1112, 1970.
- [13] NATIONAL RESEARCH COUNCIL. *High-performance synthetic fibers for composites*. Washington, DC: The National Academies Press, 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.17226/1858>>. Acesso em: 12 jan. 2017.
- [14] CHAND, S. Carbon fibers for composites. *J. Mater. Sci.*, v. 35, p. 1303-1313, 2000.
- [15] HALPIN, J. C.; KARDOS, J. L. The Halpin-Tsai equations: A review. *Polym. Eng. Sci.* v. 16, p. 344-352, 1976. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.760160512>>. Acesso em: 25 out. 2015.
- [16] EICHHORN, S. J. et al. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *J. Mater. Sci.*, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2010.
- [17] WALLENBERGER, F. T.; WATSON, J. C.; HONG, L. Glass Fibers. *ASM Hanb.*, v. 21, p. 27-34, 2001.
- [18] FU, S. Y. et al. Tensile properties of short-glass-fiber- and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, v. 31, p. 1117-1125, 2000.
- [19] KARGER-KOCSIS, J.; MAHMOOD, H.; PEGORETTI, A. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites. *Prog. Mater. Sci.*, v. 73, p. 1-43, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642515000328>>. Acesso em: 12 dec. 2015.
- [20] CERAMIC INDUSTRY. Disponível em: <<http://www.ceramicindustry.com>>. Acesso em: 10 fev. 2017.
- [21] WALSH, P. J. Carbon Fibers. *ASM Handb.*, v. 21, p. 31-66, 2001.
- [22] DU PONT. *Kevlar Technical Guide*. Richmond: Dupont, 2012. p. 1-32.
- [23] SPECIALTY MATERIALS, INC. Disponível em: <<http://www.specmaterials.com>>. Acesso em: 10 fev. 2015.
- [24] RAQUEZ, J. M. et al. Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. *Prog. Polym. Sci.*, v. 35, p. 487-509, 2010.
- [25] YOUSEFI, A.; LAFLEUR, P. G.; GAUVIN, R. Kinetic studies of thermoset cure reactions: A review. *Polym. Compos.*, v. 18, p. 157-168, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pc.10270>>. Acesso em: 11 abr. 2014.

- [26] GOURICHON, B. et al. Dynamic void content prediction during radial injection in liquid composite molding. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, v. 39, p. 46-55, 2008.
- [27] ELLIS B. (ed.) *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-2932-9>>. Acesso em: 11 fev. 2015.
- [28] SANCHEZA, E. M. S.; ZAVAGLIAA, C.A.C.; FELISBERTIB, M. I. Unsaturated *Polyester resins*: influence of the styrene concentration on the miscibility and mechanical properties. *Polymer*, v. 41, p. 765-769, 2000.
- [29] GARDZIELLA, A.; PILATO, L. A.; KNOP, A. *Phenolic Resins*. Berlin: Springer, 2000. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-04101-7>>. Acesso em: 20 dec. 2016.
- [30] CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Prog. Polym. Sci.*, v. 32, p. 352-418, 2007.
- [31] BOYLE, M. A.; MARTIN, C. J.; NEUNER, J. Epoxy Resins. *ASM Handb.*, v. 21, p. 78-89, 2001.
- [32] HUNTSMAN CORPORATION. *Araldite® LY 5052/ Aradur® 5052*. The Woodlands: Huntsman, 2010. Disponível em: <<https://www.swiss-composite.ch/pdf/t-Araldite-LY5052-Aradur5052-e.pdf>>. Acesso em: 26 nov. 2014.
- [33] NOVAPOL. *Produtos: Resinas Novapol*. 2015. Disponível em: <<http://www.novapol.com.br/resinas-novapol/>>. Acesso em: 26 nov. 2014.
- [34] DRZAL, L. T. Interfaces and Interphases. *ASM Handbook*, v. 21, p. 169-179, 2001. Disponível em: <[http://home.engineering.iastate.edu/~mkessler/MatE454/Constituent%20Materials%20Chapters%20from%20ASM%20Handbook/\(12\)%20Interfaces%20and%20Interphases.pdf](http://home.engineering.iastate.edu/~mkessler/MatE454/Constituent%20Materials%20Chapters%20from%20ASM%20Handbook/(12)%20Interfaces%20and%20Interphases.pdf)>. Acesso em: 14 out. 2014.
- [35] DRZAL, L. T. The role of the fiber-matrix interphase on composite properties. *Vacuum*, v. 41, 1615-1618, 1990.
- [36] PUKÁNSZKY, B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: Past, present, future. *Eur. Polym. J.*, v. 41, p. 645-662, 2005.
- [37] JANCAR, J. Review of the role of the interphase in the control of composite performance on micro- and nano-length scales. *J. Mater. Sci.*, v. 43, p. 6747-6757, 2008.

- [38] DRZAL, L. T.; RICH, M. J.; LLOYD, P. F. Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices: I. The Role of Fiber Surface Treatment. *J. Adhes.*, v. 16, p. 1-30, 1983. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00218468308074901>>. Acesso em: 18 mai. 2014.
- [39] GABR, M. H. et al. Interfacial adhesion improvement of plain woven carbon fiber reinforced epoxy filled with micro-fibrillated cellulose by addition liquid rubber. *J. Mater. Sci.*, v. 45, p. 3841-3850, 2010.
- [40] GU, Y. et al. Characterization of the interphase in carbon fiber/polymer composites using a nanoscale dynamic mechanical imaging technique. *Carbon N. Y.*, v. 48, p. 3229-3235, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.008>>. Acesso em: 18 mai. 2014.
- [41] LI, M. et al. Characterization of the interphase width in carbon fibre reinforced epoxy resin composites. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, 17., Edinburgh, 2009. *Proceedings...* Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-80052071636&partnerID=40&md5=ce29e9d8079d143c8091164b95f503a1>>. Acesso em: 18 mai. 2014.
- [42] MILLER, J. D.; ISHIDA, H. Adhesive—Adherend Interface and Interphase BT: Fundamentals of Adhesion. In: LEE, L-H (ed.) Boston: Springer US, 1991, p. 291-324. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4899-2073-7_10>. Acesso em: 15 jun. 2016.
- [43] SHARPE, L. H. The Interphase in Adhesion. *J. Adhes.*, v. 4, p. 51-64, 1972. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00218467208072210>>. Acesso em: 15 jun. 2016.
- [44] GRISWOLD, C. et al. Interphase variation in silane-treated glass-fiber-reinforced epoxy composites. *J. Adhes. Sci. Technol.*, v. 19, p. 279-290, 2005.
- [45] ABDELMOULEH, M. et al. Modification of cellulose fibers with functionalized silanes: Effect of the fiber treatment on the mechanical performances of cellulose-thermoset composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 98, p. 974-984, 2005.
- [46] LU, J.; ASKELAND, P.; DRZAL, L. T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. *Polymer (Guildf)*, v. 49, p. 1285-1296, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.028>>. Acesso em: 15 jun. 2016.
- [47] SANTOS, A. et al. Atmospheric Plasma Treatment of Carbon Fibers for Enhancement of Their Adhesion Properties. *Ieee Trans. Plasma Sci.*, v. 41, p. 319-324, 2013. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=6412809>. Acesso em: 05 fev. 2015.
- [48] WEN, H-C. et al. Effects of ammonia plasma treatment on the surface characteristics of carbon fibers. *Surf. Coatings Technol.*, v. 200, p. 3166-3169, 2006.

- [49] NOSSA, T. S. *Estudo Comparativo das Tensões na Interface de Compósitos de Resina Epóxi Reforçados com Fibras de Carbono, Aramida e Vidro*. 2011, 61 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.
- [50] MAYER G. Rigid Biological Systems as Models for Synthetic Composites. *Science*, 310, p. 1144-1147, 2005. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/310/5751/1144.abstract>>. Acesso em: 05 fev. 2015.
- [51] CHEN, Q.; PUGNO, N. M. Bio-mimetic mechanisms of natural hierarchical materials: A review. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, v. 19, p. 3-33, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.10.012>>. Acesso em: 17 abr. 2014.
- [52] FRATZL, P.; WEINKAMER, R. Nature's hierarchical materials. *Prog. Mater. Sci.*, v. 52, p. 1263-1334, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2007.06.001>>. Acesso em: 17 abr. 2014.
- [53] LUZ, G. M.; MANO, J. F. Mineralized structures in nature: Examples and inspirations for the design of new composite materials and biomaterials. *Compos. Sci. Technol.*, v. 70, p. 1777-1788, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.05.013>>. Acesso em: 17 abr. 2014.
- [54] LAVOINE, N. et al. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydr. Polym.*, v. 90, p. 735-764, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>>. Acesso em: 29 jul. 2016.
- [55] BLAKER, J. J.; LEE, K. Y.; BISMARCK, A. Hierarchical composites made entirely from renewable resources. *J. Biobased Mater. Bioenergy*, v. 5, p. 1-16, 2011.
- [56] QIAN, H. et al. Carbon nanotube-based hierarchical composites: a review. *J. Mater. Chem.*, v. 20, p. 4751, 2010.
- [57] EICHHORN, S. J.; GANDINI, A. Materials from Renewable Resources. *MRS Bull*, v. 35, p. 187-193, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1557/mrs2010.650>>. Acesso em: 17 abr. 2014.
- [58] BUITRAGO, B.; JARAMILLO, F.; GOMEZ, M. Some Properties of Natural Fibers (Sisal, Pineapple, and Banana) in Comparison to Man-Made Technical Fibers (Aramide, Glass, Carbon). *J. Nat. Fibers*, v. 12, p. 357-367, 2015.
- [59] MEGIATTO, J. D. et al. Renewable Resources as Reinforcement of Polymeric Matrices: Composites Based on Phenolic Thermosets and Chemically Modified Sisal

Fibers. *Macromol. Biosci.*, v. 7, p. 1121-1131, 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/mabi.200700083>. Acesso em: 11 fev. 2016.

[60] GANDINI, A.; LACERDA, T. M. From monomers to polymers from renewable resources : Recent advances. *Prog. Polym. Sci.*, v. 48, sept. 2015, p. 1-39. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.11.002>. Acesso em: 11 fev. 2016.

[61] IOELOVICH, M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. *Bioresour*, v. 3, n. 4, p. 1403-1418, 2008. Disponível em: http://152.1.0.246/index.php/BioRes/article/view/BioRes_03_4_1403_Ioelovich_Cellulose_Nanostruc_Polymer_Review. Acesso em: 01 fev. 2017.

[62] SIRÓ, I.; PLACKETT D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose*, v. 17, p. 459-494, 2010.

[63] NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N. Bras J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Ind. Crops Prod.*, v. 93, p. 2-25, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092666901630084X>. Acesso em: 20 mai. 2015.

[64] CHINGA-CARRASCO, G. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. *Nanoscale Res. Lett.*, v. 6, p. 417, 2011. Disponível em: <http://www.nanoscalereslett.com/content/6/1/417>. Acesso em: 20 mai. 2014.

[65] URIBE, B. E. B.; CARVALHO, A. J. F.; TARPANI, J. R. Low-cost, environmentally friendly route to produce glass fiber-reinforced polymer composites with microfibrillated cellulose interphase. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 44183, p. 1-9, 2016. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.44183>. Acesso em: 20 mai. 2016.

[66] LI, F.; MASCHERONI, E.; PIERGIOVANNI, L. The potential of nanocellulose in the packaging field: a review. *Packag. Technol. Sci.*, v. 28, p. 475-508, 2015.

[67] SAITO, T. et al. Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules*, v. 7, p. 1687-1691, 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/bm060154s>. Acesso em: 03 abr. 2015.

[68] ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, v. 3, p. 71-85, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C0NR00583E>. Acesso em: 03 abr. 2015.

[69] URIBE, B. E. B.; TARPANI, J. R. Interphase analysis of hierarchical composites via transmission electron microscopy. *Compos. Interfaces*, v. 6440, p. 1-11, 2017. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09276440.2017.1299428>. Acesso em: 01 fev. 2017.

[70] RODIONOVA, G.; ERIKSEN, Ø.; GREGERSEN, Ø. TEMPO-oxidized cellulose nanofiber films: Effect of surface morphology on water resistance. *Cellulose*, v. 19, p. 1115-1123, 2012.

[71] NETCOMPOSITES LTD. Infusion Processes. Disponível em: <<http://netcomposites.com/guide-tools/guide/manufacturing/infusion-processes/>>. Acesso em: 11 mar. 2017.

[72] GUTOWSKI, T. G.; MORIGAKI, T.; CAI, Z. The Consolidation of Laminate Composites. *J. Compos. Mater.*, v. 21, p. 172-188, 1987. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/002199838702100207>>. Acesso em: 03 jun. 2015.

[73] POORZEINOLABEDIN, M.; PARNAS, L.; DASHATAN, S. H. Resin infusion under flexible tooling process and structural design optimization of the complex composite part. *Mater. Des.*, v. 64, p. 450-455, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.08.008>>. Acesso em: 16 abr 2014.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

A principal meta desta tese é a manufatura e caracterização de laminados compósitos hierárquicos do tipo carbono-epóxi e vidro-epóxi contendo nanocelulose interfacial na forma de celulose microfibrilada (MFC) e celulose oxidada (TOCNs).

2.2 Objetivos específicos

- Estruturar uma rede hierárquica de fibra-nanofibra que otimize a transferência de cargas entre a matriz e o reforço principal do laminado compósito, aumentando a sua resposta mecânica uma vez que reduz sua possibilidade de falha por delaminação.
- Investigar a relação entre o tipo de nanoestrutura depositada sobre cada fibra principal de reforço e a quantidade de defeitos obtidos durante a etapa de processamento por infusão de resina a vácuo para cada tipo de sistema estudado.
- Analisar a influência da nanofase na resistência interfacial dos sistemas compósitos, sendo esta verificada por meio da análise na resposta viscoelástica do polímero em temperaturas acima e abaixo da temperatura de transição vítrea.
- Determinar os principais grupos funcionais presentes na estrutura das fases que compõem os sistemas compósitos, sendo de importância a análise das fases de reforço e subreforço para entender a afinidade fibra-nanofibra e sua relação com a resposta mecânica geral de cada sistema.
- Observar a partir de diferentes técnicas de microscopia o papel do nanorreforço na transferência de cargas interfaciais em micro e nanoescala, associando aspectos como tamanho e forma das nanofibras na interação matriz/reforço e sua posterior contribuição mecânica no laminado hierárquico.

3 JUSTIFICATIVA

O uso de PMCs reforçados com fibras contínuas aos quais é incorporada uma terceira fase constitui um tema ativo de pesquisa na área de ciência e engenharia de materiais, dados os excelentes desempenhos mecânicos que essas estruturas apresentam quando comparadas com os compósitos tradicionais ou bicomponentes.

Recentemente, o uso de nanotubos de carbono (CNTs) de parede simples (SWCNT) e de parede múltipla (MWCNT), assim como de nanoestruturas baseadas em grafeno, carbeto de silício (SiC), carbeto de zircônio (ZrC), entre outras, tem sido alternativas utilizadas na criação de estruturas hierárquicas capazes de transferir o carregamento entre as fases principais do compósito, resultando em aumentos da resistência mecânica do material e na diminuição da falha por delaminação deste. Contudo, problemas decorrentes da dificuldade de obtenção dos nanorreforços, o elevado custo de sua síntese e as difíceis rotas de incorporação como subestruturas dentro do material compósito resultam na utilização principal desses materiais em escala de laboratório, sendo a pesquisa acadêmica uma consequência direta.

Tentando mudar esse panorama, esta tese teve como primeira justificativa a utilização de uma nanofase de origem renovável chamada nanocelulose, a qual traz vantagens como sua alta disponibilidade no meio, seu baixo custo, seu mínimo impacto ambiental e seu alto desempenho mecânico, sendo possível seu traslado a ambientes industriais e de produção massiva. A

Tabela 6 apresenta os preços de venda de cada uma das nanoestruturas mencionadas.

Tabela 6 – Custo das nanofases por quilo

Nanoestrutura	Tipo	Preço (\$USD/Kg)	Aparência
CNTs*	SWCNT	200K	nanotubo
	MWCNT	10K	nanotubo
Grafeno alta pureza*	TNPRGO	200K	nanocamadas
Óxido de grafeno*	TNGO	60K	nanocamadas
SiC*	TNSiC	500	nanopartícula
ZrC*	TNZrC	1K	nanopartícula
Nanocelulose**	MFC	100	nanofibra
	TEMPO	3K	nanofibra

*Fonte: timesnano, 2017 [1]. **Fonte: Maine, 2017 [2].

Como um outro aspecto importante, a nanocelulose apresenta uma fácil incorporação como agente hierárquico em razão de os processos de impregnação direta sobre os tecidos de reforço principal escolhidos nesta investigação não precisarem de equipamentos de alta tecnologia com condições rigorosas de serviço que dificultem o sucesso do revestimento.

Dessa maneira, atacam-se importantes aspectos que podem ser considerados como fatores de diferenciação no momento da produção industrial desses laminados compósitos, entre eles a alta sustentabilidade do nanorreforço, a facilidade e rapidez de incorporação ao compósito e o baixo consumo energético associado à rota de processamento sugerida.

Esclarece-se ao leitor que a impregnação direta dos tecidos de fibra com nanocelulose foi escolhida como uma alternativa ao uso de processos de troca de solventes já existentes na literatura devido às características hidrofílicas e hidrofóbicas da nanofase e da matriz, respectivamente, e à baixa contribuição mecânica da nanocelulose obtida nas pesquisas prévias utilizando esta como rota principal de incorporação.

Outro aspecto importante que justifica a elaboração desta tese tem alta relação com a utilização de fibras cruas, ou seja, sem tratamento de compatibilização superficial, o que representa materiais com um custo reduzido entre 40-60% em relação às fibras tratadas quimicamente. Assim, procura-se a criação de interações de tipo intermolecular com os grupos funcionais presentes entre as fases de reforço e o nanorreforço, e também a possibilidade de criação de ancoramento mecânico aproveitando a diferença da topografia e rugosidade das fases.

Finalmente, outro aspecto motivador da tese tem relação com a caracterização da interfase do compósito hierárquico, a qual até a data presente não foi explorada por técnicas de microscopia eletrônica de transmissão por varredura utilizando energia dispersiva de raios X na medição do perfil elementar como base de caracterização. Na preparação da amostra, um método avançado que evita a deformação da interfase baseado no método de feixes de íons focalizados foi utilizado previamente à observação por METV, o que constitui uma janela não explorada nas estruturas hierárquicas desse tipo. Analogamente, o uso de técnicas de microtomografia computadorizada na contagem de percentual de defeitos é apresentado como uma

técnica promissora, sendo relevantes informações como o tamanho e a forma dos defeitos do material, não sendo possível sua determinação no nível volumétrico por meio de outras técnicas microscópicas ou porosimétricas.

Assim, esta tese apresenta-se como uma possibilidade de geração e apropriação de conhecimento de benefício para a indústria e a comunidade científica numa área de aplicação dos materiais compósitos de matriz polimérica promissora e de crescimento paulatino: as estruturas hierárquicas de reforço.

Referências

- [1] TIMESNANO. *About us*. Disponível em: <<http://www.timesnano.com/en/article.php?prt=4,31,105>>. Acesso em: 01 maio 2017.
- [2] UNIVERSITY OF MAINE. *About the PDC*. Disponível em: <<http://umaine.edu/pdc/cellulose-nano-crystals/nanocellulose-basics/>>. Acesso em: 01 maio 2017.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais empregados no desenvolvimento da presente pesquisa serão citados neste item. Como reforço principal foram selecionados tecidos de vidro tipo E (1K) e de carbono (3K) não modificados, ou seja, tecidos de fibras cruas contínuas bidirecionadas na forma de $0^\circ/90^\circ$ com uma gramatura de 200 g/m^2 contendo 5 fios no urdume e 5 fios na trama. As densidades das fibras de vidro e de carbono medidas experimentalmente correspondem a $2,54 \text{ g/cm}^3$ e $1,75 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. Esses tecidos foram fornecidos pela empresa Fibertex®, do Brasil. Na pesquisa foi utilizada como matriz o sistema bicomponente epóxi Araldite LY1316 e o endurecedor Aradur 2954. O sistema polimérico utilizado está baseado no monômero Bisfenol A Diglicidil Eter (DGEBA) e tem uma densidade de $1,10 \text{ g/cm}^3$. Esses polímeros foram fornecidos pela empresa Huntsman, do Brasil.

Figura 14 – Tecidos bidirecionados de (a) vidro 1K e (b) carbono 3K utilizados como reforços principais

(a)

(b)

Obs. A largura de cada fibra na imagem corresponde a 1 cm.

Fonte: elaboração própria.

A celulose microfibrilada derivada de bagaço de cana-de-açúcar foi fornecida pelo Grupo de Polímeros e Materiais de Fontes Renováveis da Universidade de São Paulo. Por outro lado, a celulose oxidada com reagente TEMPO proveniente de polpa branqueada de eucalipto foi fornecida pela empresa Suzano, do Brasil. *

4.2 Métodos

4.2.1 *Manufatura e preparação dos laminados e corpos de prova (CPs)*

4.2.1.1 Preparação dos tecidos de vidro e carbono reforçados com as subestruturas de celulose microfibrilada e celulose-TEMPO

Os tecidos de fibras contínuas de vidro e carbono foram cortados em formatos ISO-A4 e posteriormente foram colocados na estufa por 3h a $102\pm 3^{\circ}\text{C}$ para extrair a umidade presente (Figura 15).

Figura 15 – Pré-formas de fibras de vidro e carbono dimensionadas no tamanho A4 antes do processo de secagem em estufa de ar convectivo

Fonte: elaboração própria.

Na impregnação dos tecidos com nanocelulose foi empregado o método de imersão, pelo qual os tecidos de fibras de vidro e/ou carbono foram introduzidos na suspensão aquosa de MFC e/ou TOCNs, tendo como concentração 0,1% p/p. O

* Para um melhor entendimento da síntese e preparação desses compostos remete-se o leitor aos documentos [40] [36] e ao apêndice 1.

tempo de imersão foi de 1 minuto para cada tecido de fibra, estabelecendo assim 30 s para cada uma das suas faces. Finalmente, os tecidos impregnados foram secados na estufa de ar convectivo a $102\pm 3^{\circ}\text{C}$ por um tempo de 3 horas. Esses tecidos foram dispostos verticalmente na estufa para realizar uma secagem homogênea, evitando o contato de qualquer superfície com o tecido impregnado. As etapas de impregnação e secagem dos tecidos são ilustradas na Figura 16.

Figura 16 – Imagens apresentando (a) impregnação da NFC no reforço principal após imersão do tecido na suspensão aquosa; (b) secagem vertical dos tecidos

Fonte: elaboração própria.

A Tabela 7 apresenta o teor de NFC depositado sobre cada tipo de fibra. Estes valores foram calculados para cinco amostras impregnadas sob as mesmas condições e representam o percentual depositado em relação à massa das fibras (% drmf). Assim, se o valor depositado corresponde a 0,07%, para uma massa de 1 kg de fibras, a quantidade de NFC corresponderia a 0,7 gramas:

Tabela 7 – Quantidade de nanoestrutura depositada em relação à massa da fibra

Sistema	% drmf	DP
MFC sobre FC	0,06	0,07
MFC sobre FV	0,04	0,01
TOCNs sobre FC	0,03	0,03
TOCNs sobre FV	0,02	0,03

Fonte: Elaboração própria.

4.2.1.2 Processamento dos laminados compósitos hierárquicos pelo método RIFT

O processo RIFT foi adotado para a manufatura dos laminados compósitos deste estudo. O arranjo de cinco camadas de reforço de dimensões 300 x 210 mm, considerado quase isotrópico, e que segue a sequência de empilhamento [(0/90), (± 45), (0/90), (± 45), (0/90)], foi utilizado para conformar cada laminado compósito. As etapas básicas da preparação do material compósito são apresentadas na Figura 17. O mesmo arranjo empregado para os laminados com estrutura hierárquica foi utilizado para conformar os laminados base e assim determinar claramente o efeito da nanoestrutura de celulose no desempenho mecânico desta classe de materiais.

Regularmente no processo de manufatura RIFT, um tempo de 10 minutos foi utilizado para realizar a impregnação das camadas de fibra sob uma pressão de -50 KPa; posteriormente foram consumidas dentre 2 e 3 horas para a consolidação da matriz, etapa que era observada após o atingimento da rigidez do polímero e a diminuição da temperatura exotérmica até atingir a temperatura ambiente. Neste ponto o vácuo foi retirado do sistema.

Figura 17 – Esquema de preparação de um compósito hierárquico FCE utilizando MFC como interface

Fonte: [1].

Finalmente, 24 horas foi o tempo necessário de cura do material sob condições de temperatura e pressão normais, conforme estabelecido para o tipo de sistema polimérico empregado. Quando necessário, os laminados receberam pós-cura na

estufa a 100°C por uma hora, seguindo as recomendações do fabricante da resina. As espessuras das placas foram de 1,5 mm para os laminados reforçados com fibra de carbono e de 1,0 mm para os laminados reforçados com fibra de vidro.

Figura 18 – Montagem do sistema RIFT em simultâneo para a manufatura de seis laminados compósitos

Fonte: elaboração própria.

O processo de Infusão foi realizado em simultâneo para os seis laminados denominados FCE, FCEM, FCET, FVE, FVEM e FVET, conforme apresentado na Figura 18. Dessa maneira, as propriedades do sistema polimérico empregado e as condições de pressão, temperatura e tempo seriam as mesmas para cada laminado, diminuindo os desvios associados ao processo de manufatura.*

4.2.1.3 Preparação dos corpos de prova (CPs)

Os corpos de prova dos laminados base e os laminados hierárquicos foram cortados empregando uma serra circular de bancada *Makita MLT100* equipada com um disco de diamante. Os extremos dos CPs foram finalizados utilizando uma lixa d'água número 600, conforme as dimensões estabelecidas para cada ensaio seguindo as recomendações da American Society for Testing and Materials (ASTM). Os cortes

* Para mais informação das etapas do processo RIFT e dos materiais empregados, remete-se o leitor ao capítulo 1.

de maior precisão foram realizados utilizando uma cortadeira *Buehler Isomet 1000* equipada com um disco de diamante.

4.2.1.4 Polimento de amostras

O polimento de amostras compósitas para observação microscópica foi realizado com a ajuda de uma lixadeira/politriz *Buehler Base Ecomet 250* e um cabeçote *Automet 250* seguindo as recomendações da Buehler para esse tipo de materiais, conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 – Condições utilizadas na etapa de polimento de amostras compósitas

Superfície de polimento	Abrasivo/Tamanho	Força (N)	Velocidade (rpm)	Tempo (min)
Lixa d'água	Carbeto de silício/# 400	18	150-240	5
Pano	Suspensão diamante/6 μm	18	120-150	4
	Suspensão diamante/3 μm	22	120-150	4
	Suspensão sílica ou alumina/0,05 μm	27	120-150	2-4

Fonte: elaboração própria.

4.2.1.5 Preparação de amostras ultrafinas por meio de feixe de íons focalizados (FIB) para a análise por microscopia eletrônica de transmissão

A preparação das lamelas FIB foi realizada no equipamento *Helios 650 Dual Beam FIB-scanning electron microscope* da FEI, equipado com uma fonte de íons de Ga^+ a 30 kV. Na primeira etapa, uma camada protetiva de platino foi depositada na parte superior da fibra mais exposta de cada condição a ser analisada (Figura 19a); posteriormente, a maior remoção de material adjacente a esta camada de Pt, conhecido como *coarse milling*, foi realizada com o feixe de Ga^+ a uma corrente de 2 nA até atingir uma espessura de $\sim 1 \mu\text{m}$ (Figura 19b). Subsequentemente, a lamela foi retirada do material com a ajuda de um nanomanipulador (Figura 19c) para ser posicionada no porta-amostras do microscópio de transmissão (Figura 19d). Finalmente, o excesso de material adjacente da lamela foi removido cuidadosamente com os íons de Ga^+ , processo conhecido como *fine ion milling*, deixando regiões com maior espessura na parte inferior e lateral esquerda da amostra (Figura 19e) para evitar deformações da lamela que comprometessem a geometria da interfase. Esse tipo de deformação na preparação de amostras é regularmente observado naquelas

preparadas por métodos como ultramicrotomia e *Ion Beam Etching* [2–4]. As lamelas foram levadas a espessuras entre 40-100 nm.

Figura 19 – Etapas na preparação das lamelas FIB: (a) deposição da camada protetiva de Pt; (b) remoção de material adjacente espesso; (c) descolamento da lamela FIB desde a fibra principal; (d) Montagem da lamela FIB no porta-amostras MET; (e) remoção de material adjacente fino.

Fonte: Imagens tomadas de [4].

4.2.2 Métodos de ensaio e caracterização dos materiais da pesquisa

4.2.2.1 Determinação de densidade e percentual de vazios

4.2.2.1.1 Densidade dos laminados compósitos

Na determinação da densidade dos laminados compósitos, um total de cinco amostras foi testado para cada condição, e foi utilizado o método de Arquimedes conforme o procedimento A da norma ASTM D729-08 [5]. A quantidade de água absorvida por cada amostra foi calculada a partir das massas secas (M_s) e massas úmidas (M_u) obtidas, conforme a equação 1.

$$AA(\%) = 100x \frac{(M_u - M_s)}{M_s} \quad \text{Equação (1)}$$

O percentual de porosidade ou de vazios no material (V) foi obtido de duas maneiras; a primeira delas consistiu na determinação do volume de poros (V_p) do compósito e sua relação com o volume deste (V_c), conforme a equação 2.

$$V(\%) = 100x \frac{V_p}{V_c} \quad \text{Equação (2)}$$

Para a determinação de M_s , M_u e massas imersas (M_i) foi utilizada uma balança semianalítica Gehaka BK300 com um desvio-padrão de $\pm 0,002$ g. Antes da medição, as amostras foram colocadas dentro de um béquer no interior de um dessecador a uma pressão de vácuo de -25 KPa por 1 hora, para retirar o ar das amostras e permitir a penetração efetiva de água nos poros do material.

A segunda forma de obtenção do percentual de vazios foi a microtomografia computadorizada de raios X.

4.2.2.1.2 Microtomografia computadorizada μ CT

O equipamento utilizado na determinação de percentual de vazios nos laminados FCE, FCEM, FCET, FVE, FVEM e FVET foi o microtomógrafo SkyScan 1272. As amostras com reforço de carbono foram observadas utilizando uma voltagem de 20 kV, uma corrente elétrica de 175 μ A e um filtro de Al de 0,25 mm a uma resolução de 5 μ m. De outro lado, os laminados reforçados com fibra de vidro foram analisados

utilizando uma voltagem de 80 kV, uma corrente elétrica de 125 μ A e um filtro de Al de 1,0 mm a uma resolução de 14 μ m. O processamento de imagens e cálculo de percentual de defeitos foi realizado por meio do software CtAn V. 1.13 (Bruker-microCT, Kontich, Bélgica).*

Na determinação da densidade dos compósitos a partir dos dados de microtomografia, somente os valores de percentual de fases volumétrico das fases de reforço (%Vf) e matricial (%Vm) foram convertidos a percentuais mássicos (%Mf e %Mm), utilizando as equações 3 e 4, respectivamente. Os valores de percentual de fase de defeitos (%Vv) representam uma quantidade volumétrica, a qual não foi convertida a mássica devido à baixa densidade do ar, desprezível em relação às outras fases do sistema.

$$\%Mf = \frac{\%Vf \cdot \delta f}{(\%Vf \cdot \delta f) + (100 - \%Vf) \delta m} \quad \text{Equação (3)}$$

$$\%Mm = (100 - \%Mf) \quad \text{Equação (4)}$$

Para determinar a densidade de cada compósito (δc) por μ CT foi utilizada a relação de percentuais de fase calculados nas equações 3 e 4 em função das densidades da matriz (δm) e o reforço (δf), estabelecida na equação 5.

$$\delta c = \frac{100 - \%Vv}{\left(\frac{\%Mf}{\delta f} + \frac{\%Mm}{\delta m} \right)} \quad \text{Equação (5)}$$

4.2.2.2 Caraterização mecânica

As propriedades mecânicas dos laminados compósitos de referência, assim como dos laminados compósitos hierárquicos, foram determinadas por meio de ensaio de tração, ensaio de flexão e ensaio de resistência interlaminar SBS. Cada um dos ensaios foi realizado com no mínimo cinco corpos de prova.

* Para uma melhor compreensão da aplicação do método μ CT em compósitos, remete-se o leitor aos documentos [10,11].

4.2.2.2.1 Ensaio de resistência à tração

O ensaio de tração foi desenvolvido a uma velocidade de deslocamento de 2 mm/min utilizando uma máquina universal de ensaios *EMIC*, equipada com uma célula de carga de 500 kg e um extensômetro axial com comprimento útil (*gage length*) de 25 mm, seguindo o estabelecido pela norma ASTM D3039-08 [6]. Cinco CPs de 250 mm x 22 mm de dimensão foram testados em cada condição.

4.2.2.2.2 Ensaio de resistência à flexão

O ensaio de flexão foi conduzido na mesma máquina de ensaio da seção anterior, a uma velocidade de deflexão de 1 mm/min e medida na metade do comprimento efetivo (*span*). O teste foi conduzido de acordo com a norma ASTM D7264-08 [7], utilizando um comprimento efetivo de 60 mm para os compósitos reforçados com fibra de carbono e 40 mm para aqueles reforçados com fibra de vidro. Cinco CPs de 90 x 14 mm foram testados em cada um dos laminados reforçados com fibra de carbono. No caso dos compósitos reforçados com fibras de vidro, foram testados cinco CPs de 80 x 10 mm de dimensão. Um filme termoplástico de poliéter-éter cetona (PEEK) foi colocado entre o compósito e cada um dos três pontos de carga, para evitar falha prematura do material por efeito de dano induzido.

4.2.2.2.3 Ensaio de resistência interlaminar

O ensaio de resistência interlaminar SBS (do inglês *Short Beam Strength*), realizado na mesma máquina da seção anterior, foi conduzido a uma velocidade de 1 mm/min, e um comprimento efetivo de 12 mm seguindo as recomendações da norma ASTM D2344-00 [8]. Uma dimensão de 18 x 12 mm foi estabelecida para os compósitos reforçados com fibra de vidro e carbono, respectivamente. Um filme termoplástico de poliéter-éter cetona (PEEK) foi colocado entre o compósito e cada um dos três pontos de carga, para evitar falha prematura do material por efeito de dano induzido.

4.2.2.2.4 Cálculo de propriedades específicas

As resistências últimas específicas (RE) e os módulos específicos (ME) de cada material foram calculados a partir dos valores obtidos nos ensaios de tração e flexão, relacionando-os com as densidades (D) medidas para cada material, conforme as equações 3 e 4:

$$RE \left(10^3 \frac{m^2}{s^2}\right) = \frac{\text{Resistência última de tração ou flexão, (MPa)}}{\text{Densidade do laminado compósito, } (10^3 \frac{Kg}{m^3})} \quad \text{Equação (3)}$$

$$ME \left(10^6 \frac{m^2}{s^2}\right) = \frac{\text{Módulo elástico em tração ou flexão, (GPa)}}{\text{Densidade do laminado compósito, } (10^3 \frac{Kg}{m^3})} \quad \text{Equação (4)}$$

4.2.2.3 Caracterização térmica

4.2.2.3.1 Análise termogravimétrica (TG)

As análises TG foram realizadas utilizando equipamento *Pyris-1* da Perkin Elmer sob atmosfera de nitrogênio a uma temperatura de ensaio desde 25 até 700°C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 20°C/min.

4.2.2.3.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise DMA foi realizada de acordo com a norma ASTM D7028-07 [9], utilizando o equipamento *Perkin Elmer DMA 800* em modo flexão em três pontos. A temperatura de análise foi ajustada entre -50°C e 300°C, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min e uma frequência de 1 Hz. A dimensão dos CPs para os compósitos reforçados com fibra de vidro foi de 50 x 10 mm e, para os reforçados com fibra de carbono, de 56 x 10 mm.

4.2.2.4 Caraterização química

4.2.2.4.1 Espectroscopia Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises FTIR foram conduzidas utilizando o equipamento Spectrum 100 da Perkin-Elmer, equipado com um detector de reflectância total atenuada (ATR). Os grupos funcionais das subestruturas MFC, TOCNs, da resina epóxi e das fibras foram caracterizados entre 4000 e 600 cm^{-1} a uma resolução de 4 cm^{-1} .

4.2.2.5 Caracterização microscópica

4.2.2.5.1 Estereoscopia

As superfícies das fibras de carbono e vidro foram observadas antes e depois do revestimento com nanocelulose utilizando um estereoscópio Zeiss Discovery V8 em ampliações de 5x. Para a aquisição das imagens, a câmara integrada AxioCam Erc 5s foi utilizada. A análise das imagens, quando necessária, foi feita utilizando o software de livre acesso *ImageJ*.

4.2.2.5.2 Microscopia ótica de luz

Na observação microestrutural dos laminados compósitos FCE e FVE o microscópio óptico Zeiss Axio Scope A1 com câmara integrada AxioCam Erc 5s foi utilizado em ampliação de 200x. A análise das imagens, quando necessária, foi feita utilizando o software de livre acesso *ImageJ*.

4.2.2.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O equipamento utilizado para a caracterização MEV foi o microscópio eletrônico FEI inspect F50 equipado com uma fonte de emissão de campo FEG. As imagens foram geradas a partir de elétrons secundários com voltagens entre 2 e 10 KeV. A amostra foi recoberta pela técnica de *sputtering* usando o equipamento Quorum Q150RES a uma pressão de vácuo de 0.05 mbar e uma corrente de 25 mA por um

tempo de 120 s. Foram criados dois pulsos para criar o revestimento superficial. O elemento depositado na superfície da amostra foi carbono, para assegurar a condução de elétrons na superfície da amostra não condutora. A análise das imagens, quando necessária, foi feita utilizando o software de livre acesso *ImageJ*.

4.2.2.5.4 Microscopia de força atômica (AFM)

Diferentes imagens de altura e contraste de fase foram obtidas a partir do modo intermitente do microscópio de força atômica NX-10 da Park Systems equipado com sondas de silício NCHR Nanoworld com constante elástica de 42 N/m e sob uma frequência de ressonância de 320 KHz. O tratamento das imagens obtidas foi realizado utilizando o software livre *Gwyddion*.

4.2.2.5.5 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR)

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR) foi realizada com a ajuda do microscópio Titan-Cube da FEI, sob uma voltagem de 80 kV, equipado com lentes corretivas de objetivo Cs (CETCOR from CEOS GmbH). A análise das imagens, quando necessária, foi feita utilizando o software de livre acesso *ImageJ*.

4.2.2.5.6 Microscopia eletrônica de transmissão por varredura (METV)

O microscópio utilizado na observação dos elementos químicos presentes na interfase dos compósitos foi o TECNAI-G2 S-Twin da FEI equipado com módulo EDS+ ASTAR e uma fonte LaB6 conduzida por varredura. A análise das imagens, quando necessária, foi feita utilizando o software de livre acesso *ImageJ*.

Referências

[1] URIBE, B. E. B. et al. Low-cost, environmentally friendly route for producing

CFRP laminates with microfibrillated cellulose interphase. *Express Polym. Lett.*, v. 11, p. 47-59, 2017. Acesso: 01 fev. 2017.

[2] VOLKERT, C. A.; MINOR, A. M. Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining. *MRS Bull*, v. 32, p. 389-399, 2007. Disponível em: <http://www.journals.cambridge.org/abstract_S0883769400007260>. Acesso em: 07 set. 2015.

[3] WU, Q. et al. Imaging the interphase of carbon fiber composites using transmission electron microscopy: Preparations by focused ion beam, ion beam etching, and ultramicrotomy. *Chinese J. Aeronaut*, v. 28, p. 1529-1538, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cja.2015.05.005>>. Acesso em: 06 set. 2015.

[4] URIBE, B. E. B.; TARPANI, J. R. Interphase analysis of hierarchical composites via transmission electron microscopy. *Compos. Interfaces*, v. 6440, p. 1-11, 2017. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09276440.2017.1299428>>. Acesso em: 01 fev. 2017.

[5] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D729: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement*. West Conshohocken: ASTM, 2008.

[6] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D3039M-08: Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials. In: _____. *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia: ASTM, 2013, p. 1-13.

[7] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *D7264/D7264M-07: Standard Test Method for Flexural Properties of Polymer Matrix Composite Materials*. West Conshohocken: ASTM, 2007.

[8] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials. In: _____. *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia: ASTM, 2011, p. 1-8.

[9] BY, T. Mechanical D. Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA Tg) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) 1. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia: ASTM, 2012;1-14.

[10] NIKISHKOV, Y.; AIROLDI, L.; MAKEEV, A. Measurement of voids in composites by X-ray Computed Tomography. *Compos. Sci. Technol.*, v. 89, 89-97, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353813003813>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

[11] MIETTINEN, A. et al. A non-destructive X-ray microtomography approach for measuring fibre length in short-fibre composites. *Compos. Sci. Technol.*, v. 72, p. 1901-1908, 2012. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353812003119>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Densidade e percentual de fases dos sistemas compósitos FCE, FVE, FCEM, FVEM, FCET E FVET

A densidade e o percentual de vazios dos sistemas compósitos foram determinados por meio do método de imersão ou Arquimedes. Posteriormente, os valores de percentual de fases volumétrico estabelecendo as quantidades de defeitos, fibra e matriz em cada laminado foram calculados utilizando as técnicas de microtomografia computadorizada (μ CT).

5.1.1 Densidade e teor de vazios dos laminados compósitos calculados pelo método de Arquimedes

A Tabela 9 apresenta as densidades médias com os respectivos desvios-padrão dos sistemas compósitos FCE, FVE, FCEM, FVEM, FCET e FVET. Os dados de percentual de vazios e a absorção de umidade das amostras foram calculados a partir dos valores de massa seca, massa úmida e massa suspendida apresentados pelas amostras.

Tabela 9 – Propriedades dos laminados compósitos obtidas a partir do método de Arquimedes

Amostra	Absorção de Umidade (%)	DP	Densidade (g/cm ³)	DP	Teor de Vazios (%)	DP
FVE	7,43	0,21	1,57	0,01	11,65	1,63
FVEM	3,28	0,34	1,75	0,03	5,74	0,65
FVET	2,08	0,26	1,74	0,01	3,63	0,45
FCE	12,40	0,46	1,19	0,01	14,77	0,44
FCEM	4,57	0,69	1,34	0,01	6,13	0,90
FCET	2,35	0,18	1,37	0,00	3,22	0,10

Fonte: Elaboração própria.

Da Tabela 9, pode ser observado um comportamento favorável após

impregnação dos tecidos com NFC na redução de porosidade aberta e fechada das amostras, valores relacionados diretamente com a absorção de umidade e o teor de vazios, respectivamente. Apesar de o processo RIFT utilizado no desenvolvimento desta pesquisa seguir as recomendações gerais do método estabelecidas pelos fabricantes de materiais compósitos [1], alguns dos materiais utilizados não foram os mais adequados para um ótimo desenvolvimento do processo de manufatura [2]. Desse modo, fatores como a malha plástica que ajuda na distribuição de resina, gerando um fluxo turbulento rico em bolhas no momento de ingresso do polímero ao sistema, assim como a alta viscosidade da resina utilizada, contribuíram significativamente para defeitos na fabricação dos materiais de estudo.

Devido a todas as condições testadas terem sido manufaturadas sob as mesmas condições, poder-se-ia dizer que um valor similar no percentual de vazios seria esperado em todos os laminados manufaturados com a mesma fibra principal de reforço. Contudo, os resultados mostraram uma notável redução desses defeitos nas condições tratadas com MFC, sendo mais drásticos na condição tratada com TOCNs, o que indica que o selamento superficial originado pela nanoestrutura contribuiu eficientemente para o fluxo da matriz nas regiões interlaminares. Foi demonstrado por diferentes técnicas de microscopia (ver capítulo 6) que a nanoestrutura TOCNs aparentemente apresenta uma maior área superficial em comparação com a MFC, por se tratar de uma estrutura mais homogênea em tamanho e forma [3–5]. Nesse sentido espera-se que, no momento de ingresso do fluxo de resina, essa condição reduza o atrito entre o líquido e a superfície irregular do tecido, minimizando a resistência ao fluxo de resina e resultando em menor turbulência desta, o que pode se associar à diminuição de micro e macrovazios no interior dos laminados. Essa condição claramente está relacionada com a densidade do compósito ao qual foi incrementada nas condições tratadas com NFC para ambos os tipos de laminados reforçados com fibras de carbono e vidro.

5.1.2 Percentual de fase dos sistemas compósitos obtidos a partir de μ CT

Uma técnica relativamente recente e com bastante aplicação no campo dos materiais compósitos é a microtomografia computadorizada de raios X [6–8]. Na presente pesquisa, a μ CT foi utilizada principalmente na observação e quantificação

de vazios no interior de cada laminado compósito; no entanto, informações em relação ao percentual volumétrico de fibra-matriz nos compósitos também foram obtidas. A Figura 20 apresenta a imagem tridimensional do laminado compósito-base reforçado com fibra de vidro (FVE) utilizado na análise de microtomografia computadorizada. Todas as amostras foram observadas utilizando-se a mesma direção de análise, a qual consistiu em seções paralelas ao plano x-z, que neste caso corresponde ao plano de fluxo de resina durante o processo de infusão.

Figura 20 – Microtomografia da amostra FVE

Fonte: elaboração própria.

Devido a limitações do equipamento no nível de resolução (máxima de 5 μm), as nanoestruturas de celulose não apresentaram nenhum sinal, fato que deveria ser desprezado no momento da contagem de fases. As Figuras Figura 21 a Figura 23 apresentam as sequências de seções (x-z) obtidas por microtomografia para um

sólido estabelecido em compósitos FCE, FCEM e FCET. De maneira similar, os compósitos FVE, FVEM e FVET estão representados nas Figuras Figura 24 Figura 26. As cores utilizadas para separar as fases são: em azul, as regiões de vazios; em cinza, a matriz polimérica e, em verde, a fase de reforço. É importante mencionar que nas Figuras Figura 21 a Figura 23 estão ilustradas as seções de cada material mais representativas e obtidas a cada 250 μm de separação. A Figura Figura 21 exibe regiões interlaminares ricas em vazios para o compósito não modificado FCE, as quais não conseguiram ser preenchidas pela resina no momento da infusão. O resto do material adjacente aparentemente está bem consolidado, com uma boa relação fibra-resina e notável adesão interlaminar. O defeito máximo encontrado na amostra foi obtido numa região central desta (Figura Figura 21c) e apresentou um tamanho aproximado de 800 μm , que representa entre 50 e 55% da espessura total do compósito. Esse defeito só foi observado numa região do laminado FCE, não sendo observados vazios similares nas amostras tratadas posteriormente com NFC.

Figura 21 – Percentual de vazios observados por μCT para o compósito FCE

Obs. Cada imagem foi obtida a cada 250 μm .
Fonte: elaboração própria.

Na Figura 22, é observada uma diminuição no teor de vazios do material para os compósitos FCEM, em comparação com aqueles da condição de referência. Dadas as geometrias observadas nos defeitos dos compósitos FCE e FCEM (alongadas e em regiões interlaminares), pode-se inferir que não correspondem a microbolhas no material, uma vez que a forma desse tipo de defeito é regular e de tipo circular [6]. Assim, os vazios observados claramente são devidos à pobre impregnação das fibras,

possivelmente associada à alta viscosidade da resina utilizada na conformação dos materiais de estudo.

Figura 22 – Percentual de vazios observados por μ CT para o compósito FCEM

Obs. Cada imagem foi obtida a cada 250 μ m.
Fonte: elaboração própria.

Figura 23 – Percentual de vazios observados por μ CT para o compósito FCET

Obs. Cada imagem foi obtida a cada 250 μ m.
Fonte: elaboração própria.

Na Figura 23, o laminado FCET apresentou um teor de vazios minimizado notavelmente em relação às condições anteriores FCE e FCEM. Também são expostos, nas Figuras 23a-c, defeitos com tamanhos próximos a 200 μ m e de forma circular, o que pode estar relacionado principalmente com microbolhas. As

nanoestruturas de celulose são suscetíveis à absorção de umidade, dada sua natureza química [9,10], e nesse sentido uma mínima quantidade de água retida pela nanoestrutura no interior do compósito seria evaporada durante a exotermia de polimerização da matriz. A redução no tamanho dos defeitos está associada ao aumento na velocidade de fluxo de resina [11], a qual claramente foi incrementada pelo efeito da subestrutura homogênea TOCNs, que minimizou o atrito na região interfacial do compósito.

Também nas Figuras 23a-b, é observada uma leve separação interlaminar (na forma de estrias finas verticais), a qual pode estar associada a uma baixa adesão interfacial do sistema que facilitou o desprendimento das fases no momento do corte na preparação da amostra. Isso é inferido por tal separação somente ter sido detectada na extremidade do material. O percentual volumétrico de fases de reforço (%Vf) e de matriz (%Vm) nos compósitos reforçados com fibra de carbono é esperado e está dentro dos valores obtidos em pesquisas prévias utilizando o método de infusão de resina como processo de manufatura de materiais compósitos [12,13].

A Tabela 10 relaciona os valores percentuais de cada fase e seus desvios-padrão (DP) para os compósitos FCE, FCEM e FCET obtidos a partir das seções apresentadas nas Figuras Figura 21 a Figura 24.

Tabela 10 – Percentual de fases obtido por μ CT a partir das seções das condições FCE, FCEM e FCET

	FCE			FCEM			FCET		
Seção	%Vd	%Vf	%Vm	%Vd	%Vf	%Vm	%Vd	%Vf	%Vm
1	7,9	46,9	45,2	4,1	47,3	48,6	3,1	49,8	47,1
2	15,3	43,4	41,3	4,4	48,3	47,4	1,9	52,8	45,3
3	18,5	41,9	39,6	5,3	48,8	45,9	2,6	51,1	46,3
4	15,2	42,4	42,4	4,7	44,7	50,6	3,6	48,1	48,3
5	17,1	41,4	41,5	8,9	46,1	45,0	1,9	50,7	47,4
Média	14,8	43,2	42,0	5,5	47,0	47,5	2,6	50,5	46,9
DP	4,1	2,2	2,1	2,0	1,7	2,2	0,8	1,7	1,1

Fonte: Elaboração própria.

Nas Figuras Figura 24 a Figura 26 estão ilustradas as seções de cada material mais representativas e obtidas a cada 150 μ m de separação. A diferença entre a distância de seções escolhida para os laminados baseados em carbono e os baseados em vidro deve-se à diferença em espessura apresentada pelos sistemas

reforçantes e ao tamanho de amostra definido para a realização da análise μ CT. A Figura 24 ilustra cinco seções representativas da amostra FVE obtidas a partir de μ CT, em que é possível observar um percentual volumétrico de vazios importante com um valor médio de 11,7%. Diferentemente dos sistemas reforçados com carbono, os sistemas reforçados com fibras de vidro apresentaram um maior contraste entre fases no momento da análise. Essa característica deve-se ao fato de as fibras de reforço possuírem elementos de maior número atômico, como é o caso de silício, alumínio e cálcio, que facilitam sua diferenciação quando estão próximos aos elementos da resina, na qual predominam principalmente o carbono e o oxigênio.

Figura 24 – Percentual de vazios observados por μ CT para o compósito FVE

Obs. Cada imagem foi obtida a cada 150 μ m.
 Fonte: elaboração própria.

Figura 25 – Percentual de vazios observados por μ CT para o compósito FVEM

Obs. Cada imagem foi obtida a cada 150 μ m.
 Fonte: elaboração própria.

A Figura 25 apresenta as seções do compósito FVEM, e nela pode ser observado que a fração de defeitos é reduzida após a incorporação de MFC. A forma dos defeitos nas Figuras Figura 24 e Figura 25 é de tipo irregular, o que sugere um mau preenchimento das cavidades interlaminares durante a infusão de resina líquida. Por outro lado, as frações de reforço nessas duas condições mantiveram-se próximas em teores volumétricos de fibra, na ordem de 55%.

Figura 26 – Percentual de vazios observados por μ CT para o compósito FVET

Obs. Cada imagem foi obtida a cada 150 μ m.
 Fonte: elaboração própria.

Na Figura 26 é apresentado o sistema FCET e é claramente observada a redução da porosidade no interior do laminado após a incorporação de TOCNs. O tamanho dos defeitos nessa condição aparece também em menor tamanho e com uma tendência a possuir geometrias mais regulares e similares às observadas nas seções da Figura 23. Nesse sentido a incorporação da NFC interfacial, principalmente do tipo TOCNs, nos laminados compósitos foi favorável, uma vez que melhorou o transporte de resina assim como a impregnação das fibras nas regiões interlaminares.

A Tabela 11 apresenta o percentual de cada fase com o respectivo desvio-padrão (DP) para os compósitos FVE, FVEM e FVET obtidos a partir das seções apresentadas nas Figuras Figura 24 a 26. Da mesma maneira que para os compósitos hierárquicos baseados em carbono, os valores da NFC incorporada nos compósitos FVEM e FVET não são apresentados devido à limitação da técnica para a sua determinação.

Tabela 11 – Percentual de fases obtido por μ CT a partir das seções das condições FVE, FVEM e FVET

	FVE			FVEM			FVET		
Seção	%Vd	%Vf	%Vm	%Vd	%Vf	%Vm	%Vd	%Vf	%Vm
1	14,5	54,2	31,3	8,3	56,1	35,6	3,3	55,9	40,8
2	13,3	56,3	30,4	6,1	56,7	37,2	4,3	53,6	42,1
3	7,8	53,6	38,6	6,7	53,5	39,9	2,7	53,9	43,4
4	9,4	56,3	34,3	9,2	52,5	38,3	6,5	51,1	42,4
5	13,4	55,1	31,5	4,7	58,0	37,3	2,5	54,8	42,7
Média	11,7	55,1	33,2	7,0	55,4	31,7	3,9	53,9	42,3
DP	2,9	1,2	3,3	1,8	2,3	1,6	1,6	1,8	1,0

Fonte: Elaboração própria.

Esclarece-se ao leitor que os resultados apresentados nas Tabelas Tabela 10 e 11 foram produzidos a partir das seções representativas de cada material (Figuras Figura 21 a Figura 26), as quais correspondem a uma única amostra sólida, similar àquela apresentada na Figura 20. Deste modo, as cinco imagens da Figura Figura 21 compõem cinco seções internas do volume do sólido FCE. Nesse sentido, foi obtido um único valor de percentual volumétrico de defeitos para cada amostra, ou seja,

foram compiladas todas as seções presentes ao longo do volume total. A Tabela 12 apresenta os valores de percentual volumétrico de fases total, obtidos a partir do software CtAn para cada amostra analisada.

Tabela 12 – Teor de fases volumétrico calculado para cada amostra de estudo

Amostra	%Vd	%Vf	%Vm
FCE	13,8	43,6	39,6
FCEM	6,6	49,1	44,3
FCET	3,3	47,2	49,5
FVE	12,9	55,8	31,3
FVEM	7,8	54,7	37,5
FVET	1,9	51,3	46,8

Fonte: Elaboração própria.

Com base nos valores obtidos de percentual volumétrico de fases nos laminados compósitos utilizando a técnica de microtomografia, foram calculados os percentuais em massa de fibra (%Mf) e de matriz (%Mm), para determinar o valor de densidade do material. Neste caso, assume-se o percentual mássico de vazios como desprezível devido à baixa densidade do ar em comparação aos outros elementos constitutivos do compósito.* A Tabela 13 apresenta as densidades obtidas por μ CT para as amostras de estudo.

Tabela 13 – Percentual mássico de fases e densidade obtida desde μ CT

Amostra	%Mf	%Mm	Densidade (g/cm³)
FCE	55,2	44,9	1,2
FCEM	60,2	39,5	1,3
FCET	58,7	41,3	1,4
FVE	74,5	25,5	1,7
FVEM	73,6	26,4	1,7
FVET	70,9	29,1	1,8

Fonte: Elaboração própria.

A relação de densidades e vazios calculados a partir dos métodos de μ CT e Arquimedes mantiveram valores próximos, o que indica que os dois métodos podem ser apropriados para a determinação de tais propriedades, sendo a microtomografia mais completa devido aos resultados em termos de relação fibra-matriz que oferece.

* Para mais informação sobre o processo de cálculo, remete-se o leitor ao capítulo 2.

No entanto, devido ao tempo empregado pelas análises de μ CT, que representa um alto custo para o usuário, o método de imersão continua apresentando uma maior vantagem. Para efeitos desta pesquisa, serão utilizados somente os valores de densidade obtidos pelo método de imersão, por terem sido calculados para um maior número de amostras.

Finalmente, sugere-se também ao leitor deste documento como opção o uso de picnometria eletrônica como alternativa rápida e precisa na medição de densidade e percentual de fases no material compósito.

5.2 Propriedades mecânicas e específicas dos sistemas compósitos

As propriedades mecânicas dos quatro sistemas hierárquicos denominados (FCEM, FVEM, FCET e FVET), com suas respectivas condições controle, foram determinadas a partir de três ensaios mecânicos amplamente utilizados no campo dos materiais compósitos de matriz polimérica denominados ensaio de resistência à tração (RAT), ensaio de resistência à flexão (RAF) em três pontos e ensaio de resistência interlaminar, conhecido em inglês como *Short Beam Strength* (SBS). Os módulos elásticos a partir do ensaio de tração (MOT) e de flexão (MOF) serão também apresentados graficamente.

5.2.1 Propriedades mecânicas

Para a obtenção dos resultados, um total de cinco amostras por condição foi testado em cada um dos ensaios propostos. Ambas as curvas apresentadas para as condições controle e a tratada com NFC foram ajustadas linearmente em diferentes pontos selecionados no eixo da deformação. Os valores de resistência e módulo elástico médios, a partir de cada ensaio, foram representados no gráfico com as barras correspondentes ao desvio padrão (DP). Os valores do módulo elástico obtido em tração e em flexão serão apresentados em gráficos de barras com o respectivo DP. O último dado representado nas curvas de tração e flexão corresponde à resistência mecânica máxima atingida durante o teste por condição, ou seja, a tensão residual do

material (se existente) foi descartada para efeitos desta discussão. As áreas matemáticas debaixo de cada curva, representando a tenacidade à fratura de material, foram calculadas utilizando o software comercial *Originlab* de Northampton, MA (Estados Unidos).

Devido ao número de sistemas estudados, a apresentação dos resultados das propriedades mecânicas será dividida em três partes, sendo a primeira relacionada à RAT, a segunda, à RAF e a última, aos dados obtidos a partir de SBS. Dessa maneira, serão colocados juntos os resultados dos quatro sistemas em cada parte e será somente acrescentada uma discussão no final.

5.2.1.1 Resistência à tração dos sistemas hierárquicos FCEM, FVEM, FCET e FVET

A Figura 27 apresenta as curvas tensão-deformação para as condições FCEM, FVEM, FCET e FVET, respectivamente, representadas junto com a condição base ou referência.

Figura 27 – Curvas de RAT dos laminados hierárquicos (a) FCEM; (b) FVEM; (c) FCET e (d) FVET, com suas respectivas condições controle

(c)

(d)

Fonte: elaboração própria.

As condições tratadas com nanocelulose apresentaram incrementos em RAT de 26% para FCEM, de 7% para FVEM, de 6% para FCET e de 10% para o sistema FVET quando comparadas com as condições base. A tenacidade à fratura em tração de cada curva também foi calculada e valores de 63% para FCEM, 8% para FVEM, 8% para FCET e 13% para FVET foram obtidos, havendo melhoria nas condições tratadas com NFC.

A Figura 28 relaciona os módulos elásticos obtidos em tração a partir dos gráficos para as condições FCEM, FVEM, FCET e FVET respectivamente.

Figura 28 – Módulos elásticos em tração dos laminados hierárquicos (a) FCEM; (b) FVEM; (c) FCET e (d) FVET, com suas respectivas condições controle

(a)

(b)

(c)

(d)

Fonte: elaboração própria.

De maneira similar aos resultados de RAT, a rigidez em tração dos sistemas compósitos apresentou um incremento de 28% para FCEM, 7% para FVEM, 10% para FCET e 14% para FVET, condições tratadas com nanocelulose e comparadas com o sistema controle.

Os incrementos em resistência e módulo em tração obtidos explicam que a função da interfase-NFC não é somente a de enrijecer o material hierárquico transmitindo efetivamente o carregamento desde o polímero até a fase reforçante, mas também na redistribuição da carga mais amplamente ao longo de toda a estrutura principal de reforço, retardando assim o processo de fratura. Os incrementos em módulo elástico para todas as condições podem estar associados com modificações da estrutura atômica na região interfacial devido à incorporação das nanofibras [14–16]. Portanto, esses incrementos são atingidos como consequência das interações químicas e físicas presentes entre a NFC e a fibra principal (sustentadas nos próximos capítulos deste documento), e de sua grande influência na fase matricial em regiões próximas à vizinhança interfacial [17].

É de importância mencionar também que, devido aos incrementos em tenacidade à fratura obtidos em todas as condições, infere-se que além dos mecanismos de reforço nos níveis micro e nanométricos gerados pela NFC nos compósitos base a nanoestrutura causa mecanismos de micro e nanotenacificação. Com apoio nos resultados obtidos infere-se que o sistema FCEM foi aquele que apresentou maior eficiência no suporte de carga trativa e no qual a função das nanofibras exerceram uma maior visibilidade. Caso contrário foi observado nos sistemas FVEM, FCET e FVET, nos quais a ação tricomponente não resultou ser altamente satisfatória sob esse modo de ensaio, indicando que a forma, o tamanho e a rugosidade dos materiais, a compatibilidade e química superficial das fases, dentre outros, são fatores decisivos na resposta mecânica dos sistemas.

5.2.1.2 Resistência à flexão dos sistemas hierárquicos FCEM, FVEM, FCET e FVET

As curvas de tensão-deformação a partir do ensaio de flexão três pontos para os sistemas compósitos hierárquicos FCEM, FVEM, FCET e FVET, respectivamente, são apresentadas na Figura 29.

Figura 29 – Curvas de RAF dos laminados hierárquicos (a) FCEM; (b) FVEM; (c) FCET e (d) FVET, representados com suas respectivas condições controle

Fonte: elaboração própria.

A partir do ensaio de flexão foram obtidos incrementos em RAF de 49% para FCEM, 38% para FVEM, 62% para FCET e 54% para os sistemas FVET em comparação com cada condição controle.

Com base nas curvas da Figura 29 obtiveram-se os valores de tenacidade à fratura de cada um dos sistemas. Os valores calculados dessa propriedade após a incorporação de nanocelulose no compósito resultaram num aumento de 74% para FCEM, 14% para FVEM, 37% para FCET e 98% para FVET.

Em adição, os sistemas hierárquicos apresentaram incrementos em termos de rigidez em flexão se comparados com os sistemas não tratados. Aumentos de 20% para FCEM, 5% para FVEM, 26% para FCET e 14% para o sistema FVET foram obtidos e são apresentados na Figura 30.

Figura 30 – Módulos elásticos em flexão dos laminados hierárquicos (a) FCEM; (b) FVEM; (c) FCET e (d) FVET, representados com suas respectivas condições controle

Fonte: elaboração própria.

Como observado na Figura 30, os incrementos em RAF para as condições hierárquicas FCEM e FVEM atingiram quase o dobro do valor em relação aos valores obtidos em resistência à tração. Em adição, os sistemas tratados com celulose oxidada resultaram em aumentos de 10 e 5 vezes em relação aos valores obtidos como RAT para os sistemas FCET e FVET, respectivamente.

Uma possível explicação pode ser o fato de que os mecanismos de falha em flexão dos PMCs estão associados majoritariamente a uma grande quantidade de tensões compressivas. Sob essa condição, a função exercida pela matriz é a de suportar as fibras fortalecedoras contra a falha por microflambagem no volume comprimido do corpo de prova [18]. Nesse sentido a subestrutura hierárquica de NFC aparentemente tem um papel de maior importância, apresentando uma maior

contribuição no modo compressivo. Já para os sistemas FCET e FVET, o tratamento químico da celulose resultou em uma estrutura mais homogênea, com tamanhos menores de fibra e altas relações de aspecto. Essa condição contribuiu para a diminuição de defeitos na região interlaminar (ver capítulo 3), o que levou a uma interfase consolidada capaz de transferir e distribuir eficientemente o carregamento entre as fases principais em modo flexão.

Incrementos em rigidez para os sistemas hierárquicos em relação a sua condição controle foram também atingidos satisfatoriamente, exceto para a condição FVEM, que apresentou um aumento mínimo e próximo a 5%. Desse modo pode-se dizer que, em níveis relativamente baixos de deformação (menores que 1%), o módulo em flexão desse sistema hierárquico dependeu principalmente da matriz e da fibra principal de reforço. Portanto, unicamente após a aplicação de altos níveis de carga, a ação dos micro e nanoconstituintes conseguiu restringir a movimentação interfacial, controlando preferencialmente as propriedades últimas em flexão desse tipo de arranjo compósito.

A tenacidade à última carga calculada a partir das curvas de flexão da Figura 29a representou valores interessantes de aumento para todas as condições tratadas em relação às condições base. Desse modo, a evidência sugere que o revestimento da superfície da fibra de carbono com NFC antes do processo de manufatura RIFT resulta em mecanismos simultâneos de tenacificação e reforço, observados quando o laminado é submetido a carregamentos mecânicos em modos trativos e compressivos [19]. Apenas o compósito FVEM apresentou um valor baixo de incremento (14%) em comparação com os outros sistemas, o que implica que, embora seja positiva a incorporação de MFC sobre as fibras de vidro na tenacificação do compósito, notavelmente as estruturas carboxiladas e de menor tamanho [20] apresentam melhores interações com a matriz na região interfacial, restringindo seu nível de escoamento mais eficientemente.

5.2.1.3 Resistência Interlaminar dos sistemas hierárquicos FCEM, FVEM, FCET e FVET

Os gráficos da Figura 31 apresentam os valores de resistência interlaminar máxima obtidos para os sistemas compósitos hierárquicos FCEM, FVEM, FCET e FVET, respectivamente. De maneira similar ao comportamento observado nos ensaios de tração e flexão, a fase hierárquica dentro dos compósitos resultou em um aumento das propriedades interlaminares, apresentando incrementos de 77% para FCEM, 27% para FVEM, 40% para FCET e 42% para o sistema FVET. Esses resultados são coerentes com os comportamentos atingidos anteriormente sob os modos de tração e flexão dos sistemas propostos.

Estudos realizados previamente em relação à resistência interlaminar em compósitos [21, 22] sugerem que as nanoestruturas de celulose orientadas na direção da espessura do laminado (por fora do plano) podem ser o principal fator responsável pelo suporte de carga transversal. No entanto, em razão de a deposição da NFC sobre as fibras ser do tipo autoensamblagem, a orientação por fora do plano seria um aspecto difícil de se obter a partir dessa metodologia. Nesse sentido, a quantidade mínima de nanofibras orientadas observada pelas técnicas microscópicas poderia ser decorrente do arrancamento delas por efeito do fluxo de resina no processo RIFT, e de sua subsequente disposição em outras regiões do compósito.

Figura 31 – Resistência SBS máxima dos sistemas compósitos hierárquicos (a) FCEM; (b) FVEM; (c) FCET e (d) FVET, representada com suas respectivas condições controle

Fonte: elaboração própria.

Os resultados obtidos a partir do ensaio de flexão, particularmente aqueles obtidos por SBS, indicam que a incorporação de nanofibrilas de celulose poderia favorecer também as propriedades de impacto dos PMCs, devido à habilidade apresentada pela estrutura hierárquica de resistir ao dano por delaminação, sendo esse um parâmetro obtido a partir do ensaio de resistência interlaminar dos compósitos [23].

Por outro lado, o freamento de delaminação é esperado como resultado de mecanismos de tenacificação tais como arrancamento e ponteamto de fibras, e o *interleaving* [24]; nisso a nanoestrutura pode atuar como fase intermediária, contribuindo significativamente para o desempenho mecânico do sistema tricomponente.

Alguns estudos feitos previamente utilizando compósitos hierárquicos têm demonstrado incrementos em resistência interlaminar entre 8 e 30% [25], o que expressa que o tipo de modificação proposto pela presente pesquisa pode ser considerado promissor para o campo dos plásticos reforçados com fibras contínuas de carbono e vidro [26].

Os gráficos polares das Figuras Figura 32 e Figura 33 apresentam respectivamente as principais propriedades mecânicas dos sistemas compósitos estudados em uma escala percentual, sendo 100% o valor máximo atingido para a propriedade estudada. A escala percentual foi escolhida pelo fato de os valores de cada propriedade mecânica serem diferentes em magnitude; assim puderam ser normalizados para fins comparativos e ilustrativos.

Figura 32 – Gráfico polar com as principais propriedades mecânicas dos sistemas compósitos reforçados com fibra de carbono

Fonte: elaboração própria.

A partir dos gráficos pode-se observar que o centroide de cada triângulo representa a propriedade mais dominante de cada sistema, assim como seu deslocamento, desde a origem no sistema controle até os sistemas hierárquicos. Supõe-se que o centro do círculo representa uma condição ideal na qual são atingidos os máximos valores em cada propriedade mecânica (condição FVET Figura Figura 33). Também as áreas de cada região foram calculadas para determinar o incremento

percentual em propriedades gerais do compósito e assim estabelecer o nível de efetividade dos sistemas hierárquicos em relação a cada condição controle.

Assim, da Figura 32 pode-se observar que a incorporação de MFC resultou em um aumento de 50.4%, enquanto a incorporação de TOCNs incrementou em 42.9% o desempenho mecânico geral do material compósito reforçado com fibras de carbono. Em adição, a estrutura MFC favoreceu as propriedades de RAT e SBS, enquanto a estrutura oxidada favoreceu principalmente as propriedades de flexão do sistema compósito.

Figura 33 – Gráfico polar com as principais propriedades mecânicas dos sistemas compósitos reforçados com fibra de vidro

Fonte: elaboração própria.

As áreas triangulares da Figura 33 relacionadas com os sistemas reforçados com fibra de vidro também foram calculadas, resultando em aumentos de 28.9% e 39.3% nas propriedades gerais dos compósitos tratados com MFC e TOCNs, respectivamente, em comparação com a condição controle FVE.

Esse grupo de materiais apresentou uma resposta contundente após o tratamento com TOCNs, resultando em aumentos maiores nas três propriedades

expostas. Finalmente, o sistema FVEM apresentou altas propriedades em cada modo testado, sendo a resistência à tração a propriedade mais notável desse tipo de compósito hierárquico.

Estas informações foram representadas por meio de gráficos e calculadas utilizando o software comercial *OriginLab*.

5.2.2 Propriedades específicas

Entre as principais propriedades que tornam dos PMCs versáteis estão as denominadas propriedades específicas, dadas as excelentes relações resistência/peso que essas estruturas oferecem. Neste item serão apresentados na forma de tabelas as resistências mecânicas ($\sigma_{t,f}$) e os módulos elásticos e ($E_{t,f}$) específicos em modos de tração e flexão, respectivamente. Também serão utilizados diagramas polares para apresentar a assimetria em propriedades específicas obtidas pelos sistemas compósitos.

Para facilitar o entendimento do leitor os termos serão simplificados da seguinte forma: resistência à tração específica ($\sigma_{trac.Esp}$), resistência à flexão específica ($\sigma_{flex.Esp}$), módulo elástico em tração específico ($E_{trac.Esp}$) e módulo elástico em flexão específico ($E_{flex.Esp}$). As propriedades específicas foram calculadas conforme as diretrizes estabelecidas no capítulo 2.

A Tabelas Tabela 14 e Tabela 15 apresentam respectivamente os valores de propriedades específicas em tração e flexão dos sistemas compósitos FCE, FVE, FCEM, FVEM, FCET e FVET.

Tabela 14 – Propriedades específicas em tração dos sistemas compósitos hierárquicos e de controle

Sistema	σ_t (MPa)	$\pm DP$	E_t (GPa)	$\pm DP$	ρ (g/cm ³)	$\pm DP$	$\sigma_{trac.Esp}$ (10 ³ .m ² s ⁻²)	$\pm DP$	$E_{trac.Esp}$ (10 ⁶ .m ² s ⁻²)	$\pm DP$
FCE	270,6	14	27,6	1,8	1,19	0,01	227,4	13,7	23,2	1,7
FCEM	342,2	12	35,2	1,2	1,34	0,01	255,4	10,9	26,3	1,1
FCET	287,6	5	29,6	1,8	1,37	0,01	209,9	5,2	21,6	1,5
FVE	230,6	8	13,4	0,4	1,57	0,01	146,9	6,0	8,5	0,3
FVEM	247,6	6	14,8	0,5	1,75	0,03	141,5	5,9	8,5	0,4
FVET	252,7	6	15,3	1,0	1,74	0,01	145,2	4,3	8,8	0,6

Fonte: elaboração própria.

Tabela 15 – Propriedades específicas em tração dos sistemas compósitos hierárquicos e de controle

Sistema	σ_f (MPa)	$\pm DP$	E_f (GPa)	$\pm DP$	ρ (g/cm ³)	$\pm DP$	$\sigma_{flex.Esp}$ (10 ³ .m ² s ⁻²)	$\pm DP$	$E_{flex.Esp}$ (10 ⁶ .m ² s ⁻²)	$\pm DP$
FCE	178,8	17	25,1	1,3	1,19	0,01	150,3	15,6	21,1	1,3
FCEM	267,2	17	30,2	2,0	1,34	0,01	199,4	14,2	22,5	1,7
FCET	289,7	8	31,6	1,4	1,37	0,01	211,5	7,4	23,1	1,2
FVE	183,3	8	12,5	0,6	1,57	0,01	116,8	5,8	8,0	0,5
FVEM	252,8	9	13,1	0,3	1,75	0,03	144,5	7,6	7,5	0,3
FVET	282,4	3	14,3	1,2	1,74	0,01	162,3	2,7	8,2	0,7

Fonte: elaboração própria.

Pode-se observar da Tabela Tabela 14 que, em tração, os sistemas compósitos mais efetivos em relação ao desempenho mecânico e baixo peso oferecido são FCEM e FVET. Por outro lado, na Tabela Tabela 15 os sistemas FCET e FVET apresentam em flexão as melhores propriedades específicas em comparação aos outros sistemas compósitos.

Figura 34 – Gráfico polar apresentando as principais propriedades mecânicas específicas dos sistemas compósitos reforçados com fibra de carbono

Fonte: elaboração própria.

De maneira análoga ao item 4.1, foram obtidos gráficos polares apresentando as propriedades específicas dos sistemas reforçados com fibras de carbono (Figura 34) e daqueles reforçados com fibras de vidro (Figura 35). A Figura 34 mostra que o

sistema reforçado com MFC aumentou principalmente as propriedades mecânicas específicas em tração, enquanto o sistema FCET aparentemente melhorou o desempenho mecânico específico em flexão, considerando o centroide de cada região. As áreas dos polígonos foram calculadas, resultando em valores de 28,7% e 6,7% de incremento total nas propriedades específicas após incorporar MFC e TOCNs como subestruturas no sistema compósito reforçado com fibra de carbono.

Figura 35 – Gráfico polar com as principais propriedades mecânicas específicas dos sistemas compósitos reforçados com fibra de vidro

Fonte: elaboração própria.

Por sua vez, as propriedades específicas para os sistemas reforçados com fibra de vidro apresentaram incrementos principalmente em tração para os sistemas hierarquizados com microfibrilas de celulose. Em adição, a incorporação de celulose oxidada resultou ser altamente favorável para incrementar as propriedades específicas dos compósitos reforçados com fibra de vidro nos modos de tração e flexão.

Finalmente, a partir do cálculo das áreas, o sistema FVEM apresentou um tímido incremento próximo a 8%, enquanto o sistema FVET melhorou 16,5% na totalidade das propriedades específicas obtidas em relação ao material compósito não modificado.

5.3 Análise químico-estrutural das fases utilizando espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Neste item serão apresentados os resultados após a caracterização química estrutural das fases isoladas FC, FV, MFC, TOCNs e EPX que compõem os sistemas hierárquicos FCEM, FVEM, FCET e FVET, utilizando espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O objetivo principal da aplicação dessa técnica é conhecer informações em relação a grupos funcionais de cada uma das fases, estabelecendo assim a natureza química de cada elemento.

Assim, poder-se-ia ter um panorama dos materiais hierárquicos propostos, a partir de uma perspectiva química que permita esclarecer o sucesso das nanoestruturas como agentes interfaciais de reforço nos compósitos FCE e FVE.

5.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Na apresentação dos resultados desta técnica serão agrupados os materiais por classes da seguinte maneira: (1) as fibras principais de reforço, (2) as nanoestruturas de celulose e (3) a resina EPX.

5.3.1.1 Espectros FTIR das fibras de carbono e vidro

A química das fibras principais de reforço, de natureza crua, foi estudada utilizando-se FTIR de refletância total atenuada (ATR). Dessa maneira, conseguiu-se corroborar que as fibras obtidas não receberam nenhum tipo de tratamento químico com agentes como amônios, aminosilanos ou epóxis para melhorar a compatibilidade com a resina.

A Figura 36 mostra o espectro ATR-FTIR da fibra de vidro (preta), no qual duas regiões notavelmente apresentam bandas características. A primeira está localizada em regiões com números de onda próximos a 3350 cm^{-1} , representando estiramentos

de grupos Si-OH, assim como vibrações de moléculas OH⁻ na estrutura do vidro [27]. A segunda banda com maior intensidade, localizada entre 900 e 1100 cm⁻¹, representa as bandas características de estiramento de grupos Si-OH e Si-O-Si na fibra de vidro [28]. Algumas bandas entre 1100 e 500 cm⁻¹ podem representar também grupos do tipo Si-O-Al e SiO₄ presentes na estrutura do vidro [29, 30]. Geralmente, quando as fibras de vidro são submetidas a tratamentos de silanização, é observada uma banda característica de estiramento dos grupos carbonilo C=O, aparecendo a um número de onda aproximado de 1200 cm⁻¹ [28]. Portanto, em razão de o espectro das fibras não apresentar essa banda, pode-se corroborar que a fibra de vidro desta análise corresponde a uma fibra não tratada.

Figura 36 – Espectros ATR-FTIR das fibras principais de reforço FC e FV

Fonte: elaboração própria.

A Figura 36 apresenta também o espectro obtido na fibra de carbono (vermelho), no qual não é observada nenhuma banda característica associada a grupos funcionais resultantes do revestimento aplicado às fibras de carbono. No espectro, é observado unicamente uma banda instrumental na região entre 1950 e 2100 cm⁻¹, representando o sinal de carbono do prisma de diamante do detector ATR do equipamento. Nesse sentido, a evidência sugere que as fibras de carbono do experimento não foram revestidas quimicamente.

5.3.1.2 Espectros FTIR das nanoestruturas MFC e TOCNs

Os espectros das nanoestruturas MFC e TOCNs observados na Figura 37 são similares e a partir deles foram obtidas as seguintes informações em relação a sua natureza química: as bandas de absorção relacionadas com os grupos químicos das subestruturas baseadas em celulose apresentam uma banda espectral larga em 3340 cm^{-1} associada às vibrações de estiramento das hidroxilas presentes na celulose e na água [31, 32].

Figura 37 – Espectros ATR-FTIR das subestruturas de celulose MFC e TOCNs

Fonte: elaboração própria.

A banda característica em 2920 cm^{-1} está relacionada com a vibração do grupo C-H presente na celulose [33]. Por outro lado, a presença de vibrações de estiramento dos tipos C-O e OH correspondentes aos grupos polissacarídeos na celulose é claramente observada com um pico intenso em 1030 cm^{-1} [34]. O pico observado em 896 cm^{-1} corresponde às ligações do tipo b-glicosídicas entre as estruturas de monossacarídeos [35]. Finalmente, a grande diferença entre os dois espectros está representada notavelmente na região próxima a 1610 cm^{-1} , onde claramente está indicada a presença de grupos carboxilados na estrutura TOCNs [36, 37], produto do

processo de oxidação, inexistentes por conseguinte na celulose microfibrilada.

5.3.1.3 Espectro FTIR da resina EPX

A resina epóxi do tipo DGEBA, utilizada como matriz polimérica, foi caracterizada quimicamente por FTIR conforme observado na Figura 38. O espectro apresenta uma banda larga característica do estiramento vibracional O-H na região próxima a 3420 cm^{-1} . As bandas observadas com maior intensidade entre 2965 e 2928 correspondem a grupos C-H provenientes do CH_2 e do CH aromático e alifático [38, 39].

Figura 38 – Espectros ATR-FTIR da resina epóxi DGEBA

Fonte: elaboração própria.

A banda de estiramento em 1608 cm^{-1} estabelece a presença de anéis aromáticos do tipo C=C na resina polimérica [39], enquanto a seguinte em 1509 cm^{-1} representa o grupo aromático C-C [38]. O pico intenso em 1182 cm^{-1} está relacionado com os grupos C-C-O-C e a banda apresentada em 1036 cm^{-1} está associada aos estiramentos dos grupos éter da resina [38, 39]. Finalmente, a banda em 915 cm^{-1} está associada aos grupos epóxi, enquanto a banda em 831 relaciona-se aos grupos oxiranos presentes no polímero [38].

Relacionando os resultados obtidos via FTIR pode-se inferir que as nanoestruturas MFC ricas em grupos OH- e as do tipo TOCNs ricas em grupos OH- e COO- apresentaram uma alta predisposição para a formação de interações de

hidrogênio com as fibras de vidro, por estas possuírem grupos OH- na estrutura. Essa propriedade indica que a adesão dos sistemas FV-MFC e FV-TOCNs foi principalmente devida a interações do tipo Van der Waals, que incrementaram as ligações de tipo secundário, aumentando a área superficial da fibra de vidro e sua textura superficial. Por outro lado, apesar de a fibra de carbono possuir uma superfície química inerte, alguns grupos como OH- e $>C=O$ são gerados devido ao oxigênio presente na atmosfera [40], incrementando a possibilidade de ligações secundárias com as nanofibras de celulose.

5.4 Caracterização térmica dos sistemas compósitos FCE, FCEM, FCET, FVE, FVEM E FVET

A caracterização térmica foi desenvolvida em duas etapas: a primeira foi realizada nas fases isoladas por meio de termogravimetria (TG) para determinar as temperaturas importantes nas quais acontece a decomposição dos elementos constitutivos principais. A segunda etapa foi realizada aos sistemas compósitos antes e depois de incorporar a subestrutura hierárquica, utilizando a técnica de análise dinâmico-mecânica (DMA) para determinar mudanças nas temperaturas de transição vítrea T_g e obter demais considerações sobre a resposta viscoelástica dos materiais bicomponente e tricomponente.

5.4.1 Análise termogravimétrica TG

A Figura 39 apresenta os resultados de termogravimetria das fases isoladas de MFC, TOCNs, FC, FV e EPX, respectivamente.

Figura 39 – Curvas de decomposição térmica obtidas por TG para as fases isoladas

Fonte: elaboração própria.

As curvas TG, principalmente, apresentam vários eventos térmicos, nos quais é possível observar as perdas de massa relevantes do material em função da temperatura. As perdas de massa por umidade retida no material de análise regularmente são observadas a temperaturas entre 50 e 120°C [41]. Outras perdas como compósitos de baixa massa molar, perdas por oxidação e perdas principais de elementos constitutivos por decomposição das fases dos materiais compósitos podem ser observadas utilizando esse método térmico [42, 43].

As perdas por umidade retida na estrutura foram majoritariamente observadas nas fases isoladas MFC e TOCNs, devido a sua natureza hidrofílica associada aos grupos hidroxilados (OH^-) e carboxilados (COO^-), respectivamente, os quais favorecem a criação de pontes de hidrogênio com a umidade do ambiente [44, 45].

Por sua vez, as fibras cruas de reforço principal foram secadas e depois colocadas em recipientes herméticos para isolá-las do ambiente, fato que evitou que absorvessem algum tipo de umidade. No entanto, medições prévias foram determinadas para calcular a quantidade de umidade retida pelas fibras principais do experimento, obtendo-se valores de absorção de umidade inferiores a 0,01%.

A partir da Figura 39, pode-se observar também uma mínima oxidação das fibras de carbono, em torno de 0,4% em massa entre 200 e 400°C, apesar de ter sido utilizada atmosfera de nitrogênio, sendo este tipo de perda usual nesse tipo de fibras [46].

A partir da curva de decomposição térmica da resina EPX, pode ser observada uma perda inicial de 0,55% de umidade a 120°C, e uma subsequente perda de 11.45% em componentes voláteis associados aos solventes retidos no polímero até 300°C. A decomposição principal do polímero obtida a uma temperatura de 420°C corresponde à clivagem heterolítica das unidades de bisfenol A e produtos de cisão das unidades laterais como éter glicidil para produzir assim diferentes produtos como $C_6H_5-O-C_3H_3$, CO e CO_2 [47, 48].

A Figura 39 mostra também a curva de decomposição térmica da MFC, a qual apresenta uma quantidade máxima de água retida na estrutura da ordem de 6% no intervalo entre 30 e 120°C. A MFC apresentou uma rápida decomposição entre 300 e 400°C, fato que está relacionado com o processo típico de pirólise da celulose envolvendo a formação de compostos químicos como levoglucosano, óxido de carbono e cinzas [49]. A uma temperatura de 500°C, a MFC atingiu uma decomposição de 87%.

A estrutura TOCNs também apresenta uma perda residual de água de aproximadamente 8%, similar à observada pela MFC. Acima de 250°C começa o processo de decomposição térmica principal da celulose oxidada, sendo essa temperatura inferior àquela apresentada pela MFC. Essa redução deve-se principalmente à formação de grupos carboxilados de sódio a partir das hidroxilas.

A partir da análise térmica infere-se que as nanoestruturas de celulose são claramente suscetíveis à retenção de umidade, o que pode prejudicar o desempenho mecânico futuro das estruturas hierárquicas. Desse modo, uma interfase úmida seria responsável por alterar as propriedades da resina na região interfacial, detendo o seu processo de polimerização, diminuindo a adesão do sistema fibra-matriz e criando vazios nessa importante região, resultando em detrimientos mecânicos do compósito hierárquico. Para minimizar essa condição, todos os materiais de ensaio foram cuidadosamente secos e armazenados em sacos e recipientes plásticos, evitando uma alta exposição às condições atmosféricas antes do processo de manufatura RIFT.

A partir da Figura 39 se observa também que as fases isoladas são termicamente estáveis a temperaturas inferiores a 130°C, o que significa que os compósitos devem preferivelmente ser submetidos a condições de serviço abaixo da

temperatura mencionada, para garantir a integridade dos elementos constitutivos de cada fase que os compõe.

5.4.2 *Análise dinâmico-mecânica (DMA)*

A apresentação dos resultados deste item seguirá a sequência de aplicação do tratamento térmico de pós-cura, quando houve: (1) sistema hierárquico FVEM, (2) sistema hierárquico FCEM, (3) sistemas hierárquicos FCET e FVET, respectivamente. Cada sistema hierárquico terá seu sistema de controle comparativo e serão apresentadas as curvas de módulo de armazenamento (E') e tangente de delta ($\tan\delta$) dos laminados compósitos. Após a apresentação das curvas será realizada a discussão de cada sistema.

5.4.2.1 Sistema hierárquico FVEM

A Figura 40a apresenta as curvas de módulo de armazenamento E' para os compósitos FVE e FVEM, nas quais é observado que a maior magnitude do módulo elástico é atingida na região *vítrea* de ambos os materiais, em temperaturas inferiores a $\sim 50^\circ\text{C}$. Posteriormente as curvas apresentaram uma queda característica a uma temperatura de $\sim 50^\circ\text{C}$, correspondente à transição vítrea (T_g) do material. Finalmente, o módulo elástico dos materiais decresceu na região *borrachosa* (acima de $\sim 50^\circ\text{C}$), resultando para a condição tratada em uma magnitude maior em relação à condição de controle. A Figura 40b apresenta a resposta viscoelástica dos compósitos de estudo mediante a análise das curvas $\tan\delta$. Aqui podem ser observadas claramente as T_g dos materiais de estudo e as magnitudes dos picos das condições base e tratadas com MFC.*

* Para mais informações em relação às curvas DMA, remete-se o leitor aos documentos [13,23–25].

Figura 40 – DMA dos sistemas FVE e FVEM apresentando as curvas (a) E' e (b) $\text{Tan}\delta$ para laminados sem tratamento de pós-cura

Fonte: Resultados publicados em [50].

A Figura 40a mostra um aumento do E' na região borrachosa do material devido à incorporação da MFC na interfase do material compósito. A região borrachosa da curva, que está relacionada com a densidade de entrecruzamento do polímero [51], foi incrementada mais de duas vezes no compósito FVEM em relação ao compósito base. Nesse sentido, a ação hierárquica da MFC depositada sobre a estrutura principal de reforço é aparentemente decisiva sob cargas flutuantes a altas temperaturas, compensando a rigidez limitada do polímero na condição controle para temperaturas acima da T_g .

A Figura 40b apresenta T_g similares para os compósitos FVE e FVEM, indicando assim o domínio das fibras de vidro no controle do comportamento termomecânico desse tipo de compósitos. Esse comportamento já tinha sido também observado para baixos níveis de deformação sob o modo de flexão nos compósitos FVEM (ver capítulo 4). A incorporação de MFC diminuiu a magnitude do pico do $\text{Tan}\delta$ possivelmente em razão da leve redução na fração do polímero gerada pela subestrutura, em comparação com a condição não tratada [52].

5.4.2.2 Sistema hierárquico FCEM

A Figura 41 apresenta as curvas E' e $\text{Tan}\delta$ para os laminados base FCE, modificados com nanofibras de celulose (FCEM). Nesse caso, o valor de E' na região vítrea do material resultou ser levemente maior ao observado para os compósitos FVE e FVEM, o que é coerente com as propriedades obtidas nos ensaios mecânicos (capítulo 4). As temperaturas de transição vítrea obtidas a partir da curva de $\text{Tan}\delta$ são maiores em relação às observadas para os sistemas FVE e FVEM porque os sistemas atuais receberam um tratamento térmico de pós-cura de 90°C por 1 hora, incrementando a T_g do material em aproximadamente 25%.

Figura 41 – DMA dos sistemas FCE e FCEM apresentando as curvas (a) E' e (b) $\text{Tan}\delta$

Fonte: elaboração própria.

Similar ao comportamento do sistema hierárquico anterior, o sistema FCEM incrementou em mais de 3 vezes o módulo E' na região borrachosa do material em comparação com a condição FCE, mostrando a ação efetiva da MFC na restrição da movimentação das cadeias poliméricas da matriz próximas à vizinhança interfacial. Esse comportamento, observado na Figura 41a, está relacionado com os resultados obtidos sob carregamento quase-estático, reportados previamente no capítulo 4.

A T_g , definida como a temperatura estabelecida no centro do pico $\text{Tan}\delta$ [53, 54] teve como resultado 63,8°C para a condição FCE, apresentando um leve deslocamento à direita até um valor de 67,2°C após tratamento com MFC (Figura 41b). Esse comportamento está associado à baixa flexibilidade dos segmentos da cadeia polimérica de EPX na região interfacial gerada pelas nanofibras de celulose, enrijecendo portanto a matriz. A magnitude do pico $\text{Tan}\delta$ também oferece informações

relacionadas à habilidade de amortecimento dos compósitos [55], sendo demonstrado por alguns estudos que essa magnitude é inversamente proporcional à integração fibra/matriz [56, 57]. Portanto, a redução no pico $\tan \delta$ observada na Figura 41b, após a incorporação de MFC no arranjo FCE, está associada a um incremento na adesão interfacial do sistema.

5.4.2.3 Sistemas hierárquicos FCET e FVET

A Figura 42 apresenta as curvas E' e $\tan \delta$ para os compósitos hierárquicos FCET e FVET e suas respectivas condições controle, após receber um tratamento de pós-cura de 90°C por 1 hora, conforme os materiais apresentados no item anterior.

Na região vítrea, abaixo de 20°C os sistemas compósitos testados não apresentam variações significativas após a incorporação de TOCNs. Entretanto, na região borrachosa, acima de 80°C, o módulo de armazenamento multiplicou-se, respectivamente, por 2,9 e 1,8 nos compósitos FCE e FVE após a incorporação da nanofase. Essa resposta indica que o tratamento com TOCNs contribuiu na restrição da movimentação das cadeias poliméricas na região interfacial do compósito. Esse tipo de incrementos altos na região borrachosa já tinha sido apresentado por outros autores [58–60] em pesquisas com a utilização de matrizes poliméricas reforçadas com MFC e TOCNs. Em adição, o incremento do módulo de armazenamento na região borrachosa dessa classe de estruturas é atribuído também à formação de um sistema matricial altamente restrito pela ação das ligações de hidrogênio provenientes da celulose [61, 62].

Figura 42 – DMA dos sistemas FCET e FVET apresentando as curvas (a) E' e (b) $\tan \delta$

Fonte: elaboração própria.

As propriedades de amortecimento dos compósitos bicomponentes e hierárquicos também foram analisadas a partir das diferenças observadas nos picos do $\tan \delta$ [63, 64] (Figura 42b). A T_g do compósito FVE foi levemente deslocada à direita após a incorporação de TOCNs, com valores muito similares, entre 60,9 e 61,1 °C. No entanto, um comportamento oposto foi observado no compósito FCE, o qual apresentou uma redução de T_g de 4,9 °C após a incorporação da nanoestrutura interfacial. Esse comportamento pode ser entendido a partir de dois diferentes fatores: primeiro, a superfície lisa e plana da fibra de vidro que permitiu um revestimento mais homogêneo da TOCNs em comparação com as fibras de carbono (para mais informações, ver capítulo 7 de microscopia). Segundo, as forças Van der Waals que interagem no sistema GF-TOCNs com uma maior eficiência, o que tem como resultado uma adesão interfacial maior e reflete em um incremento no comportamento mecânico dos compósitos FVET em comparação com o sistema FCET.

Dessa maneira, foi demonstrada pela análise térmica DMA [65] em todos os casos a eficiência do nanorreforço no incremento da adesão interfacial dos compósitos, o que está claramente associado ao bom desempenho mecânico atingido pelos sistemas hierárquicos em relação aos laminados controle, observados previamente no capítulo 4.

5.5 Caracterização dos sistemas compósitos por técnicas de microscopia

Uma perspectiva fundamental da pesquisa realizada está relacionada com a observação das nanoestruturas analisando sua função principal no fenômeno de reforço e tenacificação interfacial dos materiais compósitos hierárquicos. Para entender essa dinâmica várias técnicas microscópicas foram empregadas, obtendo-se informação em relação à forma, ao tamanho e à organização das diferentes fases constitutivas dos sistemas de maneira isolada e em conjunto, assim como das superfícies de fratura dos laminados falhados.

Neste capítulo serão apresentados os resultados da pesquisa, principalmente por meio de ilustrações obtidas a partir de microscopia óptica, estereoscopia, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR) e microscopia eletrônica de transmissão por varredura (METV). Esta apresentação será dividida em duas partes, sendo a primeira referente aos sistemas reforçados com fibra de carbono e a segunda relacionada aos sistemas com reforço de fibra de vidro.

5.5.1 *Sistemas compósitos reforçados com fibra de carbono FCE, FCEM e FCET*

Nesta seção serão apresentados os materiais conforme a seguinte sequência: (1) elementos independentes FC, MFC e TOCNs, (2) fibras revestidas FC-MFC e FC-TOCNs e (3) compósitos FCE, FCEM e FCET.

5.5.1.1 Observação de elementos independentes FC, MFC e TOCNs

5.5.1.1.1 Fibras de Carbono

A Figura 43 relaciona a superfície da fibra de carbono observada a partir de três diferentes equipamentos e com distintas escalas de ampliação. A Figura 43a apresenta uma região do tecido de FC obtido por estereoscopia a 5X, na qual é observada a configuração bidirecional urdume-trama constituída por “feixes” de fibras,

sendo que, para o tipo de FC utilizado, cada feixe está conformado por 3.000 monofilamentos. O monofilamento foi também observado por MEV, conforme a Figura 43b, apresentando uma superfície irregular que indicou a possibilidade de adesão mecânica entre os sistemas matriz-reforço. Para observar com maior detalhe a superfície do monofilamento (Figura 43c), foi utilizada AFM, técnica que ofereceu informações em relação à altura do relevo da região analisada e quanto ao seu valor de rugosidade (R_a), aspectos não obtidos a partir de microscopia eletrônica.

Figura 43 – Imagens da superfície da fibra de carbono obtidas a partir das técnicas de (a) estereoscopia, (b) MEV e (c) AFM

Fonte: elaboração própria.

A fibra analisada apresentou, para uma seção de 2,0 x 2,0 μm, uma altura de 440 nm medida a partir da seção linear AB. A rugosidade da FC também foi medida, em diferentes pontos sobre a superfície da fibra, resultando num valor médio de 11,5 ± 1,9 nm.

5.5.1.1.2 Celulose microfibrilada

A celulose microfibrilada foi observada por AFM conforme a Figura 44, na qual diferentes aspectos em relação ao tamanho e à forma foram obtidos. A MFC é uma estrutura heterogênea com uma grande área superficial estruturada na forma de rede [66]. Na imagem apresentada, podem-se observar nanofibras principais em torno de 80 nm de altura ligadas a outras de menor tamanho e inferiores a 30 nm. Essa diferença em tamanho, observada a partir da seção linear AB, apresenta a estrutura hierárquica na MFC, que favorece a transferência de carga da própria nanofase, sendo as fibras de menor tamanho dissipadoras de energia das fibras principais.

Figura 44 – Micrografia a partir de AFM apresentando a celulose microfibrilada

Fonte: imagem adaptada de [67].

5.5.1.1.3 Celulose oxidada com TEMPO

Da mesma maneira que a MFC, as nanofibras oxidadas TOCNs foram observadas utilizando-se imagens de altura a partir de AFM. A diferença em tamanho e forma dessa nanoestrutura é notável quando comparada com a MFC devido ao fato de a segunda apresentar uma estrutura mais homogênea, o que resulta em tamanhos

inferiores e um aspecto reticulado mais organizado. A nanofibra foi analisada numa região linear marcada como AB onde apresentaram-se alturas máximas em torno de 7 nm, sendo esse valor inferior para a maioria das nanofibras observadas, entre 4–5 nm. Esse valor é coerente com os valores reportados na literatura [68, 69].

Figura 45 – Micrografia a partir de AFM apresentando a nanocelulose oxidada

Fonte: elaboração própria.

5.5.1.2 Observação de fibras revestidas FC-MFC e FC-TOCNs

A Figuras Figura 46a-b apresentam o resultado de combinar MFC e FC; pode ser notada uma distribuição heterogênea de nanofibras ao longo da superfície da fibra principal. De acordo com o reportado por outros autores [71], a interação entre a MFC e a FC deve-se principalmente ao efeito de ancoramento pela diferença em forma e tamanho das fases, assim como quanto à atração eletrostática via Van der Waals.

Similarmente, as Figuras Figura 46c-d mostram a partir de MEV e AFM a superfície da fibra de carbono recoberta com TOCNs; as interações claramente são devidas ao efeito mecânico, como descrito no arranjo MFC-FC, e também a forças atrativas dipolo-dipolo. Neste último caso, os grupos OH- e >C=O presentes na superfície da fibra de carbono [72] podem estabelecer interações importantes com os grupos COO- e OH- da nanoestrutura TOCNs. Outro aspecto importante a se considerar é que o tamanho das nanofibras TOCNs, inferior ao das MFC, reduz a

possibilidade de gerar microcavidades não preenchidas pela resina durante o processo RIFT, resultando em laminados compósitos com uma menor concentração de vazios. Este comportamento foi previamente corroborado por técnicas de μ CT no capítulo 3.

Figura 46 – Micrografia das fibras de carbono impregnadas com (a-b) MFC e (c-d) TOCNs, respectivamente

(a)

(b)

(c)

(d)

Fonte: elaboração própria.

A partir da Figura 46a, observam-se tamanhos de nanocelulose entre 20 e 150 nm. No entanto, algumas estruturas correspondentes a regiões macrofibrilares apresentaram tamanhos na escala submicrométrica, característica própria da estrutura irregular da MFC [66]. Por outro lado, as nanofibras de celulose oxidada (Figura 46c) mostraram tamanho inferior a 40 nm, a maioria menor que 10 nm.

Finalmente, alguns precipitados sólidos ou pontos de maior concentração de nanofibras são observados para ambos os tipos de nanoestruturas estudadas (indicados com setas pretas), o que sugere a necessidade de um maior controle das variáveis do processo na preparação da suspensão aquosa de NFC [67, 73].

5.5.1.3 Observação de compósitos FCE, FCEM e FCET

5.5.1.3.1 Compósitos FCE

Os compósitos FCE utilizados como condição referência foram analisados a partir de diferentes técnicas de microscopia. Na Figura 47 é apresentada a seção transversal de um compósito observando-se a distribuição das fases do sistema.

Figura 47 – Compósito referência FCE apresentando sua distribuição de fases por meio de (a) microscopia ótica e (b-c) MEV

Fonte: elaboração própria.

A Figura 47a mostra uma imagem de microscopia ótica a 200X da qual as seções b e c são derivadas, apresentando as direções de fibra 0° e 90° respectivamente observadas a partir de imagens MEV obtidas por elétrons retroespalhados. As seções superior e inferior da imagem 5a e adjacentes à região 0°/90° correspondem às direções de fibra 45° e -45°, que compõem o arranjo quase-isotrópico escolhido. Essa mesma sequência de empilhamento foi utilizada nos

compósitos tratados, os quais foram posteriormente observados pelas técnicas de MEV e METAR devido ao tamanho das nanoestruturas, impossíveis de serem observadas por técnicas de microscopia ótica de luz.

5.5.1.3.2 Compósitos FCEM e FCET

A Figura 48 apresenta as superfícies de fratura de um compósito hierárquico FCEM, em que a contribuição da nanoestrutura pode ser claramente inferida. A Figura 48a permite a identificação de uma grande quantidade de nanofibras MFC orientadas ortogonalmente (por fora do plano) e com comprimentos entre 0,4 e 0,8 μm , as quais podem constituir diferentes pontos de ancoramento mecânico com as demais fases do sistema (indicado com setas brancas). Em adição, essas nanofibras fornecem uma grande área superficial que favorece a interação química secundária via pontes de hidrogênio [67].

Figura 48 – Micrografias do compósito hierárquico FCEM após fratura em tração apresentando (a) nanofibras alinhadas por fora da fibra, (b) nanofibras ligando 2 fibras principais de reforço e (c) uma representação artística do compósito FCEM

Fonte (a) e (b): [67]; (c): elaboração própria.

Dessa maneira, são criadas micro e nanopontes entre as fibras principais do sistema, como observado na Figura 48b, incrementando a força necessária para gerar a falha do laminado hierárquico sob diferentes modos de carregamento, sendo notável o aumento de resistência interlaminar. Esse trabalho de distribuição de cargas no sistema hierárquico foi previamente corroborado na seção de propriedades mecânicas (capítulo 4). Finalmente, a Figura 48c apresenta, a partir de uma representação artística, a natureza do compósito tricomponente, em que a fase vermelha representa a fibra principal, a fase amarela denota a matriz polimérica e as nanofibrilas da cor rosa, a MFC.

A Figura 49a mostra uma notável adesão entre as fases FC-EPX do sistema, corroborando a contribuição da nanoestrutura TOCNs, a qual aparece revestida pela fase polimérica. Algumas dessas nanoestruturas estão indicadas com setas pretas, embora sua morfologia possa ser claramente reconhecida nas Figuras Figura 49a-b. Na Figura 49b, as nanofibras TOCNs estão ligando duas fibras principais de maneira ortogonal, de forma similar ao observado no arranjo FC-MFC, o qual traduziu-se analogamente como o aumento do desempenho mecânico desse tipo de sistema.

Figura 49 – Micrografias do compósito hierárquico FCET após fratura apresentando a função da nanoestrutura TOCNSs como fase coesiva dos elementos constitutivos e principais do compósito

Fonte: elaboração própria.

5.5.1.4 Análise interfacial de compósitos hierárquicos FCEM e FCET utilizando as técnicas METAR e METV-EDS

Diferentes micrografias de imagem de campo escuro de alto ângulo (HAADF), a partir de METAR, foram obtidas para determinar a espessura depositada de cada tipo de nanoestrutura sobre a fibra principal de carbono. A partir dessa medida, poder-se-ia estabelecer também a relação de aspecto do sistema fibra-nanofibra.

As Figuras Figura 50a e Figura 50c apresentam as seções bem definidas dos compósitos FCEM e FCET, respectivamente, produzidos via FIB (ver capítulo 2), sendo que cada região foi escolhida a partir de imagens FIB-SEM que apresentaram NFC visíveis em magnificações superiores a 40.000x produzidas por elétrons secundários. Nesse sentido, as imagens apresentadas nesta seção correspondem à mínima espessura de interfase medida para cada tipo de sistema. Isso implica que valores superiores de interfase podem ser obtidos por meio de outras técnicas, dada a condição de irregularidade em tamanho da nanoestrutura. Nas Figuras Figura 50a e Figura 50c, cada fase do compósito foi numerada de 1 até 3. Desse modo, 1 corresponde à região de platino depositado (Pt) usado na preparação da lamela, 2

indica a região rica em NFC, enquanto 3 denota a fibra principal de reforço, que nesse caso trata-se de carbono. Os principais elementos constitutivos de cada fase do compósito também foram detectados utilizando análises METV-EDS [74, 75].

Como pode ser observado a partir da Figura 50a, o recobrimento de MFC resultou numa interfase com nanofibras visíveis (denotadas com setas pretas) e alinhadas ortogonalmente na direção da fibra principal. Os valores médios apresentados pelas nanofibras obtidas foram de 20 ± 6 nm. A região interfacial foi medida obtendo-se como resultado um valor médio de 40 ± 1 nm. A relação de aspecto FC/MFC foi determinada com base no diâmetro da fibra principal de $7 \mu\text{m}$ e a interfase de MFC foi calculada, resultando num valor de 175. Esta relação estabelece quantas vezes ultrapassa o diâmetro da fibra principal o tamanho da camada de NFC depositada.

Em contraste, na Figura 50b é apresentada a interfase TOCNs que mostrou uma estrutura difusa, fechada e sem nanofibras visíveis, possivelmente associada à boa permeação atingida pela resina através da estrutura de rede nanofibrilar.

Figura 50 – (a-b) Micrografias HAADF obtidas a partir de METAR para os compósitos FCEM e FCET, respectivamente; (c-d) Análises METV-EDS das seções dos compósitos FCEM e FCET para determinação dos principais elementos da interfase

Fonte: elaboração própria.

A interfase foi medida obtendo-se um valor médio de 23 ± 3 nm de espessura, resultando num valor de aspecto FC/TOCNs de 304, o que corresponde a 1,7 vezes o valor reportado para o arranjo FC/MFC.

As Figuras 50c-d representam respetivamente as linhas de medida METV-EDS [75-77] obtidas sobre as superfícies hierárquicas FCEM e FCET (medidas na região indicada pelas imagens inseridas em cada figura). Ambos os compósitos mostraram um comportamento similar em relação às curvas do elemento platino (Pt), começando na região rica em Pt protetivo, atravessando a interfase porosa de NFC e finalizando sobre a fibra de carbono.

É importante mencionar que a interfase, com uma natureza porosa, percola a parte dos íons Pt, enquanto a outra porção é adsorvida pela superfície (este comportamento está associado com a intermitência ou irregularidade da curva Pt na região de maior energia). Desse modo, pode-se interpretar o processo de transferência de massa do elemento como a região de transição (interfase), com valores que finalizam em zero quando atingem a superfície da fibra principal. Em contraposição, os sinais de carbono e oxigênio não foram suficientemente fortes e mantiveram-se constantes ao longo da região de análise, não apresentando diferenças notáveis e permitindo a observação da região de transição. Finalmente, os tamanhos da interfase obtidos pelos espectros METV-EDS são coerentes com os obtidos previamente pela análise de imagens METAR para ambos os sistemas estudados.

5.5.2 *Sistemas compósitos reforçados com fibra de vidro FVE, FVEM e FVET*

Neste tópico serão apresentados os materiais conforme a seguinte sequência: (1) elementos independentes FV, (2) fibras revestidas FV-MFC e FV-TOCNs e (3) compósitos FVE, FVEM e FVET.

5.5.2.1 Observação de elementos independentes FV

A Figura 51 apresenta a superfície da fibra de vidro observada a partir de três diferentes equipamentos e com distintas escalas de ampliação. A Figura 51a mostra uma região do tecido de FV obtido a partir de estereoscopia a 5X, na qual é observada a configuração bidirecional das fibras; para o tipo de FV utilizado cada feixe está conformado por 1.000 monofilamentos. Um monofilamento foi também observado por MEV, conforme a Figura 51b, apresentando uma superfície plana e altamente regular, ou que reduz toda possibilidade de adesão mecânica entre os sistemas matriz-reforço, de maneira diferente conforme observado para a fibra de carbono (Figura 43).

A superfície do monofilamento (Figura 51c) foi analisada em detalhe via AFM, apresentando para uma seção de 2,0 x 2,0 μm uma altura de 130 nm medida a partir da seção linear AB. Em adição, a rugosidade da FV foi calculada em diferentes pontos sobre sua superfície, resultando num valor médio de $1,9 \pm 1,4$ nm, o que corresponde a 1/6 da rugosidade obtida pelo reforço principal de fibra de carbono.

Figura 51 – Imagens da superfície da fibra de vidro obtidas a partir das técnicas de (a) estereoscopia, (b) MEV e (c) AFM

Fonte: elaboração própria.

5.5.2.2 Observação de fibras revestidas FV-MFC e FV-TOCNs

A Figuras Figura 52a-b representam a superfície da FV impregnada com MFC, onde pode ser notada uma distribuição heterogênea de nanofibras ao longo da superfície da fibra principal. De acordo com o reportado por outros autores [78, 79], a adesão entre o sistema FV-MFC deve-se principalmente a forças de tipo Van der Waals devido aos grupos hidroxilados presentes em ambas as superfícies. Similarmente, as Figuras Figura 52c-d mostram a partir de MEV e AFM a superfície da fibra de vidro recoberta com TOCNs, onde as interações são do tipo eletrostático

como apresentado pelo sistema FV-MFC. Essa adesão é inferida devido à alta homogeneidade da superfície da fibra principal, que sugere um mínimo ancoramento por efeito mecânico.

Figura 52 – Micrografia das fibras de vidro impregnadas com (a-b) MFC e (c-d) TOCNs respectivamente

Fonte: elaboração própria.

A partir da Figura 52a, observam-se tamanhos de nanocelulose similares aos obtidos no sistema FC-MFC, com valores entre 30 e 120 nm, apresentando um aumento na textura da FV como observado na Figura 52b. Por outro lado, a Figura 52c apresenta as nanofibras TOCNs depositadas sobre a FV, na qual é observada uma nanofibra isolada (indicada com uma seta branca) com um tamanho de ~ 70 nm de largura. No entanto, a maioria das nanofibras TOCNs apresentou uma disposição aleatória e homogênea com tamanhos menores que 10 nm. A compatibilidade desse sistema pode ser observada também na imagem de altura da Figura 52d. Esclarece-se para o leitor que, nos casos das Figuras 46b, Figura 46d, Figura 52b e Figura 52d, os perfis de altura obtidos correspondem aos

sistemas completos fibra-nanofibra, não sendo adequados para a medição das nanoestruturas depositadas sobre cada tipo de fibra, senão para observar sua disposição e seu arranjo como nanofase de revestimento.

Finalmente, como obtido na seção 5.5.1.2, alguns precipitados sólidos ou pontos de maior concentração de nanofibras foram observados para ambos os tipos de nanoestruturas depositadas sobre a FV (indicados com setas pretas nas Figuras Figura 52a e Figura 52c).

5.5.2.3 Observação de compósitos FVE, FVEM e FVET

5.5.2.3.1 Compósitos FVE

Os compósitos FVE utilizados como condição referência foram analisados utilizando microscopia ótica.

A Figura 53a mostra uma imagem de microscopia ótica a 200X da qual as seções b e c são derivadas, apresentando as direções 90° e 0° , respectivamente, observadas a partir de imagens MEV obtidas por elétrons retroespalhados. A região central do compósito, intermediária entre as regiões de 0° e 90° indicadas, corresponde às direções de fibra $45^\circ/-45^\circ$ que compõem o arranjo quase-isotrópico escolhido para fins desta pesquisa. Essa mesma sequência de empilhamento foi utilizada nos compósitos tratados, os quais foram posteriormente observados pelas técnicas de MEV e METAR devido ao tamanho das nanoestruturas, que não podem ser observadas por técnicas de microscopia ótica de luz.

Figura 53 – Compósito referência FCE apresentando sua distribuição de fases por meio de (a) microscopia ótica e (b-c) MEV

Fonte: elaboração própria.

5.5.2.3.2 Compósitos FVEM e FVET

A

Figura 54a apresenta a morfologia de fratura após tração do laminado hierárquico FVEM, em que uma região rica em resina e MFC está aderida à fibra de vidro (indicado por setas). Quando a tensão é aplicada à matriz, a carga é transmitida à região interfacial rica em MFC, reduzindo uma grande quantidade de energia e diminuindo assim a probabilidade de falha da fase mais fraca, que nesse caso é representada pelo polímero matricial.

A região intermediária rica em MFC e apresentada na

Figura 54b ilustra o conceito denominado como *interfase volumétrica* [80-82], região caracterizada por apresentar diferentes propriedades quando comparada com cada uma das fases principais do compósito, sendo fundamental na adesão matriz-reforço. Nesse sentido, infere-se que a resistência SBS de um compósito fibroso tem alta relação com o domínio polimérico que recobre a fibra principal, sendo a ação da nanoestrutura fundamental para mitigar a danificação interlaminar, interlaminar e translaminar do sistema. A

Figura 54b apresenta claramente o papel da nanofase como agente tenacificador e reforçante do sistema hierárquico FVEM.

Figura 54 – Micrografias do compósito hierárquico FVEM após fratura por tração apresentando (a) as nanofibras ligando a matriz e a fibra principal, (b) a interface volumétrica do compósito hierárquico e (c) regiões do compósito FCEM ricas e livres de MFC

Fonte: [79].

A

Figura 54c apresenta o efeito da MFC; nela é corroborada sua capacidade de autoensamblagem sobre o reforço principal. No entanto, algumas regiões de fibra não cobertas foram observadas, indicando que o processo de impregnação com MFC poderia ser melhorado para evitar mínimas respostas mecânicas como particularmente foi observado para o modo de tração do sistema FVEM (capítulo 4).

Os compósitos FVET também foram observados via MEV após serem fraturados no modo trativo e assim terem determinadas suas características fractográficas, as quais são apresentadas na Figura 55. O papel associativo das nanoestruturas TOCNs é notável quando interagem como nanopontes entre os elementos isolados do compósito (e.g. fibras principais, porções de resina sólida ou sua combinação). Algumas regiões visíveis de nanocelulose (quadrado preto na Figura 55a amplificado na Figura 55b) podem ser observadas sobre a superfície da fibra principal, exibindo diferentes tamanhos e, principalmente, criando textura sobre a superfície lisa da fibra de vidro.

Figura 55 – Micrografias do compósito hierárquico FVET após fratura apresentando (a) a função da nanoestrutura TOCNs como fase coesiva dos elementos constitutivos e principais do compósito e (b) ampliação do retângulo indicado em (a)

Fonte: elaboração própria.

Tendo isso em conta, quando se utilizam nanoestruturas associadas a uma grande área superficial a probabilidade de mudanças de energia de superfície na fibra será incrementada em comparação com outras estruturas de tamanhos micrométricos [83]. Além disso, diferentes espessuras interfaciais (heterogêneas na observação nanoscópica) poderiam ser potencialmente produzidas utilizando maiores concentrações de suspensão aquosa TOCNs, ou processos como a deposição aditiva e controlada baseada em *layer-by-layer* (LBL).

5.5.2.4 Análise Interfacial de compósitos hierárquicos FCEM e FCET utilizando as técnicas METAR e METV-EDS

As micrografias HAADF obtidas a partir de METV para os compósitos FVEM e FVET são apresentadas nas Figuras Figura 55a-b, respectivamente, com o objetivo de observar parâmetros morfológicos, tamanhos, arranjos e composição elemental da nanofase. De maneira similar aos sistemas reforçados com FC, três seções da imagem MET foram designadas (ver item 7.1.4 deste capítulo).

Na Figura Figura 55a algumas nanofibras (indicadas com setas pretas) são observadas, apresentando uma largura média de 14 ± 2 nm. Essas nanoestruturas estão alinhadas por fora do plano em direções correspondentes à região interlaminar, fornecendo reforço à matriz na região interlaminar e incrementando a resistência SBS do compósito como comprovado no capítulo 4. A partir da Figura Figura 55a também foi medida a interfase mínima do sistema FV-MFC, que apresentou valores médios de 33 ± 6 nm de espessura, tendo sido observadas regiões de nanocelulose consolidadas e fechadas indicando uma boa impregnação da resina. Finalmente, a relação de aspecto FV/MFC foi determinada com base no diâmetro da fibra principal de 12 μ m e a interfase de MFC foi calculada, resultando em um valor de 360.

A Figura Figura 55b apresenta a micrografia MET do sistema hierárquico FVET, mas quais é observada uma região com nanofibras separadas, denotadas por setas pretas. Esse comportamento é esperado, dada a rota de síntese da nanoestrutura TOCNs, caracterizada pela geração de cargas repulsivas na superfície das nanofibras [4,19]. Algumas nanofibras isoladas foram medidas na Figura Figura 55b, obtendo-se valores de 8 ± 2 nm que corroboram a presença de uma estrutura homogênea e organizada. O valor da interfase FV-TOCNs foi calculado em um valor de 42 ± 6 nm de espessura, incluindo espaços vazios produzidos pela separação das nanofibras, os quais tiveram tamanhos entre 5 e 8 nm.

Figura 56 – (a-b) Micrografias HAADF obtidas a partir de METAR para os compósitos FVEM e FVET respectivamente, (c-d) Análises METV-EDS das seções dos compósitos FVEM e FVET para determinação dos principais elementos da interface

Fonte: [75].

Para este sistema a relação de aspecto FV/TOCNs foi determinada com base no diâmetro da fibra principal de vidro de 12 μm e a interface TOCNs foi calculada, resultando em um valor de 400.

Nas curvas dos espectros das Figuras Figura 56c e Figura 56d, extraídas das regiões denotadas com linhas verticais brancas nas imagens no interior das Figuras Figura 56a e Figura 56c, respectivamente, foi observado que o elemento carbono apresentou uma mínima redução de intensidade em ambos os sistemas hierárquicos quando foi medido desde a zona rica em Pt até a FV. Essa característica está associada ao fato de este elemento compor as fases matricial e de nanorreforço, não sendo possível a obtenção de uma vantagem em termos de contraste que permita realizar alguma identificação interfacial.

Essa resposta sugere o uso de métodos de *staining* [85], que possam atacar e contrastar a fase a ser analisada (e.g. a nanocelulose), introduzindo elementos de maior número atômico na sua estrutura. Essa limitação não foi observada, por exemplo, para os elementos platino (presente na metalização da superfície da amostra) e silício (Si, presente na superfície da fibra de vidro) [78], permitindo o reconhecimento da interfase claramente. As Figuras Figura 46c-d apresentam a distribuição desses elementos, começando na superfície rica em Pt, atravessando a interfase e finalizando na FV.

Como esperado, houve uma redução no sinal de Pt à medida que percorria a linha de varredura. Em contraste, a quantidade de Si incrementou-se na última parte da linha do espectro, indicando a presença da fibra de vidro. Os valores de interfase foram verificados entre 25 e 30 nm para o sistema FVEM (Figuras Figura 56a e Figura 56c). No caso do sistema FVET, a medida interfacial não foi obtida por METV-EDS, uma vez que a estrutura aberta e separada da TOCNs facilitou a transferência de massa de íons platino e silício através da rede de nanocelulose, diminuindo a exatidão na medição dessa região [75].

Referências

- [1] SUMMERSCALES, J.; SEARLE, T. J. Low-pressure (vacuum infusion) techniques for moulding large composite structures. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl.*, v. 219, p. 45-58, 2005. Disponível em: <http://pil.sagepub.com/content/219/1/45.abstract>. Acesso em: 25 mar. 2014.
- [2] LUNN, P. Tooling materials ideal for resin infusion. *Reinf. Plast.*, v. 48, p. 28-30, 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0034361704004035>. Acesso em: 19 abr. 2014.
- [3] NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N. Bras J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Ind. Crops Prod.*, v. 93, p. 2-25, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092666901630084X>. Acesso em: 20 mai. 2015.

- [4] EICHHORN, S. J.; et al. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *J. Mater. Sci.*, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2010.
- [5] GANDINI, A.; LACERDA, T. M. From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances. *Prog. Polym. Sci.*, v. 48, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.11.002>>. Acesso em: 11 fev. 2016.
- [6] LITTLE, J. E.; YUAN, X.; JONES, M. I. Characterisation of voids in fibre reinforced composite materials. *NDT E Int.*, v. 46, p. 122-127, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963869511001769>>. Acesso em: 01 fev. 2017.
- [7] MIETTINEN, A. et al. A non-destructive X-ray microtomography approach for measuring fibre length in short-fibre composites. *Compos. Sci. Technol.*, v. 72, p. 1901-1908, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353812003119>>. Acesso em: 12 jan. 2017.
- [8] NIKISHKOV, Y.; AIROLDI, L.; MAKEEV, A. Measurement of voids in composites by X-ray Computed Tomography. *Compos. Sci. Technol.*, v. 89, p. 89-97, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353813003813>>. Acesso em: 12 jan. 2017.
- [9] SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose*, v. 17, p. 459-494, 2010.
- [10] RODIONOVA, G.; ERIKSEN, Ø.; GREGERSEN, Ø. TEMPO-oxidized cellulose nanofiber films: Effect of surface morphology on water resistance. *Cellulose*, v. 19, p. 1115-1123, 2012.
- [11] GEORGE, A. et al. Void modeling in resin infusion. In: THE COMPOSITES AND ADVANCED MATERIALS EXPO, 1., Orlando, 2014. *Proceedings...* Arlington: CAMX, 2014, p. 1-15.
- [12] MASTBERGEN, D. B. *Simulation and testing of resin infusion manufacturing processes for large composite structures*. 2004. Thesis [Master of Science] – Montana State University-Bozeman, 2004.
- [13] WILLIAMS, C.; SUMMERSCALES J.; GROVE S. Resin Infusion under Flexible Tooling (RIFT): a review. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, v. 27, p. 517-524, 1996. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/1359835X96000085>>. Acesso em: 21 ago. 2014.
- [14] GEORGE, J.; SREEKALA, M. S.; THOMAS, S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. *Polym. Eng. Sci.*, v. 41, p. 1471-1485, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pen.10846>>. Acesso em: 30 mar. 2015.

- [15] GOJNY, F. H. et al. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: Enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Compos. Sci. Technol.*, v. 64, p. 2363-2371, 2004. Acesso em: 16 jul. 2015.
- [16] WAGNER, H. D.; VAIA, R. A. Nanocomposites: Issues at the interface. *Mater. Today*, v. 7, p. 38-42, 2004. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00507-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00507-3)>. Acesso em: 11 fev. 2016.
- [17] QIAN, H. et al. Carbon nanotube-based hierarchical composites: a review. *J. Mater. Chem.*, v. 20, p. 4751, 2010.
- [18] BUDIANSKY, B. Compressive Failure of Fibre Composites. *J. Mech. Phys. Solid.*, v. 41, p. 183-211. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002250969390068Q>>. Acesso em: 06 nov. 2015.
- [19] URIBE, B. E. B. et al. Low-cost, environmentally friendly route for producing CFRP laminates with microfibrillated cellulose interphase. *Express Polym. Lett.*, v. 11, p. 47-59, 2017. Acesso: 01 fev. 2017.
- [20] ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, v. 3, p. 71-85, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C0NR00583E>>. Acesso em: 03 abr. 2015.
- [21] ROSSELLI, F.; SANTARE, M. H. Comparison of the short beam shear (SBS) and interlaminar shear device (ISD) tests. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, v. 28, p. 587-594, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X97000092>>. Acesso em: 08 abr. 2014.
- [22] GRANATA, R.; et al. *Durability of Composite Materials and Structures*. Dania Beach: Department of Ocean and Mechanical Engineering, Florida Atlantic University, 2009.
- [23] JAWORSKE, D. A.; MACIAG C. Improving the Interlaminar Shear Strength of Carbon Fiber-Epoxy Composites Through Carbon Fiber Bromination. *NASA Technical Memorandum*, n. 100248, 1987.
- [24] PHILIPPIDIS, T. P.; THEOCARIS, P. S.; ROUPAKIAS, G. S. Delamination Prevention in Composites by Interleaving Techniques. *Int. J. Damage Mech.* v. 2, p. 349-363, 1993. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/105678959300200403>>. Acesso em: 21 fev. 2015.
- [25] BLAKER, J. J.; LEE, K. Y.; BISMARCK, A. Hierarchical composites made entirely from renewable resources. *J. Biobased Mater. Bioenergy*, v. 5, p. 1-16, 2011.

- [26] URIBE, B. E. B.; CARVALHO, A. J. F.; TARPANI, J. R. Low-cost, environmentally friendly route to produce glass fiber-reinforced polymer composites with microfibrillated cellulose interphase. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 44183, p. 1-9, 2016. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.44183>>. Acesso em: 20 mai. 2016.
- [27] NARESH, V.; HAM, B. S. Influence of multiphonon and cross relaxations on 3P0 and 1D2 emission levels of Pr³⁺ doped borosilicate glasses for broad band signal amplification. *J. Alloys Compd.*, v. 664, p. 321-330, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.246>>. Acesso em: 01 fev. 2017.
- [28] MORENO-MALDONADO, V. et al. Fiber-reinforced nanopigmented poly(methyl methacrylate) as improved denture base. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 126, p. 289-296, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/app.36913>>. Acesso em: 11 out. 2014.
- [29] KUMAR, V.; PANDEY, O. P.; SINGH, K. Structural and optical properties of barium borosilicate glasses. *Phys. B Condens. Matter*, v. 405, p. 204-207, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452609007923>>. Acesso em: 21 mai. 2016.
- [30] BACCARO, S. et al. Analysis of structural modifications in γ -irradiated PbO–B₂O₃–SiO₂ glasses by FTIR spectroscopy. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, v. 260, p. 613-618, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X07009822>>. Acesso em: 21 mai. 2016.
- [31] BRÍGIDA, A. I. S. et al. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. *Carbohydr. Polym.*, v. 79, p. 832-838, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861709005499>>. Acesso em: 21 mai. 2016.
- [32] TOMCZAK, F.; SATYANARAYANA, K. G.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, v. 38, p. 2227-2236, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X07001017>>. Acesso em: 21 mai. 2016.
- [33] ROMANZINI, D. et al. Preparation and characterization of ramie-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. *Mater. Res.* v. 15, n. 3, p. 415-420, 2012.
- [34] SONI, B.; HASSAN, E. B.; MAHMOUD, B. Chemical isolation and characterization of different cellulose nanofibers from cotton stalks. *Carbohydr. Polym.*, v. 134, p. 581-589, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861715007729>>. Acesso em: 10 dec. 2016.
- [35] DE ROSA, I. M. et al. Effect of chemical treatments on the mechanical and thermal behaviour of okra (*Abelmoschus esculentus*) fib, res. *Compos. Sci. Technol.*, v. 71, p. 246–254, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353810004628>>. Acesso em:

13 jun. 2014.

[36] JRADI, K.; MAURY, C.; DANEULT, C. Contribution of TEMPO-Oxidized Cellulose Gel in the Formation of Flower-Like Zinc Oxide Superstructures: Characterization of the TOCgel/ZnO Composite Films. *Appl. Sci.*, v. 5, p. 1164-1183, 2015.

[37] MORÁN, J. I. et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, v. 15, p. 149-159, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10570-007-9145-9>>. Acesso em: 11 fev. 2017.

[38] GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, M.; CABANELAS, J. C.; BASELGA, J. Applications of FTIR on Epoxy Resins: Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. In: THEOPHILE, T. (Ed.) *Infrared Spectroscopy: Materials Science, Engineering and Technology*. [s.l.]: Intech, 2012, p. 261-284. Disponível em: <<http://e-archivo.uc3m.es/handle/10016/14129>>. Acesso em: 20 dec. 2016.

[39] NIKOLIC, G. et al. Fast fourier transform IR characterization of epoxy GY systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic EH polyamine adducts. *Sensors*, v. 10, p. 684-696, 2010.

[40] YIP, P. W.; LIN, S. S. Effect of Surface Oxygen on Adhesion of Carbon Fiber Reinforced Composites. *MRS Proc.* v. 170, 1989. Disponível em: <<https://www.cambridge.org/core/article/effect-of-surface-oxygen-on-adhesion-of-carbon-fiber-reinforced-composites/E6EC94F1F2F43319F51AE916BD68BF2C>>. Acesso em: 14 set. 2016.

[41] BUITRAGO, B.; JARAMILLO, F.; GOMEZ, M. Some Properties of Natural Fibers (Sisal, Pineapple, and Banana) in Comparison to Man-Made Technical Fibers (Aramid, Glass, Carbon). *J. Nat. Fibers*, v. 12, p. 357-367, 2015.

[42] GEORGE, J.; BHAGAWAN, S. S.; THOMAS, S. Thermogravimetric and dynamic mechanical thermal analysis of pineapple fibre reinforced polyethylene composites. *J. Therm. Anal.*, v. 47, p. 1121-1140, 1996. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01979452>>. Acesso em: 12 fev. 2015.

[43] YAO, F. et al. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 93, p. 90-98, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391007003217>>. Acesso em: 12 fev. 2015.

[44] KARGER-KOCSIS, J.; MAHMOOD, H.; PEGORETTI, A. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites. *Prog. Mater. Sci.*, v. 73, p. 1-43, 2015. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642515000328>>. Acesso em: 12 dec. 2015.

[45] SAITO, T. et al. Self-aligned integration of native cellulose nanofibrils towards producing diverse bulk materials. *Soft Matter*, v. 7, p. 8804-8809, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C1SM06050C>>. Acesso em: 23 nov. 2014.

[46] LITTLE, J. E.; YUAN, X.; JONES, M. I. Characterisation of voids in fibre reinforced composite materials. *NDT E Int.*, v. 46, p. 122-127, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963869511001769>>. Acesso em: 01 fev. 2017.

[47] JIANG, G. et al. Soft ionisation analysis of evolved gas for oxidative decomposition of an epoxy resin/carbon fibre composite. *Thermochim. Acta*, v. 454, p. 109-115, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603107000147>>. Acesso em: 01 out. 2016.

[48] AHAMAD, T.; ALSHEHRI, S. M. Thermal degradation and evolved gas analysis: A polymeric blend of urea formaldehyde (UF) and epoxy (DGEBA) resin. *Arab. J. Chem.*, v. 7, p. 1140-1147, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535213001020>>. Acesso em: 01 out. 2016.

[49] LIN, Y-C. et al. Kinetics and Mechanism of Cellulose Pyrolysis. *J. Phys. Chem. C* v. 113, p. 20097–20107, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp906702p>>. Acesso em: 01 out. 2016.

[50] URIBE, B. E. B.; CARVALHO, A. J. F.; TARPANI, J. R. Low-cost, environmentally friendly route to produce glass fiber-reinforced polymer composites with microfibrillated cellulose interphase. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 44183, p. 1-9, 2016. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.44183>>. Acesso em: 20 mai. 2016.

[51] FRY, C. G.; LIND, A. C. Determination of crosslink density in thermoset polymers by use of solid-state proton NMR techniques. *Macromolecules*, v. 21, p. 1292-1297, 1988. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ma00183a019>>. Acesso em: 01 out. 2016.

[52] SHAFFER, M. S. P.; WINDLE, A. H. Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composites. *Adv. Mater.*, v. 11, p. 937-941, 1999. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199908\)11:11%3C937::AID-ADMA937%3E3.0.CO](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199908)11:11%3C937::AID-ADMA937%3E3.0.CO)>. Acesso em: 19 ago. 2014.

[53] STARK, W.; JAUNICH, M.; MCHUGH, J. Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of epoxy carbon-fibre prepregs partially cured in a discontinued autoclave analogue process. *Polym. Test.*, v. 41, p. 140-148, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.11.004>>. Acesso em: 21 fev. 2016.

[54] GOERTZEN, W. K.; KESSLER, M. R. Dynamic mechanical analysis of carbon/epoxy composites for structural pipeline repair. *Compos. Part B Eng*, v. 38, p.

1-9, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836806000825>>. Acesso em: 21 fev. 2016.

[55] KEUSCH, S.; HAESSLER, R. Influence of surface treatment of glass fibres on the dynamic mechanical properties of epoxy resin composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, v. 30, p. 997-1002, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X9900007X>>. Acesso em: 21 fev. 2016.

[56] DONG, S.; GAUVIN, R. Application of dynamic mechanical analysis for the study of the interfacial region in carbon fiber/epoxy composite materials. *Polym. Compos.*, v. 14, p. 414-420, 1993. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pc.750140508>>. Acesso em: 21 fev. 2016.

[57] MOHANTY, S.; VERMA, S. K.; NAYAK, S. K. Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites. *Compos. Sci. Technol.*, v. 66, p. 538-547, 2006.

[58] LU, J.; WANG, T.; DRZAL, L. T. Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, v. 39, p. 738-746, 2008.

[59] NAKAGAITO, A. N. et al. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. *Compos. Sci. Technol.*, v. 69, p. 1293-1297, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.03.004>>. Acesso em: 13 mar. 2015.

[60] BESBES, I.; ALILA, S.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. *Carbohydr. Polym.*, v. 84, p. 975-983, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.052>>. Acesso em: 21 fev. 2016.

[61] FAVIER, V. et al. Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: Case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers. *Acta Mater.*, v. 45, p. 1557-1565, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645496002649>>. Acesso em: 08 jun. 2015.

[62] DUBIEF, D.; SAMAIN, E.; DUFRESNE, A. Polysaccharide Microcrystals Reinforced Amorphous Poly(β -hydroxyoctanoate) Nanocomposite Materials. *Macromolecules*, v. 32, p. 5765-5771, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ma990274a>>. Acesso em: 11 mar. 2016.

[63] DENG, S.; HOU M.; YE, L. Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured by DMA and their correlations to mechanical testing data. *Polym. Test.* v.

26, p. 803-813, 2007.

[64] BY, T. Mechanical D. Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA T_g) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) 1. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Annual Book of ASTM Standards*. Winterthur: ASTM, 2012, p. 1-14.

[65] ALVAREZ, V. A.; VALDEZ, M. E.; VÁZQUEZ, A. Dynamic mechanical properties and interphase fiber/matrix evaluation of unidirectional glass fiber/epoxy composites. *Polym. Test.*, v. 22, p. 611-615, 2003.

[66] CHINGA-CARRASCO, G. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. *Nanoscale Res. Lett.*, v. 6, p. 417, 2011. Disponível em: <<http://www.nanoscalereslett.com/content/6/1/417>>. Acesso em: 20 mai. 2014.

[67] URIBE, B. E. B. et al. Low-cost, environmentally friendly route for producing CFRP laminates with microfibrillated cellulose interphase. *Express Polym. Lett.*, v. 11, p. 47-59, 2017.

[68] SAITO, T. et al. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, v. 7, p. 1687-1691, 2006. Acesso: 03 abr. 2015.

[69] SAITO, T. et al. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules*, v. 8, p. 2485-2491, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/bm0703970>>. Acesso em: 03 abr. 2015.

[70] ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, v. 3, p. 71-85, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C0NR00583E>>. Acesso em: 03 abr. 2015.

[71] SHI, Y.; WANG, B. Mechanical properties of carbon fiber/cellulose composite papers modified by hot-melting fibers. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, v. 24, p. 56-60, 2014.

[72] YIP, P. W.; LIN, S. S. Effect of Surface Oxygen on Adhesion of Carbon Fiber Reinforced Composites. *MRS Proc.*, v. 170, 1989. Disponível em: <<https://www.cambridge.org/core/article/effect-of-surface-oxygen-on-adhesion-of-carbon-fiber-reinforced-composites/E6EC94F1F2F43319F51AE916BD68BF2C>>. Acesso em: 14 set. 2016.

[73] PÖNNI, R.; VUORINEN, T.; KONTTURI, E. Proposed nano-scale coalescence of cellulose in chemical pulp fibers during technical treatments. *BioResources*, v. 7, p. 6077-6108, 2012.

[74] LANGLOIS, C. et al. Fully Crystalline Faceted Fe–Au Core–Shell Nanoparticles. *Nano Lett.*, v. 15, p. 5075-5080, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02273>>. Acesso em: 21 dec. 2016.

[75] URIBE, B. E. B.; TARPANI, J. R. Interphase analysis of hierarchical composites

via transmission electron microscopy. *Compos. Interfaces*, v. 6440, p. 1-11, 2017. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09276440.2017.1299428>>. Acesso em: 01 fev. 2017.

[76] ARENAL, R. et al. Extending the analysis of EELS spectrum-imaging data, from elemental to bond mapping in complex nanostructures. *Ultramicroscopy*, v. 109, p. 32-38, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399108002015>>. Acesso em: 21 dec. 2016.

[77] DEEPAK, F. L.; MAYORAL, A.; ARENAL, R. (eds.). *Advanced Transmission Electron Microscopy*. Cham: Springer International Publishing, 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/book/10.1007%2F978-3-319-15177-9>>. Acesso em: 21 dec. 2016.

[78] KARGER-KOCSIS, J.; MAHMOOD, H.; PEGORETTI, A. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites. *Prog. Mater. Sci.*, v. 73, p. 1-43, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642515000328>>. Acesso em: 12 dec. 2015.

[79] URIBE, B. E. B.; CARVALHO, A. J. F.; TARPANI, J. R. Low-cost, environmentally friendly route to produce glass fiber-reinforced polymer composites with microfibrillated cellulose interphase. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 44183, p. 1-9, 2016. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.44183>>. Acesso em: 20 mai. 2016.

[80] KIM, J. K.; MAY, Y-W. High strength, high fracture toughness fibre composites with interface control-A review. *Compos. Sci. Technol.*, v. 41, p. 333-378, 1991.

[81] PEGORETTI, A. et al. Thermomechanical behaviour of interfacial region in carbon fibre/epoxy composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, v. 27, p. 1067-1073, 1996.

[82] DRZAL, L. T.; RICH, M. J.; LLOYD, P. F. Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices: I. The Role of Fiber Surface Treatment. *J. Adhes*, v. 16, p. 1-30, 1983. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00218468308074901>>. Acesso em: 30 jun. 2014.

[83] RODIONOVA, G.; ERIKSEN, Ø.; GREGERSEN, Ø. TEMPO-oxidized cellulose nanofiber films: Effect of surface morphology on water resistance. *Cellulose*, v. 19, p. 1115-1123, 2012.

[84] HABIBI, Y.; CHANZY, H.; VIGNON, M. R. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose*, v. 13, p. 679-687, 2006.

[85] SAWYER, L.; GRUBB, D. T. *Polymer Miscroscopy*. Netherlands: Springer, 1996.

6 PESQUISA COMPLEMENTAR I: COMPORTAMENTO MECÂNICO DE FEIXES (BUNDLES) UNIDIRECIONADOS NOS SISTEMAS COMPÓSITOS FCE, FVE, FCEM, FVEM, FCET E FVET

Um feixe de fibra (conhecido no inglês como *bundle* ou *tow*) é a unidade constitutiva do tecido de fibras. Os tecidos bidirecionados que fazem parte da pesquisa apresentada nesta tese têm cinco feixes no urdume e cinco feixes na trama por cm² de tecido. Ademais, cada feixe é constituído por 3.000 monofilamentos no caso da fibra de carbono e 1.000 monofilamentos no caso da fibra de vidro. As Figuras 43 e 51 do capítulo 5 apresentam a relação de tamanhos para um melhor entendimento do conceito.

O objetivo principal desta pesquisa complementar foi obter um maior entendimento da contribuição feita pela nanocelulose na direção longitudinal à fibra para inferir a contribuição transversal desta relacionada ao tipo de tecido utilizado na pesquisa prévia. Nos capítulos anteriores foi estudado o efeito da NFC como agente interfacial em compósitos reforçados com tecidos de fibras bidirecionadas, isto é, laminados compósitos manufaturados com arranjos quase-isotrópicos, em que a direção preferencial de carga foi 0°/90°. Com base nessa condição, surgiu a hipótese de que o efeito hierárquico da NFC depositada sobre um feixe de fibra poderia ser suficientemente notável para alterar as propriedades da matriz, para um arranjo unidirecionado e testado na direção longitudinal. Além do mais, esta pesquisa poderia responder se a contribuição da NFC como fase ligante dos feixes da trama e do urdume poderia ter aportado efeitos transversais de reforço, associando-se às propriedades mecânicas previamente obtidas sob os modos de tração e flexão.

Para obter a resposta a essa questão, foi planejado um experimento no qual feixes de cada tipo de fibra foram incorporados numa matriz epóxi antes e depois de ser tratados com MFC e TOCNs para ser finalmente testados na direção longitudinal pelos modos mencionados. Assim, obtiveram-se compósitos reforçados com volumes de fibra próximos a 6%, em razão de essas propriedades serem principalmente influenciadas pela matriz e não pelo reforço, informação importante em relação ao

efeito da NFC no polímero interfacial.

6.1 Materiais

Como reforço principal foram selecionados feixes de vidro tipo E (1K) e de carbono (3K) não modificados, ou seja, provenientes de fibras cruas contínuas com uma gramatura de $0,02 \text{ g/cm}^2$. As densidades das fibras de vidro e de carbono medidas experimentalmente corresponderam a $2,54 \text{ g/cm}^3$ e $1,75 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. Esses feixes foram extraídos a partir de tecidos bidirecionados fornecidos pela empresa Fibertex®, Brasil. Nesta pesquisa foi utilizado como matriz o sistema bicomponente epóxi 279i e o endurecedor E55. O sistema polimérico utilizado está baseado no monômero Bisfenol A Diglicidil Eter (DGEBA) e tem uma densidade de $1,10 \text{ g/cm}^3$. Esses polímeros foram fornecidos pela empresa Advanced Vacuum Hi-tech Composites, Brasil.

6.1.1 Preparação dos corpos de prova

Foram selecionados feixes de 30 cm de comprimento para cada tipo de fibra, que posteriormente foram colocados na estufa para secagem seguindo as mesmas condições estabelecidas no capítulo 2. Os feixes foram subsequentemente impregnados por imersão com suspensões de 0,1%p/p de MFC e TOCNs, seguindo a mesma metodologia apresentada no capítulo 2.

Figura 57 – Esquema de preparação dos compósitos reforçados com feixes de fibras, (b) compósito curado e (c) corpo de prova utilizado para ensaio de tração

Fonte: elaboração própria.

Na preparação dos compósitos, foi realizado um molde retangular de 80 x 30 cm delimitado com fita dupla face de espessura 0,5 mm (Figura 57a) e colocado sobre uma superfície plana de vidro. Depois, cada feixe foi fixado nos extremos sob tensão e foi colocada outra fita sobre a parte superior já aderida dos feixes.

Dessa maneira, cada feixe seria localizado na metade de duas fitas, o que representa o plano médio da espessura do compósito (Figura 57a). Posteriormente foi colocada resina epóxi no interior do molde, preenchendo toda a geometria e resultando em uma placa contínua como observado na Figura 57b. Finalmente a placa recebeu um tratamento de pós-cura de 2 horas a 65°C e os corpos de prova foram preparados conforme as diretrizes ASTM, dependendo do tipo de ensaio a realizar. A Figura 57c apresenta um corpo de prova reforçado com FC e usinado para o ensaio de tração.

6.2 Métodos de análise

Nesta pesquisa foi empregado o método de estereoscopia ótica para observar a superfície dos feixes antes e depois do revestimento com NFC. As imagens de alta qualidade a partir de MEV e AFM das fibras revestidas com NFC foram apresentadas previamente no capítulo 7. Posteriormente, os sistemas bicomponentes e hierárquicos

foram testados mecanicamente utilizando os ensaios de resistência à tração (RAT) e de resistência à flexão (RAF) em três pontos para determinar a contribuição axial do nanorreforço.

As superfícies das fibras de carbono e vidro foram observadas antes e depois do revestimento com nanocelulose seguindo o procedimento descrito no capítulo 2 no método de estereoscopia. Os ensaios de tração e flexão foram desenvolvidos sob as mesmas condições estabelecidas no capítulo 2, denotando como diferença a máquina de ensaio utilizada que, para este caso, foi a *INSTROM 5969*, equipada com uma célula de carga de 500 kg e um extensômetro axial. O procedimento foi realizado seguindo o estabelecido pelas normas ASTM D638-14 e ASTM D7264-08.

6.3 Resultados

As densidades de cada sistema foram obtidas com alta repetibilidade, dadas as condições das amostras sólidas homogêneas, constituídas principalmente por resina. Os valores e seus respectivos desvios padrão são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Densidade experimental dos sistemas estudados

Amostra	ρ (g/cm³)	%DP
EPX	1,10	0,9
FCE	1,14	0,5
FCEM	1,14	0,2
FCET	1,14	0,7
FVE	1,15	0,1
FVEM	1,15	0,4
FVET	1,15	0,9

Fonte: elaboração própria.

Da Tabela 16 pode ser inferido que o aumento em densidade dos sistemas reforçados em relação ao sistema polimérico deve-se principalmente à incorporação da fibra principal, tendo um efeito mínimo a incorporação de NFC nessa propriedade, medida a diferença dos sistemas laminados dos capítulos anteriores.

6.3.1 Estereoscopia

As Figuras 58a e 58b apresentam, respectivamente, as fibras de vidro e carbono na condição controle. As Figuras 58c e 58d representam as fibras impregnadas com MFC, em que foi calculada uma redução de 52,2 e 57,8% na largura do feixe em relação às condições FC e FV, respectivamente, após o processo de impregnação e secagem. Essa medida foi conseguida utilizando o software de livre acesso *Image J* v1.5.

Figura 58 – Imagens de estereoscopia ótica de FC e FV (a-b), FCM e FVM (c-d), FCT e FVT (e-f)

Fonte: elaboração própria.

As Figuras Figura 58e e Figura 58f representam os feixes de fibra impregnados com TOCNs após a secagem, nos quais uma redução de 55,9 e 61,5% na largura em relação à condição controle foi obtida, respectivamente, para as fibras de carbono e vidro. Casualmente houve uma redução na largura após impregnação com TOCNs e em relação à condição MFC de 3,7% para ambos os tipos de fibra, o que poderia indicar a presença de uma condição limite de impregnação estabelecida pela consolidação dos monofilamentos devido ao efeito adesivo da suspensão aquosa de NFC fornecido pelos grupos mono e polissacarídeos presentes. Esse efeito pode apresentar resultados diferentes em função do tempo de impregnação e da concentração da suspensão utilizada, dado o grau de penetração desta nas microcavidades do feixe.

Essa observação indica que possivelmente, nos tecidos de fibra impregnados, a NFC não somente permaneceu aderida à superfície de fibra, de frente à interface (região impregnada com MFC), mas também percorreu internamente pela ação capilar, obtendo-se nanorreforços entre os monofilamentos, o que se traduziu numa resposta mecânica intralaminar.

Essa ideia poderia ser corroborada pela Figura 59, na qual micrografias MEV a partir de elétrons retroespalhados (BSE) apresentam em alto contraste (claro) a NFC aderida às fibras de carbono em regiões internas e distanciadas da interface. A Figura 59a representa um compósito com fibras orientadas na direção 90° em que podem ser observadas nanoestruturas (indicadas com setas brancas) entre 80 e 100 µm afastadas da interface da fibra (indicada com setas pretas). Na Figura 59b, nas regiões em que aparentemente as fibras dispostas na direção 0° apresentam-se como elementos de barreira à penetração da suspensão, podem ser observadas nanoestruturas (indicadas com setas brancas) em distâncias de 40-70 µm da região tratada com NFC (indicada com setas pretas). Dessa maneira pode-se comprovar que, analogamente a um processo difusivo, as nanoestruturas podem penetrar algumas regiões internas dos feixes de fibras, só que neste caso por fenômenos de capilaridade, sendo tal penetração favorecida por fatores como a viscosidade da suspensão, o tempo de imersão, o tipo de impregnação, dentre outros.

Figura 59 – Imagem MEV-BSE de um compósito laminado FCEM apresentando MFC no interior do feixe de fibras nas direções (a) 90° e (b) 0°

Fonte: elaboração própria.

Esclarece-se ao leitor que a Figura 59a foi obtida utilizando o modo BSE do microscópio eletrônico de varredura, uma vez que a nanoestrutura MFC foi seletivamente atacada com átomos de alto número atômico (Tungstênio), processo conhecido como *staining* [1], para determinar mediante diferença de massa atômica as distintas fases constitutivas do sistema.

A partir das imagens obtidas por estereoscopia, pode-se corroborar também a heterogeneidade de impregnação oferecida principalmente pela MFC; estruturas conglomeradas e algumas macrofibrilas [2] são observadas por meio desta técnica (Figuras Figura 58c-d). Em contraste e como esperado, a nanoestrutura TOCNs não indicou com certeza regiões impregnadas dos feixes, em função da regularidade de tamanho que apresenta dito material. Somente alguns pontos brancos visíveis sobre a FC da Figura Figura 58e podem sugerir a presença de contaminação do feixe ou, no melhor dos casos, um conglomerado de nanofibras, não sendo possível sua clara identificação por meio dessa técnica.

6.3.2 Resistência mecânica

A Figura 60a mostra os resultados obtidos a partir do ensaio de tração para os sistemas compósitos reforçados com feixes unidirecionais, enquanto a Figura 4b apresenta os resultados obtidos do ensaio de flexão. A partir das Figuras Figura 60a e 4b pode ser observado um aumento em resistência mecânica nas condições reforçadas FCE e FVE em comparação com a matriz base EPX. O material base polimérico foi testado para descobrir se a mínima quantidade de fibra ($V_f \sim 6\%$) teria algum efeito reforçante, comprovando o publicado por Matthews e Rawlings [3], segundo os quais a condição de compósito só é atingida se as fases apresentam um teor $> 5\%$. Foi possível corroborar esse fato com incrementos de 80 e 21% para o FCE e de 41 e 23% para o FVE nos modos tração e flexão, respectivamente, e em relação à matriz sem reforço. Os compósitos hierárquicos foram comparados diretamente com a condição controle reforçada, obtendo-se incrementos em tração e flexão de 27 e 9% para o FCEM a respeito de FCE, e de 11 e 2% para o FVEM a respeito de FVE.

Figura 60 – Gráficos apresentando as propriedades mecânicas dos sistemas estudados em modo (a) tração e (b) flexão de três pontos

Fonte: elaboração própria.

A partir dos sistemas tratados com TOCNs, obtiveram-se valores nos modos tração e flexão de 17 e 11%, respectivamente, para os compósitos hierárquicos FCET em relação à referência FCE. No entanto, o sistema hierárquico reforçado com fibra de vidro FVET não apresentou variações significativas, com diferenças de 3 e -0,4% em comparação com o sistema com base FVE testado sob as mesmas condições.

O resultado em RAT dos sistemas compósitos reforçados com monofilamentos

unidirecionados indicou que, para as condições FCEM e FCET, a influência longitudinal de dissipação e transferência de cargas da nanofase é suficientemente alta e decisiva para diminuir as possibilidades de descolamento interfacial e posterior ruptura. Deste resultado pode ser inferido que o aporte das fibras principais orientadas transversalmente na direção de carregamento nos laminados quase-isotrópicos parece não contribuir de maneira dominante sob a resistência mecânica em tração.

Os resultados obtidos neste capítulo a partir desse modo de carregamento podem ser considerados superiores em comparação com os apresentados pelos compósitos laminados do capítulo 4 devido ao volume de fibra utilizado nos primeiros ser notavelmente maior. Isto poderia também ser devido a outros fatores, entre os quais estão: (1) a resistência mecânica longitudinal medida para fibras unidirecionadas é maior que a observada em tecidos bidirecionados; (2) a eliminação de regiões interlaminares com o arranjo proposto neste capítulo pode ter diminuído regiões vulneráveis à falha do compósito, em virtude de as interlâminas serem constituídas principalmente por resina não reforçada; (3) o método de manufatura do material compósito utilizado pode ter tido grande influência e um sistema de baixa viscosidade (50% inferior à do utilizado na pesquisa anterior) seria responsável por uma melhor impregnação do reforço.

Figura 61 – Aumentos percentuais em módulo elástico nos modos tração e flexão dos sistemas hierárquicos em relação aos sistemas controle

Fonte: elaboração própria.

Por outro lado, os compósitos FVEM, com 11% de aumento em relação à condição FVE, apresentaram resultados similares aos obtidos para os laminados quase-isotrópicos, o que corroborou a mínima contribuição da MFC como interfase em matrizes poliméricas reforçadas com vidro e sob modo trativo. A estrutura FVET, com sua redução de 0,4% em relação à condição controle, não apresentou um aporte visível da TOCNs como agente interfacial de transferência de cargas em estruturas reforçantes unidirecionadas.

Em contraste com os resultados de RAT, em modo flexão os compósitos hierárquicos atingiram um mínimo aporte mecânico em todas as condições reportadas (Figura 60b). Desta maneira, pode-se inferir que as cargas compressivas foram determinantes na resposta mecânica dos sistemas, sendo notavelmente transferidas e suportadas pelos arranjos hierárquicos laminados quase-isotrópicos estudados nos capítulos anteriores. Isto é, para os compósitos constituídos por feixes o suporte de carga compressiva é realizado principalmente pela matriz durante todo o ensaio, o que explica a resistência obtida em flexão pelo fato de a resina ser quase o dobro em comparação com o modo tração. Neste sentido, a contribuição da fibra unidirecionada é importante, porém não determinante no desempenho em flexão do arranjo compósito, sendo o aporte da NFC quase desprezível como observado para todas as condições. Esta resposta sugere que a ligação trama-urdume do tecido, incrementada devido à ação da NFC, é fundamental para se obter uma transferência de tensão efetiva no modo de flexão.

Esses incrementos em RAT e RAF são coerentes com os percentuais de ganho/perda obtidos nos módulos elásticos para as condições hierárquicas estudadas (Figura 61), o que estabelece de novo uma tendência clara da nanoestrutura MFC na restrição de movimentação da matriz na vizinhança interfacial em baixos níveis de deformação trativa.

Como ilustrado na Figura 62, os gráficos polares ajudam a entender o incremento percentual geral das principais propriedades estudadas, a partir do aumento da área dos polígonos apresentados, o que demonstra a efetividade de um sistema tratado com relação a uma condição base. O polígono preto na Figura 62 representa a resina polimérica, a qual foi superada em resposta mecânica em um 55 e 54% após ser reforçada com feixes unidirecionados de FC e FV, respectivamente.

Por conseguinte, a partir do centroide desse polígono, pode-se entender a natureza plástica do polímero não reforçado, que apresenta uma clara vantagem no suporte de carga em flexão.

Figura 62 – Gráficos polares apresentando o ganho percentual dos sistemas hierárquicos reforçados com (a) FC e (b) FV, em relação às condições controle e matriz não reforçada

Fonte: elaboração própria.

As condições FCEM e FCET apresentaram incrementos em resistência mecânica no que concerne ao sistema FCE de 15 e 12%, respectivamente, sendo a função da MFC favorável para o suporte de carga em tração e a TOCNs, ideal para o suporte carga em flexão.

Finalmente, os sistemas hierárquicos FVEM e FVET não conseguiram valores satisfatórios em aumento percentual do desempenho mecânico quando comparados com a condição base FVE, apresentando valores pouco significativos de 6 e 2%, respectivamente, o que se assemelha à resistência obtida pelo compósito sem a nanocelulose.

Referências

- [1] SAWYER, L.; GRUBB, D. T. Polymer Microscopy. Netherlands: Springer, 1996.
- [2] CHINGA-CARRASCO, G. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. *Nanoscale Res. Lett*, v. 6, p. 417, 2011. Disponível em:

<<http://www.nanoscalereslett.com/content/6/1/417>>. Acesso em: 20 mai. 2014.

[3] MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. *Composite materials*: Engineering and science. London: Woodhead Publishing, 1999. p. 392–412. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781782422501099889>>. Acesso em: 10 mar. 2017.

7 PESQUISA COMPLEMENTAR II: INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DO TEOR DE MFC NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS FCEM CONTENDO FIBRAS IMPREGNADAS PELAS VIAS DE IMERSÃO E ASPERSÃO

O objetivo desta pesquisa complementar é entender como a variação do conteúdo de MFC depositado na superfície de FC influencia as propriedades mecânicas do sistema hierárquico FCEM em relação à condição controle FCE. De maneira paralela, nesta seção será apresentado outro método de impregnação de MFC e os resultados serão comparados com o primeiro método para determinar a rota ótima. No desenvolvimento deste experimento foram consideradas três concentrações da suspensão aquosa de MFC, denotando assim que o incremento em concentração representou também um aumento no teor de MFC depositado sobre a superfície da fibra de carbono. As duas rotas de impregnação escolhidas foram (a) imersão, utilizada na pesquisa dos capítulos anteriores, e (b) aspersão ou spray. É importante mencionar que foi escolhido o sistema FCEM devido às suas excelentes propriedades, apresentadas nos capítulos anteriores desta tese.

7.1 Materiais

Os tecidos de FC utilizados neste capítulo apresentam as características previamente mencionadas na seção de materiais e métodos da pesquisa principal (ver capítulo 2). O sistema polimérico utilizado foi baseado no monômero Bisfenol A Diglicidil Eter (DGEBA) e tem uma densidade de $1,10 \text{ g/cm}^3$. Essa resina epóxi é conhecida sob o nome comercial de Araldite 5052, utilizando o endurecedor Aradur 5052. Esses polímeros foram fornecidos pela empresa Huntsman, do Brasil. A celulose microfibrilada derivada de eucalipto foi fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose, do Brasil.

7.2 Métodos

Os métodos de preparação das pré-formas de FC-MFC e os subsequentes laminados compósitos seguem as considerações estabelecidas no capítulo 2, acrescidas da utilização de três concentrações aquosas de MFC (0,1, 0,25 e 0,5% p/p) e de uma rota alternativa de impregnação de MFC (via aspersão).

Para depositar a MFC na superfície da fibra por aspersão, foi utilizado um sistema pulverizador de tinta Western-Spray equipado com um bico de 1,5 mm de diâmetro a uma pressão de 300 KPa, distanciado perpendicularmente a 250 mm da superfície da fibra. Os tecidos foram posicionados verticalmente e impregnados em ambas as faces.

A Tabela 17 apresenta o teor de MFC depositado sobre a fibra para cada concentração de suspensão utilizada. Esses valores foram calculados para cinco amostras impregnadas sob as mesmas condições e representam o percentual depositado em relação à massa das fibras (% drmf).

Tabela 17 – Teor de MFC depositado sobre a FC em função da rota de impregnação e da concentração da suspensão

Teor de MFC depositado (% drmf)			
Rota de impregnação	Concentração da suspensão (% p/p)		
	0,1	0,25	0,5
Imersão	0,06 ± 0,02	0,27 ± 0,04	0,84 ± 0,08
Aspersão	0,28 ± 0,01	0,66 ± 0,03	0,88 ± 0,03

Fonte: Elaboração própria.

O processo de infusão foi realizado em simultâneo para sete sistemas, seguindo o esquema apresentado na Figura 18 do capítulo 4. Os laminados com espessuras de 1,5 mm receberam finalmente tratamento de pós-cura a 100°C por 1h, seguindo as recomendações do fabricante de resina.

Para facilitar o reconhecimento de cada condição estudada, foram usadas as seguintes convenções:

- R: laminado referência ou sem MFC;
- I1: laminado tratado com 0,1% p/p da suspensão MFC pela rota de imersão;
- I2: laminado tratado com 0,25% p/p da suspensão MFC pela rota de imersão;

- I5: laminado tratado com 0,5% p/p da suspensão MFC pela rota de imersão;
- A1: laminado tratado com 0,1% p/p da suspensão MFC pela rota de aspersão;
- A2: laminado tratado com 0,25% p/p da suspensão MFC pela rota de aspersão;
- A5: laminado tratado com 0,5% p/p da suspensão MFC pela rota de aspersão.

Os sistemas foram caracterizados utilizando-se técnicas de estereoscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e ensaios mecânicos de tração e flexão.*

7.3 Resultados

As densidades dos sistemas compósitos e seus respectivos desvios padrão são apresentados na Tabela 18 – Densidade dos sistemas compósitos de estudo, na qual é observado um incremento nas condições tratadas com MFC em relação à condição base, corroborando os resultados previamente obtidos na pesquisa principal (capítulo 5).

Tabela 18 – Densidade dos sistemas compósitos de estudo

Amostra	ρ (g/cm³)	DP
R	1,21	0,01
I1	1,23	0,02
I2	1,25	0,00
I5	1,23	0,01
A1	1,24	0,01
A2	1,26	0,01
A5	1,24	0,01

Fonte: Elaboração própria.

A quantidade de MFC depositada sobre as fibras por meio das duas rotas de

* Para um conhecimento em detalhe das condições utilizadas na realização de cada análise, remete-se o leitor ao capítulo 4 desta tese.

impregnação pode ser observada na Figura 63, em que é claramente estabelecido que o processo de aspersão apresenta vantagens de eficiência na quantidade depositada de nanoestrutura em comparação com a rota de imersão. Para concentrações de 0,25% da suspensão aquosa, obteve-se a maior diferença em quantidade de MFC depositada sobre a FC, sendo a rota de aspersão 240% mais efetiva que o método de imersão. Para concentrações da suspensão de 0,5%, o valor parece estar mais próximo, pois a diferença percentual não atingiu 5%. A região entre as curvas de imersão e aspersão parece denotar o percentual de efetividade de um sistema de impregnação em relação ao outro, fator que poderia ser interessante, por exemplo, em pesquisas que envolvam a determinação de custos de produção.

Figura 63 – Teor depositado de MFC em função da concentração da suspensão aquosa para as rotas de impregnação estudadas

Fonte: Elaboração própria.

As imagens estereoscópicas da Figura 2 representam claramente a capacidade de impregnação das duas rotas escolhidas em comparação com a fibra referência. Pode ser observado que o processo de imersão apresenta um aumento na tendência à coalescência das nanoestruturas à medida que é incrementada a concentração da suspensão, resultando em uma grande heterogeneidade do revestimento. Por exemplo, para uma concentração da suspensão de 0,5% vários segmentos de FC foram observados livres de nanoestrutura, o que sugere que o processo de revestimento se apresenta de maneira aleatória.

Figura 64 – Imagens estereoscópicas do processo de impregnação pelos dois métodos propostos para concentrações da suspensão de 0,1, 0,25 e 0,5% p/p

Obs. A barra de escala em cada imagem indica 1 mm.
Fonte: elaboração própria.

Por outro lado, as fibras revestidas pelo método de aspersão apresentaram alta homogeneidade no recobrimento da superfície da fibra, obtendo-se um mínimo conteúdo visível de aglomerados de MFC. A marcada diferença entre os tipos de impregnação estudados pode ter relação com a razão água/MFC consumida por cada

rota, sendo favorável um mínimo valor desta para obter revestimentos mais finos e com maior conteúdo de sólido depositado. Um exemplo dessa condição é observado na imagem da concentração de 0,25% em aspersão, na qual através da camada de MFC é possível visualizar a fibra principal. Em contraposição, no caso da mesma concentração em imersão, altas razões de água/MFC podem ser responsáveis pela criação de linhas de escorregamento quando as fibras são posicionadas verticalmente durante a secagem, deixando algumas regiões com uma maior concentração de nanofibrilas. Essas linhas de fluxo podem ser observadas na Figura 3a, em contraste com a alta homogeneidade apresentada pelo recobrimento de aspersão (Figura 3b) para uma mesma concentração da suspensão. A largura de cada imagem representa 20 cm.

Figura 65 – Tecidos com 0,25% p/p da concentração de MFC impregnados por (a) imersão apresentando linhas de fluxo de MFC e (b) aspersão apresentando alta homogeneidade

Fonte: Elaboração própria.

Essas linhas de escorregamento, quando controladas, poderiam ser importantes para estudar a contribuição de nanoestruturas depositadas seguindo diferentes padrões ou geometrias sobre as fibras, [1] estabelecendo direcionamentos preferenciais de reforço/falha interfacial.

A Figura 4 apresenta a RAT última dos sistemas estudados, na qual é visível a ação reforçante da nanocelulose em baixas concentrações para ambos os processos de impregnação apresentados.

No processo de impregnação via aspersão, a condição de maior favorabilidade resultou ser a de 0,1% p/p da suspensão aquosa, com um incremento de 28% em relação à condição base. O processo de impregnação com concentrações de 0,25 e 0,5% p/p da suspensão aquosa via aspersão resultou em detrimento das propriedades mecânicas em tração, reduzindo os valores da condição base em 11 e 18%, respectivamente.

Para o processo de imersão, as condições de 0,1 e 0,25% p/p da suspensão de MFC incrementaram em 21 e 16%, respectivamente, a RAT do laminado controle, sendo desfavorável a incorporação de MFC a partir de uma suspensão de 0,5% p/p, que teve um detrimento de 18% em comparação com a condição referência.

Comparando as duas rotas de impregnação, pode-se estabelecer uma tendência similar no comportamento mecânico em função das concentrações da suspensão de MFC, sendo levemente superior a rota de aspersão para uma concentração de 0,1% p/p, o que indica que a ação da MFC interfacial é mais eficiente em condições de insaturação.

Fonte: Elaboração própria.

Para o modo flexão os comportamentos mecânicos atingidos foram ainda menores em comparação aos obtidos em modo tração para as mesmas condições estudadas. Desse modo, pode ser observado pela Figura 5 que, para o método de impregnação por aspersão, a condição de maior favorabilidade foi marcada pela

suspensão de 0,1% p/p, a qual gerou um incremento do 11% em RAT em relação à condição não tratada. Em contraste, as condições nas quais foi incorporada MFC utilizando suspensões de 0,25 e 0,5% p/p reduziram as propriedades mecânicas em relação ao compósito referência em 11 e 35%, respectivamente. Já para a rota de imersão, os resultados não foram melhores, uma vez que a incorporação de MFC a partir de suspensões com concentrações de 0,1 e 0,25% p/p somente superou em 5 e 2% as propriedades apresentadas pelo compósito base. Finalmente, um detrimento de 5% em comparação com a RAF obtida pelo laminado referência foi o resultado de incorporar a MFC utilizando uma concentração da suspensão de 0,5% p/p. Para esse modo de ensaio, a condição de maior resposta mecânica foi a que envolveu 0,1% p/p de MFC utilizando a rota de aspersão como via de impregnação.

Fonte: Elaboração própria.

Relacionando os resultados mecânicos obtidos com a quantidade de MFC depositada sobre a fibra (Figura 1), pode-se estabelecer uma condição ideal de impregnação ($\%drmf \sim 0,28$) que contribuiu à obtenção do melhor desempenho mecânico dos compósitos hierárquicos. Os nanorreforços são ilustrados para a condição 0,1% de MFC impregnados por imersão (setas da Figura 6a) e por aspersão (setas da Figura 6b), apresentando uma clara integração com as fases principais do compósito, o que claramente resultou numa hierarquização da estrutura compósita e trouxe posteriores aumentos de resistência mecânica. Ademais, valores superiores ao $\%drmf$ ideal representaram condições de tratamento desnecessárias e, em alguns casos, prejudiciais para o comportamento mecânico das estruturas compósitas.

Figura 68 – Fratura após tração das principais condições hierárquicas limite. O lado esquerdo representa a impregnação por imersão, enquanto o lado direito, a impregnação por aspersão, para concentrações da suspensão de 0,1% (acima) e 0,5% (abaixo), respectivamente

Fonte: elaboração própria.

Por outro lado, os resultados obtidos a partir dos dois modos de carregamento indicaram que a saturação da superfície da fibra com maiores quantidades de MFC resultou no detrimento da região interlaminar, diminuindo a resistência em tração e flexão do compósito hierárquico. Aparentemente, uma alta quantidade de nanocelulose evita a penetração do sistema matricial diminuindo a adesão entre fases, incrementando assim a falha por delaminação, como observado nas Figuras 6c-d.

Para obter uma explicação mais aprofundada da razão pela qual as nanoestruturas apresentaram, na maioria dos casos, incrementos mecânicos em relação aos compósitos não modificados, recomendamos ao leitor revisar os resultados e as discussões dos capítulos anteriores junto com os documentos sugeridos [1–6].

Referências

- [1] SZEBÉNYI, G.; CZIGÁNY, T.; MAGYAR, B. 3D printing-assisted interphase engineering of polymer composites: *Concept and feasibility*, v. 11, p. 525–530.
- [2] URIBE, B. E. B. et al. Low-cost, environmentally friendly route for producing CFRP laminates with microfibrillated cellulose interphase. *Express Polym. Lett.*, v. 11, p. 47-59, 2017. Acesso: 01 fev. 2017.
- [3] URIBE, B. E. B.; CARVALHO, A. J. F.; TARPANI, J. R. Low-cost, environmentally friendly route to produce glass fiber-reinforced polymer composites with microfibrillated cellulose interphase. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 44183, p. 1-9, 2016. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.44183>>.
- [4] URIBE, B. E. B.; TARPANI, J. R. Interphase analysis of hierarchical composites via transmission electron microscopy. *Compos. Interfaces*, v. 6440, p. 1-11, 2017. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09276440.2017.1299428>>. Acesso em: 01 fev. 2017.
- [5] KARGER-KOCSIS, J.; MAHMOOD, H.; PEGORETTI, A. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites. *Prog. Mater. Sci.*, v. 73, p. 1-43, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642515000328>>. Acesso em: 12 dec. 2015.
- [6] QIAN, H. et al. Carbon nanotube-based hierarchical composites: a review. *J. Mater. Chem.*, v. 20, p. 4751, 2010.

8 CONCLUSÕES

Neste trabalho de pesquisa, um método inovador de manufatura de PMCs hierárquicos de alto desempenho conformados via RIFT, baseado na fácil incorporação de nanocelulose diretamente sobre as superfícies de fibra de carbono e vidro, foi desenvolvido e apresentado. Algumas das considerações mais importantes do trabalho serão expressas a seguir.

O método de μ CT utilizado foi apropriado para a determinação dos percentuais volumétricos das fases principais em cada um dos sistemas compósitos de estudo, sendo relevante na caracterização dos defeitos do material. No entanto, em virtude de as nanoestruturas não serem visíveis dada a resolução dessa técnica, puderam ser encobertas pelas fases principais do compósito, obtendo-se uma mínima margem de erro no percentual de fases calculado. Assim, para materiais contendo fases nanométricas, sugere-se a utilização de técnicas de nanotomografia computadorizada que permitam análises com uma maior resolução.

Em termos gerais, o ganho percentual total dos sistemas hierárquicos em relação às respectivas condições controle, baseado nas três propriedades mecânicas estudadas (RAT, RAF e SBS), foi de 50,4% para FCEM, 42,9% para FCET, 28,9% para FVEM e 39,3% para FVET, respectivamente. Dessa forma pode ser concluído que o método de incorporação de NFC escolhido nesta pesquisa foi eficiente no melhoramento do desempenho mecânico dos compósitos FCE e FVE para todos os sistemas propostos, sendo os mais representativos de cada família o sistema FCEM e o sistema FVET, respectivamente. No entanto, as quatro condições hierárquicas investigadas apresentaram um aumento notável em resistência à flexão e à delaminação, o que sugere que a nanofase representa uma clara contribuição na transferência de cargas na direção da espessura (por fora do plano). Esse comportamento indica também que os reforços hierárquicos incorporados em arranjos quase-isotrópicos podem constituir uma importante estrutura na dissipação de cargas de impacto.

As nanoestruturas MFC ricas em grupos OH- e as do tipo TOCNs ricas em

grupos OH⁻ e COO⁻ apresentaram uma alta predisposição para a formação de interações de hidrogênio com as fibras de vidro, por estas possuírem grupos OH⁻ na estrutura. Essa propriedade indica que a adesão dos sistemas FV-MFC e FV-TOCNs foi principalmente devida a interações do tipo Van der Waals que incrementaram as ligações de tipo secundárias, aumentando a área superficial da fibra de vidro e sua textura superficial. Por outro lado, apesar de a fibra de carbono possuir uma superfície química inerte, alguns grupos como OH⁻ e >C=O são gerados devido ao oxigênio presente na atmosfera, incrementando a possibilidade de ligações secundárias com as nanofibras de celulose.

A partir de DMA conclui-se que a ação hierárquica da NFC depositada sobre a estrutura principal de reforço foi decisiva sob as cargas flutuantes a altas temperaturas, compensando a rigidez limitada do polímero para temperaturas acima da T_g , o que resultou no aumento do E' para todos os casos estudados. Também a adesão matriz-reforço foi incrementada após a incorporação de NFC no tocante às condições controle para todos os casos estudados, fato que está relacionado com a diminuição da relação $\tan\delta$.

A partir de diferentes técnicas microscópicas, os mecanismos de reforço e tenacificação dos compósitos hierárquicos foram claramente identificados com observações das fases na micro e nanoescala, sendo algumas considerações citadas na sequência: (1) a partir de AFM observou-se que aspectos como a rugosidade e a topografia das fibras principais foram fundamentais para facilitar a adesão mecânica das nanoestruturas sobre os reforços de FC e FV e, nesse sentido, a fibra de carbono resultou ser mais apropriada para interagir mecanicamente com a nanocelulose em comparação com a fibra de vidro; (2) a partir de MEV foram determinados os tamanhos das nanoestruturas utilizadas, denotando que a subestrutura MFC claramente apresentou uma maior tendência a agrupamentos, o que traduziu-se em conglomerados de maior largura (>20 nm) e heterogeneidade. De outro lado, a nanoestrutura TOCNs apresentou larguras inferiores (<20nm) e maior regularidade em forma, o que a sugere como uma nanofibra de maior relação de aspecto em relação à MFC. Também foram observados, para ambos os tipos de nanocelulose, comprimentos na escala micrométrica, o que favoreceu a ligação de fibras principais, assim como o reforço de regiões de resina mais afastadas da vizinhança interfacial, resultando no incremento de tenacidade à fratura e resistência mecânica dos sistemas

hierárquicos. Utilizando-se METV-EDS para lamelas preparadas via FIB, foram obtidas interfaces volumétricas com tamanhos mínimos de 23 e 33 nm para os sistemas FCET e FVEM, respectivamente, apresentando-se essa como uma técnica nova e de alta precisão para a caracterização de interfaces de compósitos hierárquicos.

A partir da pesquisa complementar, foi concluído o seguinte: (a) a influência da NFC sobre um sistema orientado é notável quando carregada sobre tração, e desprezível sobre o modo de flexão, indicando que neste último modo a ligação trama-urdume fornecida pela NFC foi fundamental no aumento de propriedades dos laminados quase-isotrópicos da pesquisa principal; (b) o método alternativo de aspersão se apresentou como promissor em comparação com o método de imersão para teores depositados de 0,28% drmf para a suspensão 0,1% p/p, sendo valores superiores desnecessários e, em alguns casos, prejudiciais para o comportamento mecânico das estruturas compósitas hierárquicas de carbono reforçadas com MFC.

Desse modo, espera-se que este trabalho de pesquisa possa contribuir para um maior conhecimento das estruturas hierárquicas de reforço em PMCs do tipo CFRP e GFRP contendo nanocelulose interfacial, avançando assim num campo pouco explorado no país que tem alto impacto industrial e científico.

8.1 RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS DERIVADAS DESTE TRABALHO

- Estudo das propriedades de impacto a baixa e alta energia dos diferentes sistemas hierárquicos apresentados, ou daqueles que apresentaram melhores propriedades em flexão e resistência interlaminar.
- Estudo da influência das condições de alta umidade nas propriedades mecânicas dos compósitos estudados em função de variáveis como tempo e temperatura.
- Tratamento químico seletivo de fases, procurando uma alta compatibilidade com as outras fases do compósito e melhorando a adesão interfacial.

- Estudo de métodos alternativos de impregnação de nanoestruturas sobre os tecidos de fibras principais que resultem em interfases de alta homogeneidade e controle.
- Estudo da relação de defeitos em materiais compósitos em função da quantidade e forma das nanoestruturas depositadas para diferentes arranjos, tendo como interfases as nanoestruturas estudadas e como técnicas a micro e nanotomografia.