


unesp  **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ
BIBLIOTECA PROF. "CARLOS ALBERTO DE BUARQUE BORGES"

JULIANA BOVI DE OLIVEIRA

**OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CARBONO A PARTIR DO PROCESSO DE
ELETROFIAÇÃO**

Guaratinguetá
2016

JULIANA BOVI DE OLIVEIRA

OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CARBONO A PARTIR DO PROCESSO DE
ELETROFIAÇÃO

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Co-orientadora: Prof^a Dr^a Lília Müller Guerrini

Guaratinguetá
2016

Oliveira, Juliana Bovi de
Obtenção de Nanofibras de Carbono a partir do Processo de Eletrofiação /
O48o Juliana Bovi de Oliveira – Guaratinguetá, 2016.
99 f. : il.

Bibliografia: f. 89-99

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá, 2016.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coorientadora: Prof^a Dr^a Lília Müller Guerrini

1. Nanofibras de carbono 2. Carbonização 3. Eletrofiação I. Título


CDU 677.2(043)

JULIANA BOVI DE OLIVEIRA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. EDSON COCCHIERI BOTELHO
UNESP/FEG


Prof.ª Dr.ª MIRABEL CERQUEIRA REZENDE
UNIFESP/ICT


Prof.ª Dr.ª SILVIA SIZUKA OISHI
INPE/LAS

Março de 2016

DADOS CURRICULARES

JULIANA BOVI DE OLIVEIRA

| | |
|------------|---|
| NASCIMENTO | 20.12.1988 – LIMEIRA / SP |
| FILIAÇÃO | Sonia Maria Bovi de Oliveira Júlio César de Oliveira |
| 2009/2013 | Curso de Graduação Engenharia de Materiais - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá / UNESP |

À memória do meu primo, Guilherme Bovi Baptistella, que passou tão rápido por nós e que tinha uma verdadeira paixão pela vida.

Aos meus amáveis pais Júlio e Sonia, que sempre me proporcionaram muito carinho e amor, me incentivando em meus projetos de vida e apoiando minhas escolhas. Por essa razão, gostaria de dedicar a vocês, minha imensa gratidão...

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo a Deus por mais essa conquista e por todas as oportunidades que eu tive e terei na vida, em quem sempre confio;

Aos meus queridos pais, Júlio César de Oliveira e Sonia Maria Bovi de Oliveira pelo carinho, apoio, ajuda e incentivos incondicional;

Ao meu orientador Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho, pela oportunidade de trabalhar neste projeto, pela dedicação e confiança, pela aprendizagem e incentivos;

À minha co-orientadora Prof^a Dr^a Lilia Müller Guerrini pela participação durante todo o trabalho, pela ajuda, dedicação e pelas sugestões;

À Dra. Silvia Sisuka Oishi pela ajuda ao longo deste projeto e pela colaboração nas análises da estrutura cristalina do material processado;

Ao Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein pela contribuição nas análises microscópicas e difração de raios X.

À Luíza dos Santos Conejo pela amizade, pela ajuda durante minha pesquisa e pela colaboração nas análises térmicas.

As meninas da república “Super Rep” pela amizade, carinho, ajuda, incentivo e apoio;

Aos meus amigos, Tatiana, Carolina, João Pedro, Reginaldo, Sabrina, Mariana, Rúbia, Giovanni, Cristiano, Bruno, Alberto, Daniel, Natássia e Samia, pelo carinho, amizade, apoio, ajuda e incentivo;

À Capes pelo auxílio financeiro.

A todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

“Se um dia tiver que escolher entre o mundo e o amor lembre-se: se escolher o mundo ficará sem o amor, mas se escolher o amor com ele você conquistará o mundo”

Albert Einstein

OLIVEIRA, J. B. **Obtenção de Nanofibras de Carbono a partir do Processo de Eletrofição**. 2016. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

RESUMO

Nos últimos anos, reforços constituídos de nanoestruturas em carbono, tais como nanotubos de carbono, fulerenos, grafenos e nanofibras de carbono, vêm sendo muito pesquisados devido às suas elevadas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. Uma vez que, as nanofibras de carbono consistem em um reforço contínuo (ou na forma de mantas) de elevada área superficial específica, associado ao fato de que estas podem ser obtidas a um baixo custo e em grandes quantidades, estas vêm se mostrando vantajosas quando comparadas aos tradicionais nanotubos de carbono. Assim, as nanofibras de carbono são ótimas candidatas para a obtenção de materiais avançados, podendo estas serem utilizadas como reforços em compósitos com diversas aplicações, tais como em implantes neurológicos e ortopédicos, como suportes de catalisadores, artefatos para aplicações aeroespaciais, dentre outras. Desta forma, o objetivo principal deste trabalho é a produção de nanofibras de carbono, empregando como precursora a manta de poliacrilonitrila (PAN) obtida pelo processo de eletrofição via solução polimérica, com posterior utilização como reforço em compósitos poliméricos. Neste trabalho, uma manta de poliacrilonitrila com nanofibras de diâmetro de aproximadamente (375 ± 85) nm foi obtida por eletrofição, sendo esta posteriormente carbonizada. A massa residual resultante do processo de carbonização foi de aproximadamente 38% em massa, com uma redução de 50% nos diâmetros das nanofibras após a queima das mantas de PAN, sendo que as mesmas apresentaram um rendimento de 25%. Na análise da estrutura cristalina do material carbonizado, verificou-se que o material apresentou uma desorganização estrutural. E a partir do ensaio de condutividade elétrica da manta carbonizada, concluiu-se que o material se comporta como um semi-condutor. O compósito de nanofibras de carbono/resina epóxi processado apresentou módulo de elasticidade de $(3,79 \pm 0,48)$ GPa, temperatura de transição vítrea (T_g) na faixa de 108,9 a 135,5°C, e um coeficiente de expansão térmica linear entre a faixa de $68 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ e $408 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

PALAVRAS-CHAVE: Poliacrilonitrila, eletrofição, nanofibras de carbono, carbonização.

OLIVEIRA, J. B. **Carbon Nanofibers obtained from the Electrospinning Process**. 2016. 99f. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

ABSTRACT

In recent years, reinforcement consisting of carbon nanostructures, such as carbon nanotubes, fullerenes, graphenes, and carbon nanofibers has been very researched due to its mechanical, electrical and thermal properties, besides having good thermal conductivity, mechanical resistance and high surface area. Since the carbon nanofibers comprise a continuous reinforcing with high specific surface area, associated with the fact that they can be obtained at a low cost and in large amounts, they have shown to be advantageous compared to traditional carbon nanotubes. Thus, the carbon nanofibers are excellent candidates in order to obtain advanced materials, and these can be used as reinforcements in composites with several applications such as for example, neurological and orthopedic implants, integrates in catalysts systems, devices for aerospace applications, among others. So, the main objective of this work is the processing of carbon nanofibers, using PAN as a precursor, obtained by the electrospinning process via polymer solution, with subsequent use for applications as reinforcement in polymer composites. In this work, PAN nanofibers were produced by electrospinning with a diameter of approximately (375 ± 85) nm. The resulting residual weight after carbonization was approximately 38% in mass, with a diameters reduction of 50%, and the same showed a yield of 25%. From the analysis of the crystallinity structure of the carbonized material, it was found that the material presented a disordered structure. From the electrical conductivity results of the specimens, it was concluded that the material behaves as a semi-conductor. The epoxy resin/carbon nanofiber composite presented an elastic modulus value of (3.79 ± 0.48) GPa, a glass transition temperature (T_g) in the range from 108.9 to 135.5 °C and a linear thermal expansion coefficient within the range of $68 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ and $408 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

KEYWORDS: Polyacrylonitrile, electrospinning, carbon nanofibers, carbonization.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Consumo da fibra de carbono globalmente (em toneladas) por sua aplicação | 24 |
| Figura 2 - Capacidade de produção, por região, da fibra de carbono | 25 |
| Figura 3 - Reação de polimerização da acrilonitrila | 27 |
| Figura 4 - Reação de formação de ligação cruzada entre os grupos nitrílicos | 27 |
| Figura 5 - Diferentes defeitos observados na formação de fibras de PVP (a) material seco, (b) fusão de fibras, (c) contas ou "beads", (d) gota explodida "splash" | 36 |
| Figura 6 – Micrografia da manta de PVP | 37 |
| Figura 7 – Fluxograma das atividades realizadas neste trabalho | 39 |
| Figura 8 - Equipamento de eletrofição utilizado neste trabalho | 41 |
| Figura 9 - Apresentações dos perfis das curvas TGA: a) TGA dinâmica; b) TGA isotérmica; c) TGA quasi-isotérmica | 42 |
| Figura 10 – Forno elétrico feito sob encomenda | 46 |
| Figura 11 - Geometria para difração da radiação X | 48 |
| Figura 12 - Relação entre o ângulo de Bragg (θ) e o ângulo de difração calculados experimentalmente (2θ) | 49 |
| Figura 13 - Molde de silicone | 53 |
| Figura 14 - Funcionamento do DMA | 55 |
| Figura 15 - Gráfico representativo da tan delta e dos módulos E' e E'' em função da temperatura | 56 |
| Figura 16 – Manta de PAN obtida com concentração de 5% m/m | 58 |
| Figura 17 - Manta de PAN obtida com concentração de 6% m/m | 59 |
| Figura 18 - Manta de PAN obtida com concentração de 4% m/m | 59 |
| Figura 19 – PAN eletrofiada por 6 h (6% m/m) | 61 |
| Figura 20 – (a) SEM da manta de PAN eletrofiada com tensão de 18,8 kV e (b) histograma de distribuição de frequência | 62 |
| Figura 21 – (a) SEM da manta de PAN eletrofiada com tensão de 20,4 kV e (b) histograma de distribuição de frequência | 63 |
| Figura 22 – (a) SEM da manta de PAN eletrofiada com tensão de 21,8 kV e (b) histograma de distribuição de frequência | 63 |
| Figura 23 – SEM da fibra de PAN | 64 |
| Figura 24 – Histograma de distribuição de diâmetros das fibras de PAN | 65 |
| Figura 25 – Curva de TGA/DTG da PAN | 66 |

| | |
|--|----|
| Figura 26 - Curva de DSC da manta de PAN eletrofiada por 6 h | 67 |
| Figura 27 - Curva de DSC da manta de PAN eletrofiada por 12 h | 68 |
| Figura 28 – Manta de PAN carbonizada | 69 |
| Figura 29 - Imagens obtidas por SEM: (a) fibras de PAN eletrofiada; (b) fibras de PAN após carbonização | 70 |
| Figura 30 - Imagem obtida por SEM da fibra de PAN carbonizada | 71 |
| Figura 31 - Histograma de distribuição de diâmetros das fibras de PAN após carbonização .. | 71 |
| Figura 32 - Espectros de espalhamento Raman de primeira ordem do material carbonizado, analisado em três regiões distintas da amostra | 73 |
| Figura 33 - Espectro de espalhamento Raman de primeira e segunda ordem do material carbonizado, analisado em uma única região | 74 |
| Figura 34 – Difratoograma de raios X do material carbonizado | 76 |
| Figura 35 – Compósitos de resina epóxi/manta de nanofibra de carbono: (a) Compósito processado com 30 min de vácuo, antes da resina epóxi atingir sua temperatura de cura; (b) Compósito processado com vácuo durante todo o processo de cura da resina epóxi..... | 79 |
| Figura 36 – Micrografia óptica da interface do compósito | 80 |
| Figura 37 - Resultado da análise dinâmico-mecânica da resina epóxi | 83 |
| Figura 38 – Resultado da análise dinâmico-mecânica do compósito | 83 |
| Figura 39 – Resultados de TMA para a resina epóxi | 84 |
| Figura 40 – Resultados de TMA para o compósito de resina epóxi/manta de nanofibras de carbono | 85 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Valores da massa das mantas de PAN e suas respectivas espessuras..... | 60 |
| Tabela 2 - Parâmetros das bandas D e G do material carbonizado em três regiões diferentes da amostra e a correspondente intensidade relativa (I_D/I_G)..... | 73 |
| Tabela 3 - Parâmetros dos picos de primeira ordem D e G e o de segunda ordem do material carbonizado (medidos por três vezes) e a correspondente intensidade relativa (I_D/I_G)..... | 75 |
| Tabela 4 - Parâmetros das bandas 002 e 100 e valores da distância interplanar (d_{002}), altura do empilhamento (L_c) e largura do empilhamento (L_a) da amostra do material carbonizado..... | 76 |
| Tabela 5 – Valores de corrente elétrica aplicada (A) e seus respectivos valores de resistividade (Ω/sqr) e tensão (mV) elétrica..... | 78 |
| Tabela 6 – Resultados do ensaio de vibração..... | 80 |
| Tabela 7 – Coeficientes de expansão térmica linear, α , para as amostras de resina epóxi e do compósito estudado nesse trabalho..... | 85 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 15 |
| 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS | 15 |
| 1.2 OBJETIVOS | 17 |
| 1.3 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO | 18 |
| 2 REVISÃO DA LITERATURA | 19 |
| 2.1 MATERIAIS CARBONOSOS | 19 |
| 2.1.1 Fibras de carbono | 23 |
| 2.2 COMPÓSITOS AVANÇADOS | 29 |
| 2.3 MICRO E NANOMATERIAIS | 31 |
| 2.3.1 Micro e nanofibras de carbono | 32 |
| 2.4 ELETROFIAÇÃO | 34 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 39 |
| 3.1 MATERIAIS | 40 |
| 3.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO | 40 |
| 3.3 ELETROFIAÇÃO | 40 |
| 3.3.1 Métodos de caracterização da fibra de PAN eletrofiada | 41 |
| 3.3.1.1 Análise térmica | 41 |
| 3.3.1.1.1 Termogravimetria e termogravimetria derivada (DTG)..... | 41 |
| 3.3.1.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)..... | 44 |
| 3.3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) | 45 |
| 3.4 CARBONIZAÇÃO DAS FIBRAS DE PAN APÓS O PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO | 45 |
| 3.4.1 Método de caracterização para o material carbonizado..... | 46 |
| 3.4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) | 46 |
| 3.4.1.2 Espectroscopia Raman..... | 46 |
| 3.4.1.3 Difração de raios X (DRX)..... | 48 |
| 3.4.1.4 Condutividade elétrica..... | 50 |
| 3.5 PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO DE RESINA EPÓXI REFORÇADO COM MANTA DE NANOFIBRA DE CARBONO | 52 |
| 3.5.1 Métodos de caracterização do compósito | 53 |
| 3.5.1.1 Ensaio de vibração via excitação por impulso..... | 53 |
| 3.5.1.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA)..... | 54 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.5.1.3 | Análise termomecânica (TMA)..... | 57 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 58 |
| 4.1 | MANTAS DE PAN PRODUZIDAS POR ELETROFIAÇÃO..... | 58 |
| 4.1.1 | Variação do parâmetro: Concentração da solução PAN/DMF..... | 58 |
| 4.1.2 | Variação do parâmetro: Tempo de eletrofiação da solução de PAN/DMF..... | 60 |
| 4.1.3 | Variação do parâmetro: Tensão..... | 62 |
| 4.1.4 | Microscopia eletrônica de varredura da manta de PAN processada por 12 h | 64 |
| 4.1.5 | Comportamento térmico das mantas de PAN produzidas por eletrofiação | 65 |
| 4.2 | MANTA DE NANOFIBRAS DE CARBONO..... | 69 |
| 4.2.1 | Análise da morfologia das mantas de nanofibras de carbono..... | 70 |
| 4.2.2 | Análise por espectroscopia Raman da manta de nanofibras de carbono..... | 72 |
| 4.2.3 | Análise da estrutura cristalina da manta de nanofibras de carbono..... | 75 |
| 4.2.4 | Condutividade elétrica | 77 |
| 4.3 | COMPÓSITO DE RESINA EPÓXI/MANTA DE NANOFIBRAS DE CARBONO | 79 |
| 4.3.1 | Análise do ensaio de vibração por impulso do compósito..... | 80 |
| 4.3.2 | Análise dinâmico-mecânica (DMA) da resina epóxi e do compósito | 81 |
| 4.3.3 | Análise termomecânica (TMA) da resina epóxi e do compósito | 84 |
| 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 87 |
| 5.1 | CONCLUSÕES | 87 |
| 5.2 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 88 |
| 5.3 | PRODUÇÃO CIENTÍFICA | 88 |
| | REFERÊNCIAS | 89 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Atualmente, os materiais carbonosos representam uma variedade de materiais com elevados interesses científico e tecnológico devido, principalmente, à sua variada aplicabilidade em diferentes áreas do conhecimento. Estes materiais vêm sendo aplicados nos setores aeronáutico, automobilístico, siderúrgico e eletroquímico, assim como na indústria nuclear, na produção de freios especiais, e em sistemas de filtros e baterias (FREITAS, 2000).

Os materiais carbonosos são constituídos essencialmente do elemento carbono, com teores superiores a 99% em massa, podendo ser encontrados na natureza ou sintetizados pelo homem. Quando sintetizados, estes são obtidos industrialmente ou em laboratório, manufaturados pelo uso de matérias-primas com elevado teor de carbono fixo, tais como: coques, carvões, resinas poliméricas, piches e gases orgânicos, sendo predominantemente materiais poligranulares, compostos de partículas, fibras e ligantes de origem orgânica (FERRARI; REZENDE, 1998).

Recentemente, o principal interesse na utilização de materiais carbonosos encontra-se na possibilidade de, após a carbonização, estes adquirirem propriedades específicas para determinados tipos de aplicações. Diversos processos físicos e químicos podem ser utilizados em seu preparo, incluindo-se, dessa maneira, os tratamentos térmicos, processos de dopagem e de ativação, modelagem de forma, entre outros (TRUNG et al, 2015). Em grande parte dos casos, qualquer que seja o objetivo específico de um determinado processo de preparação sobre um material à base de carbono, o controle adequado dos tratamentos térmicos é uma das etapas mais importantes. É por meio de tratamentos térmicos que um determinado precursor orgânico se transforma em coque (carbonização), ou uma amostra de carvão tem sua área superficial amplamente aumentada (ativação física ou química), ou ainda que uma fibra de carbono adquire resistência mecânica. Para a obtenção de materiais carbonosos, o tratamento térmico pode ser realizado em atmosfera inerte ou oxidante (FREITAS, 2000; STRELKO; STAVITSKAYA; GORLOV, 2014).

O processamento de materiais poliméricos em tamanhos micrométricos e nanométricos vêm recentemente conquistando maior atenção para aplicações específicas, devido às suas excelentes propriedades multifuncionais e numerosas aplicações associadas à tecnologia, principalmente, na área biomédica. Nanopartículas de diferentes tamanhos e formas possuem

propriedades ópticas distintas, podendo ainda apresentar características magnéticas, elétricas e catalíticas superiores, quando um mesmo material é comparado tendo dimensões acima da nanométrica. Os materiais em escalas micro e nanométricas podem ser utilizados como elemento de reforço em matrizes poliméricas, cerâmicas e metálicas, formando compósitos avançados ou podem, ainda, serem utilizados de forma isolada, sem a presença da matriz. Para este último caso, estes podem ser aplicados como: revestimentos de pele humana, fabricação de órgãos artificiais, próteses vasculares, e em sistemas de filtração e de liberação controlada de fármacos (BRITO JR et al, 2009; ZHU et al, 2015).

Na última década, as microfibras e nanofibras de carbono foram muito estudadas, devido principalmente às suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Estas fibras promovem boa condutividade térmica, elevada área superficial, elevada estabilidade química e boa resistência mecânica. Além disso, as microfibras e nanofibras apresentam a vantagem de apresentarem baixo custo quando comparadas aos nanotubos de carbono e podem ser obtidas rapidamente em elevada quantidade. Desta forma, elas são excelentes candidatas para a aquisição de materiais avançados para a obtenção de micro e nanoreforços de materiais poliméricos, em implantes neurológicos e ortopédicos, como suportes de catalisadores, entre outros (MAPKAR, 2008; PIRES, 2009).

A produção de mantas constituídas por fibras interconectadas de diâmetros na ordem de micrômetros e nanômetros pode ser obtida pelo processo de eletrofiação via solução polimérica. Na solução polimérica, a qual no processo de eletrofiação se encontra em um tubo capilar, um eletrodo é conectado à uma fonte de alta tensão positiva ou negativa e este é inserido na solução polimérica contida no tubo. Inicialmente, a solução se apresenta na forma de uma gota na extremidade do capilar. Posteriormente, a superfície da gota se alonga para formar um cone (denominado de cone de Taylor), devido ao aumento da tensão elétrica. Na sequência, um jato da solução é liberado, o solvente se evapora e o polímero solidifica-se, formando uma manta fibrilica que se deposita em um coletor metálico sob aterramento. Durante este processo, alguns fatores podem influenciar significativamente na aquisição e no tamanho do diâmetro das mantas fibrilicas formadas, dentre estes se destacam: a tensão elétrica aplicada; a concentração polímero/solvente; a vazão da solução do capilar e a distância de trabalho. A distância de trabalho é definida como a distância entre a saída da solução até o coletor (GUERRINI et al, 2006; COSTA et al, 2012a; SAIDEL, 2009).

A poliácrlonitrila (PAN) é um polímero sintético obtido a partir da polimerização da acrlonitrila. Esse material, quando submetido ao aquecimento acima de 180°C, apresenta a ciclização dos grupamentos nitrílicos ($-C\equiv N$) de sua cadeia molecular. O produto resultante da

degradação térmica da PAN é um resíduo de coloração preta com elevado teor de carbono fixo e insolúvel na maioria dos solventes disponíveis. Esta característica, desfavorável para a conformação termoplástica do polímero, é útil na obtenção de um material de elevado valor agregado e tecnológico, conhecido como fibra de carbono (BRITO JR et al, 2009; BRITO JR et al, 2013). As fibras de carbono, obtidas a partir da PAN apresentam baixos valores de coeficiente de expansão térmica (valores entre $-1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ a $+1,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), que é importante para as aplicações que necessitam de estabilidade dimensional como, por exemplo, no desenvolvimento de compósitos reforçados com fibra de carbono (CRFC) (BUNSELL, 1988; MORGAN, 2005). Outra característica importante é o alto teor de carbono fixo, o qual é de aproximadamente 60% (ZANGIACOMI; BITTENCOURT, 2006). Esse fator é primordial para a obtenção de uma fibra de carbono de elevado desempenho, principalmente em relação às propriedades térmicas e mecânicas. Desta forma, o processo de eletrofiação da PAN tem sido estudado para a obtenção de diversos materiais, inclusive para a produção de micro e nanofibras de carbono (CHEN; WANG; CHEN, 2010; ARSHAD; NARAGHI; CHASIOTIS, 2011).

Neste trabalho foram produzidas mantas de carbono utilizando mantas nanofibrilicas de PAN obtidas por eletrofiação via solução polimérica, visando aplicação como reforço polimérico. A tecnologia de carbonização em mantas produzidas por eletrofiação no Brasil não tem sido reportada até o momento e, portanto, este projeto apresenta como principal inovação contribuir para a produção de mantas de carbono em âmbito nacional.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal a produção de nanofibras de carbono, utilizando como precursora a manta de poliácridonitrila obtida pelo processo de eletrofiação via solução polimérica e posterior carbonização visando aplicações como reforço em compósitos poliméricos.

Como objetivos específicos podem ser citados:

- Estudar as principais variáveis relacionadas ao processo de eletrofiação para obter mantas poliméricas de PAN com fibras de diâmetros na ordem de micrômetros e nanômetros, com distribuição homogênea e isentas de defeitos;
- Caracterizar as mantas de PAN obtidas quanto ao comportamento térmico (análise termogravimétrica, TGA, e calorimetria exploratória diferencial, DSC) e morfologia (microscopia eletrônica de varredura, SEM);

- Caracterizar as mantas de carbono quanto à morfologia (SEM), estrutura cristalina (espectroscopia Raman e difração de raios X, DRX) e condutividade elétrica;
- Produzir compósitos de mantas de carbono e resina epóxi utilizando para tal, um molde de silicone e uma estufa à vácuo, estabelecendo os parâmetros mais adequados para obtenção dos compósitos;
- Caracterizar os compósitos por meio do ensaio de excitação por impulso, análise dinâmico-mecânica (DMA) e termomecânica (TMA)

1.3 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

A apresentação desta dissertação de mestrado está dividida em 6 capítulos.

O Capítulo 1 apresenta uma breve introdução sobre o tema da dissertação e os objetivos propostos neste trabalho.

No Capítulo 2, Revisão da Literatura, é apresentada uma revisão sobre o estado da arte em materiais carbonosos, materiais compósitos, micro e nanomateriais e sobre o processo de eletrofiação.

O Capítulo 3, denominado como Materiais e Métodos, apresenta a parte experimental desenvolvida na execução deste trabalho. Nesta dissertação, as seguintes etapas dos experimentos realizados serão apresentadas: produção das fibras de PAN a partir do processo de eletrofiação; caracterização destas mantas por TGA, DSC e SEM; processo de carbonização das nanofibras de PAN resultando em nanofibras de carbono; avaliação das nanofibras de carbono por SEM, espectroscopia Raman, difração de raios-x e condutividade elétrica; processamento dos compósitos reforçados por nanofibras de carbono em matriz epóxi e as caracterizações dos compósitos a partir de ensaios de excitação por impulso, DMA e TMA.

O Capítulo 4, intitulado Resultados e Discussão, apresenta a discussão criteriosa dos principais resultados provenientes das caracterizações das mantas de PAN produzidas por eletrofiação, das mantas de carbono assim como dos resultados obtidos do compósito nanoestruturado.

No Capítulo 5, Considerações Finais, encontram-se apresentadas as principais conclusões formuladas, assim como sugestões para trabalhos futuros e a produção científica gerada diretamente relacionada com este trabalho de pesquisa.

O Capítulo 6 apresenta as Referências Bibliográficas que foram consultadas e citadas neste trabalho que estão em ordem alfabética de acordo com a norma ABNT.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MATERIAIS CARBONOSOS

Ao longo dos últimos anos, vem sendo observado que diversas propriedades relacionadas aos materiais estão sendo modificadas e, muitas vezes melhoradas, objetivando principalmente o alcance de maior qualidade associada a um melhor rendimento na sua produção e redução de custos. Essa busca contínua por melhorias vem permitindo a diversificação das funções dos materiais, ou seja, a possibilidade em se combinar diversas propriedades específicas tais como resistência mecânica, condutividades elétrica e térmica, propriedades ópticas e magnéticas, absorção ou reflexão de radiações, etc. Desta forma, estes materiais se tornam multifuncionais, deixando estes de serem apenas materiais passivos, com a função de ter somente um comportamento mecânico adequado, para transformarem-se em ativos, com diversas funções integradas (FERRARI; REZENDE, 1998).

Diante deste cenário, as estruturas químicas formadas basicamente de átomos de carbono e hidrogênio, os quais geram os denominados materiais carbonosos, possuem uma posição de destaque neste contexto, visto que estas estruturas apresentam elementos que possuem a capacidade de se ligarem indefinidamente consigo mesmo, possibilitando a formação de combinações estruturais variadas no material, por meio da modificação de matérias-primas ricas em átomos de carbono, assim como, da utilização de processos adequados de fabricação. Além disso, o elemento carbono possui um grande número de características favoráveis, que o torna um material ideal para alguns ambientes operacionais, sendo este considerado um material inerte, estável em um amplo intervalo de temperaturas (sublimando a uma temperatura de aproximadamente 3600°C em condições atmosféricas e fundindo a 4530°C) e resistente a ambientes corrosivos. Além disso, esta estrutura possui uma massa específica baixa ($>2 \text{ g/cm}^3$), quando comparado a diversas ligas metálicas (como liga de aço 1020 e 1040 que possuem massa específica de $7,85 \text{ g/cm}^3$) (CALLISTER JR, 2002; WANG et al, 2012).

De acordo com a literatura disponível, os materiais carbonosos podem ser divididos, basicamente, em dois grupos principais: os naturais (os quais são encontrados na natureza, tendo como exemplo, os carvões e as resinas poliméricas) e os sintéticos, podendo-se incluir neste grupo: as fibras de carbono, o carbono vítreo, entre outros. Os materiais carbonosos sintéticos são fabricados em laboratório ou industrialmente, sendo processados a partir da utilização de matérias-primas com elevado conteúdo de carbono fixo (acima de 50%), tais como

coques, piches, carvões, resinas, e gases orgânicos, formando, principalmente, elementos poligranulares constituídos de fibras, partículas e ligantes de origem orgânica. A partir destes processos estes materiais ainda podem ser obtidos com propriedades monolíticas, tais como o diamante sintético e o carbono vítreo monolítico (FERRARI; REZENDE, 1998; TSAI; TSENG, 2015).

As variadas estruturas cristalinas e as inúmeras formas geométricas disponíveis em materiais carbonosos possibilitam que os mesmos apresentem características multifuncionais, permitindo, dessa maneira, aplicações em diversos setores tais como: aeronáutica, siderurgia, espacial, elétrica, nuclear, química, médica, naval, entre outras (WANG et al, 2012).

Tanto os materiais carbonosos naturais quanto os sintéticos são compostos de camadas de planos de hexágonos de carbono arranjados em orbitais sp^2 com variados graus de ordenação, tendo a estrutura básica semelhante à do grafite ou constituídos por ligações sp^3 ou ainda, pela mistura híbrida de ligações sp^3 e sp^2 , como, por exemplo, os carbonos tipo diamante (FRECH JR et al, 2013; TSAI; TSENG, 2015).

A maioria dos materiais carbonosos possuem poros em sua estrutura, em consequência tanto da decomposição térmica de seus precursores orgânicos quanto de sua policristalinidade. Durante os processos de pirólise e carbonização, uma elevada quantidade de gases de decomposição pode ser gerada em uma ampla faixa de temperatura, dependendo dos precursores poliméricos a serem utilizados nestes processos. Os poros nos materiais carbonosos são gerados com formas, distribuições e dimensões variadas, pois o comportamento da evolução de gases dos precursores orgânicos encontra-se associado às condições utilizadas de processamento, podendo-se destacar: razão de aquecimento; pressão; atmosfera do forno; patamares de temperatura; saída de voláteis; dentre outros (OISHI, 2013).

Entre a grande variedade dos materiais carbonosos atualmente disponíveis encontram-se aqueles que podem ser obtidos a partir dos precursores poliméricos, podendo-se citar a fibra de carbono, o carbono vítreo, o negro de fumo, determinados carvões, os carbonos anisotrópicos (grafites e coques), e, ultimamente, os chamados materiais carbonosos modernos podendo-se citar como exemplos nesta classe de material: os compósitos de carbono reforçados com fibras de carbono; os fulerenos; os nanotubos de carbono; e o grafeno, dentre outros (FERRARI; REZENDE, 1998; FRECH JR et al, 2013). Estes materiais ainda podem ser classificados em dois grupos: os que produzem carbono “grafitizável” e os que produzem carbono “não grafitizável”. Os materiais carbonosos grafitizáveis são definidos como qualquer forma de carbono desordenado, que pode ser transformado em estruturas grafiticas após ser submetido a tratamentos térmicos a temperaturas acima de 2000°C , sob atmosfera inerte ou vácuo

(tratamento de grafitação). Já o carbono “não grafítizável” é aquele que não se transforma em grafite, ainda que sofra tratamentos térmicos a elevadas temperaturas. Um dos exemplos de precursor polimérico que pode ser considerado para a obtenção de um carbono “grafítizável” é o poli(acetato de vinila) (PVAC). Como exemplo de precursor que pode ser utilizado para a obtenção de um carbono “não grafítizável” tem-se o poli(álcool furfurílico) (PFA) (FREITAS, 2000; OISHI, 2009).

Os carbonos poliméricos, com estrutura básica geralmente similar à do grafite, podem apresentar propriedades que os tornam adsorventes eficientes, uma vez que estes podem ser produzidos de forma a possuírem uma elevada área superficial (carvão ativado) e/ou impermeável, na forma de carbono vítreo monolítico ou reticulado. Estes podem apresentar-se também, como carvões, com características frágeis, ou com elevada resistência específica, como as fibras de carbono (FERRARI; REZENDE, 1998).

O processo de carbonização pode ser definido quando um determinado material orgânico tem sua estrutura modificada, normalmente na presença de uma atmosfera inerte e a partir de tratamentos térmicos, originando, ao final deste processo, um resíduo sólido com elevado teor de carbono fixo (geralmente acima de 90%). Além da utilização de mecanismos que envolvem tratamentos térmicos, outros procedimentos podem ser adotados para a realização do processo de carbonização, como o uso de técnicas a laser e a plasma ou mesmo métodos envolvendo a aplicação de pressões elevadas nos materiais concomitante a realização do processo de carbonização. Durante o processo de carbonização podem ocorrer tanto transformações físicas quanto químicas do material, ocorrendo no mesmo, uma crescente organização da estrutura em áreas localmente semelhantes às do grafite (FREITAS, 2000; LOW et al, 2015).

No decorrer do processo de carbonização ocorre a degradação térmica do precursor orgânico, em um processo químico conhecido como pirólise, o qual geralmente acontece em uma faixa de temperatura entre 400°C e 1000°C, originando materiais voláteis liberados durante as reações químicas transformando o produto original em resíduo sólido, muitas vezes enriquecendo as ligações carbono-carbono no material e, conseqüentemente, melhorando as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do material (FREITAS, 2000; SOUTO; CALADO; PEREIRA JR, 2015).

Dentro deste conceito, geralmente é usada a expressão carbonização primária com o intuito de indicar reações que ocorrem até a temperatura de tratamento térmico de 1000°C, portanto, em sua maioria, os materiais fabricados dessa forma possuem uma estrutura pouco regular, com presença de enxofre, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio em diferentes quantidades. Já quando os materiais são tratados em temperaturas mais elevadas, os elementos citados

anteriormente, são gradativamente liberados em um processo denominado de carbonização secundária, o qual geralmente proporciona ao material final uma maior organização estrutural cuja dimensão depende dos processos ocorridos ao longo da carbonização primária (MCENANEY, 1999).

Durante o processo de carbonização primária há a formação de um material sólido, como consequência da liberação de heteroátomos na forma de compostos voláteis (como CO_2 , H_2O , e HCl , por exemplo) e a perda de hidrocarbonetos e de grupos alifáticos. Nesta etapa, portanto, geralmente ocorre uma elevada taxa de produção de gases, sendo que a maioria destes tem a capacidade de ir para o estado líquido à temperatura ambiente, se incorporando ao material que se encontra no interior do forno. Na carbonização secundária, há a reorganização do material sólido graças à liberação de substâncias voláteis não-condensáveis (por exemplo H_2 e CH_4), desta forma, o material obtido pode ser considerado finalmente puro em carbono, e a estrutura tridimensional do grafite pode ser produzida em temperaturas de tratamento térmico entre 2000°C e 3000°C , dependendo do nível de mobilidade e alinhamento dos microcristais (MCENANEY, 1999).

Precusores que contêm elevada quantidade de heteroátomos têm maior perda durante a etapa de carbonização, devido à sua gaseificação, podendo originar assim, uma fibra com muitos poros e propriedades mecânicas reduzidas. Desta forma, para a PAN, por exemplo, de acordo com a literatura essa perda encontra-se entre 55 e 60% em massa e para os piches isotrópicos esta pode variar de 20 a 45% em massa, sempre com considerável contração dimensional, sendo esta de até 30% em volume (SOUTO; CALADO; PEREIRA JR, 2015).

Um dos fatores mais importantes que podem influenciar na natureza do processo de carbonização é o tipo da estrutura química do precursor utilizado. A reatividade térmica de uma substância orgânica é dependente de muitos fatores relacionados à sua estrutura molecular, como por exemplo: o tamanho das moléculas; a capacidade de se formar radicais livres e a presença de átomos ou grupos substituintes. As principais reações que podem ocorrer tanto nos processos de carbonização primária quanto secundária de uma substância orgânica são (FREITAS, 2000):

- Quebra de ligações nos sítios mais reativos, o qual origina a formação de radicais livres;
- Ocorrência da reorganização desses radicais produzindo compostos intermediários mais estáveis;
- Reações de polimerização dos compostos intermediários;
- Eliminação de gás hidrogênio a partir das unidades polimerizadas.

Os materiais carbonosos encontram várias aplicações para a produção de compósitos estruturais, principalmente como elementos de reforço, materiais nanoestruturados ou mesmo na forma de um compósito carbono/carbono (FREITAS, 2000).

2.1.1 Fibras de carbono

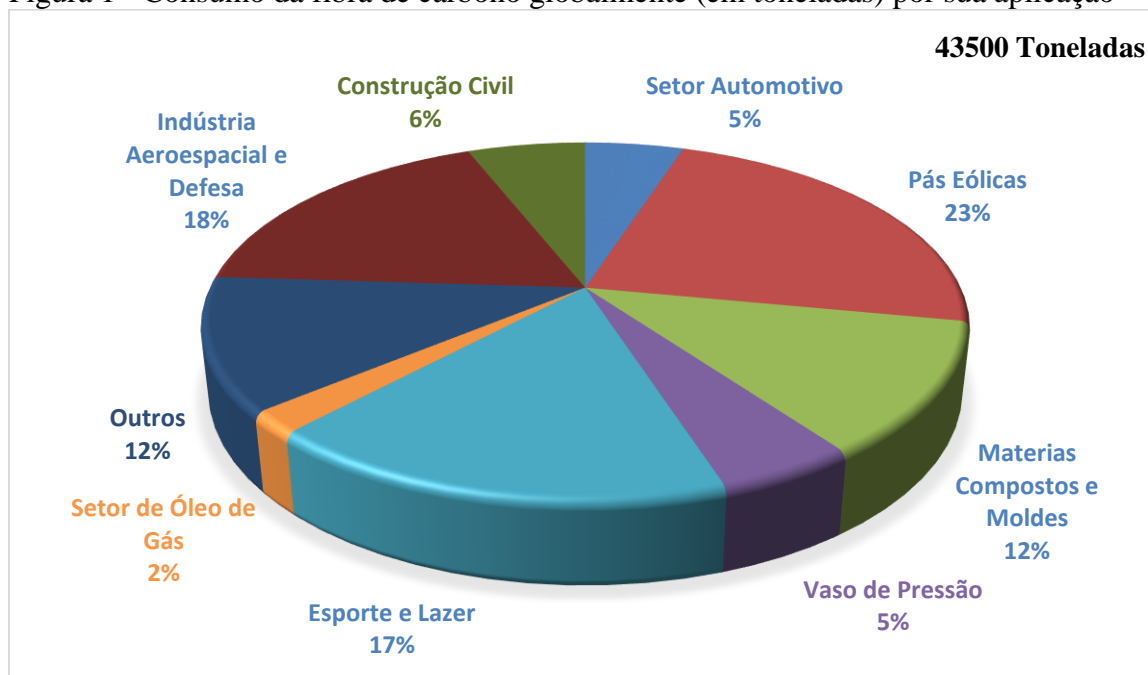
As fibras de carbono destacam-se dentre às demais atualmente disponíveis, por sua elevada resistência à tração variando de 2400 a 3100 MPa, alto módulo de elasticidade de 190 a 520 GPa, leveza, flexibilidade, além de possuir boas propriedades de condutividade elétrica, inércia química, resistência à fadiga e ao calor, isolar radiações eletromagnéticas e possuir baixa expansão térmica. Entretanto, estas fibras apresentam como desvantagem uma baixa resistência ao impacto. Os elevados valores de resistência mecânica e módulo de elasticidade das fibras de carbono dependem do grau de orientação de sua estrutura, ou seja, do paralelismo existente entre os eixos das fibras (CARVALHO; KUBOTA; ROHWEDDER, 1999; BURAKOWSKI, 2001; BRADY; CLAUSER; VACCARI, 2002; LEITE, 2014; SOUTO; CALADO; PEREIRA JR, 2015).

A fibra de carbono consiste em um material de engenharia de ampla aplicação estrutural e atualmente vem sendo utilizada como reforço em diversas matrizes poliméricas de materiais compósitos. Os compósitos reforçados com fibras de carbono possuem uma ampla aplicação na produção de materiais esportivos, produtos de pesca, de construção civil, indústria automotiva, fuselagem de aeronaves, próteses, equipamentos radiológicos, mísseis, eletrodos, cabos supercondutores, maquinaria têxtil, instrumentos musicais, dispositivos protético, braços robóticos, estruturas navais e petroquímicas, dentre outros. Nas últimas décadas, a demanda por esse material tem crescido significativamente em virtude de suas propriedades mecânicas associada à sua baixa massa específica. Como exemplo pode ser citada a indústria automobilística, em que as determinações ambientais têm solicitado automóveis pouco poluentes e, conseqüentemente, com peso reduzido. Veículos 10% mais leves originam uma economia de 6 a 8% levando-se em consideração a relação quilômetros/galão (LEITE, 2014; SOUTO; CALADO; PEREIRA JR, 2015).

A Figura 1 apresenta os principais empregos da fibra de carbono em escala global durante 2012 (HOLMES, 2013). Considerando esse período, pode ser observado que a maior utilização desse tipo de material encontrava-se relacionada à produção de pás eólicas (23% do total). Também pode ser observada a grande utilização de fibras de carbono para fins bélicos e construção aeronáutica, os quais somavam 18%, seguidos pelos materiais esportivos e de lazer

(17%). Somente 6% da produção mundial destinada à utilização de fibras de carbono para a construção civil foi reportada nesse trabalho. A indústria automotiva também vem utilizando fibra de carbono tendo sido seu consumo em 2012 de 5% do uso total.

Figura 1 - Consumo da fibra de carbono globalmente (em toneladas) por sua aplicação

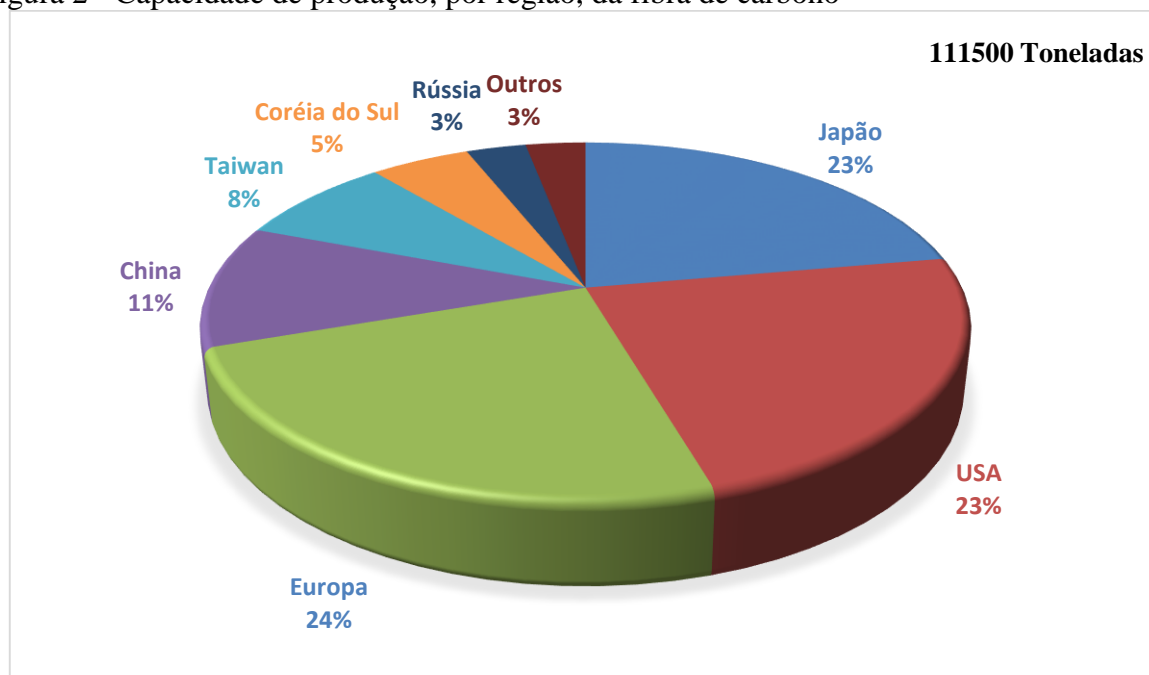


Fonte: (HOLMES, 2013).

Como a grande maioria das fibras de carbono produzidas (mais de 97%) são destinadas ao processamento de materiais compósitos, o mercado de compósitos que possui em sua composição o carbono vem se desenvolvendo na mesma velocidade que o mercado da fibra de carbono (HOLMES, 2013).

Para 2013, são observados, conforme apresentado na Figura 2 (HOLMES, 2013), a capacidade de produção da fibra de carbono por região, a qual soma um total aproximado de 111.500 toneladas. Ainda de acordo com esse estudo a maior capacidade instalada para a produção de fibras de carbonos é encontrada nos Estados Unidos da América, Europa (incluindo a Turquia) e no Japão, sendo que cada uma representa cerca de 22 a 24% da produção global. Entretanto, a China expandiu sua produção para cerca de 11% da capacidade mundial total, sendo o restante distribuído entre Taiwan, Coréia do Sul, Rússia, Índia e México.

Figura 2 - Capacidade de produção, por região, da fibra de carbono



Fonte: (HOLMES, 2013).

Atualmente, as fibras de carbono são fabricadas a partir da decomposição térmica de um material composto por carbono em atmosfera inerte. Aplicando-se temperaturas de processamento mais elevadas, normalmente são produzidas fibras de alto módulo de elasticidade (CARVALHO; KUBOTA; ROHWEDDER, 1999; BEBER, 2003).

Porém, segundo LEITE (2014), os termos "carbono" e "grafite" são muitas vezes usados para se descrever o mesmo material. Entretanto, as fibras de carbono são compostas de aproximadamente 95% de átomos de carbono e são geralmente carbonizadas entre 980 e 1500°C, enquanto que as fibras de grafite são constituídas de aproximadamente 99% de átomos de carbono e são grafitizadas a temperaturas entre 1980 e 3000°C.

Recentemente, três diferentes tipos de matérias-primas vêm sendo utilizadas na produção comercial das fibras de carbono sendo estas: *rayon*, piche e poliacrilonitrila (PAN).

O *rayon* foi um dos primeiros precursores utilizados para se produzir fibras de carbono, sendo o mesmo uma fibra derivada da celulose purificada. Aproximadamente 25% da massa original do *rayon* após a carbonização, permanece ao final do processamento. Apesar de ser um material que possui baixo custo, este produz uma fibra de carbono apresentando propriedades reduzidas de resistência à tração e de módulo de elasticidade, se comparado com as provenientes da utilização do piche e da PAN. No entanto, é possível melhorar essas propriedades, tracionando as fibras de *rayon*, ou seja, estirando-as em relação ao seu comprimento original a quente, utilizando temperaturas acima de 2800°C (etapa de grafitização

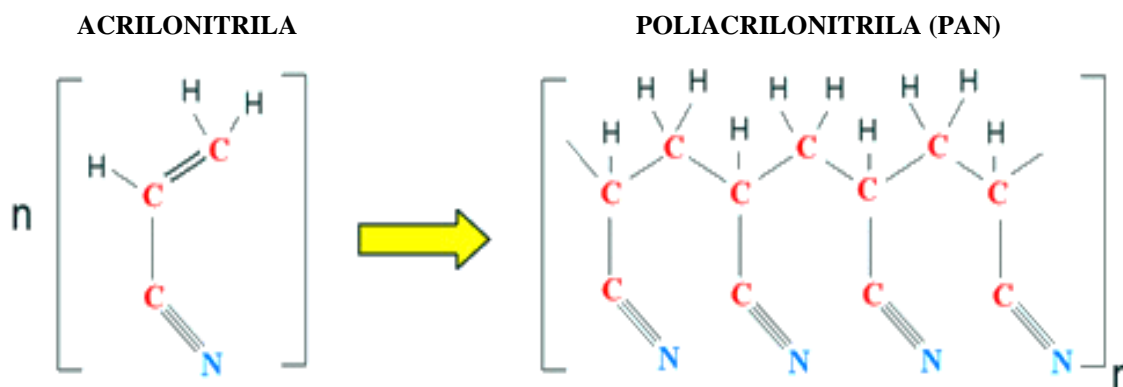
do material). Porém, o alto custo em seu processamento, torna esse tipo de processo inviável (LEBRÃO, 2008; BEBER, 2003; LEITE, 2014; SOUTO; CALADO; PEREIRA JR, 2015).

Basicamente, o piche é constituído de uma mistura isotrópica de extensos compostos aromáticos e tem um custo relativamente baixo. Entretanto, as fibras de carbono produzidas a partir do piche apresentam falta de uniformidade a partir de um lote para outro, fabricando, assim, fios com baixa resistência à tração, porém com elevados valores do módulo de elasticidade, quando comparado com a fibra obtida a partir da PAN (LEBRÃO, 2008; BEBER, 2003). Compósitos obtidos a partir da fibra de piche têm apresentado condutividade elétrica superior à do cobre e módulo de elasticidade específica maior do que o do aço. Porém, as resistências ao impacto e ao cisalhamento desses materiais se mostram reduzidas (DONALDSON; MIRACLE, 2001).

As fibras de carbono produzidas a partir da poliácrlonitrila tem como vantagens, baixo custo de fabricação e aproximadamente 50% da massa original da fibra permanece como carbono fixo após a carbonização, sendo assim, amplamente utilizada como precursora de fibras de carbono. Para a produção das mesmas, as fibras de PAN são primeiramente estiradas, para que as cadeias moleculares da mesma se retifiquem paralelamente ao eixo dos fios e depois são aquecidas até a temperatura aproximada de 250°C em atmosfera de oxigênio. Desta forma, é possível que durante o processo, as fibras absorvam energia e adquiram resistência mecânica. Em uma etapa seguinte, as fibras são carbonizadas sob aquecimento em atmosfera inerte e quanto maior for a energia de aquecimento fornecido no sistema, mais elevada é a rigidez dos fios. Até o presente momento, a PAN ocupa a primeira posição dentre as matérias-primas utilizadas para a obtenção da fibra de carbono, principalmente devido à facilidade em sua fabricação, homogeneidade de propriedades e sua elevada produtividade (LEBRÃO, 2008; BEBER, 2003; FARSANI, 2012).

A poliácrlonitrila é um polímero sintético branco, quimicamente homogêneo com cadeias contínuas de carbono e grupos laterais de nitrilas dispostas a sofrerem ciclização (ZANGIACOMI; BITTENCOURT, 2006). A PAN possui temperatura de fusão por volta de 320-326°C (BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 2003) e é polimerizada a partir da acrlonitrila (Figura 3) (ALVES; BRITO; GARCIA, 2010).

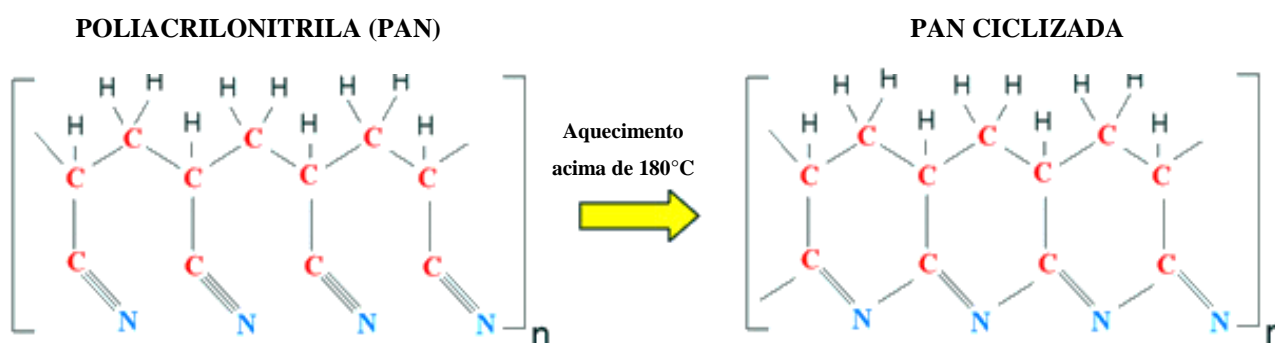
Figura 3 - Reação de polimerização da acrilonitrila



Fonte: (ALVES; BRITO; GARCIA, 2010).

A PAN exibe uma degradação térmica de elevada exotermia, quando submetida a temperaturas superiores a 180°C e abaixo da sua temperatura de fusão, próximo a 230°C. Este fenômeno é acompanhado pela formação de ligações cruzadas entre os grupamentos nitrílicos (-C≡N) de sua cadeia molecular (Figura 4), resultando ao final desse processo em um resíduo de coloração escura, geralmente com alto teor de carbono fixo (aproximadamente de 60%) (ZANGIACOMI; BITTENCOURT, 2006). Um solvente orgânico apropriado pode ser utilizado para dissolver a PAN, formando, dessa maneira, uma solução polimérica propícia para a fiação, concentrando-se as aplicações atuais de mercado para poliacrilonitrila em filamentos têxteis e precursores da fibra de carbono (BRITO JR et al, 2009; BRITO JR et al, 2013).

Figura 4 - Reação de formação de ligação cruzada entre os grupos nitrílicos



Fonte: (ALVES; BRITO; GARCIA, 2010).

Na década de 1940 verificou-se que a dimetilformamida (DMF) poderia ser utilizada como solvente orgânico para a fiação da poliacrilonitrila. A partir deste conhecimento, foi desenvolvido o Orlon®, primeira fibra polimérica de poliacrilonitrila a ser fabricada em escala industrial, introduzida em 1950 no mercado têxtil pela empresa DuPont. Atualmente, a

produção em grande volume desta fibra está em segundo lugar, sendo que em primeiro lugar, encontra-se a fibra de náilon® (MASSON, 1995; BRITO JR et al, 2013). A partir desse período, algumas empresas se inseriram no mercado de fibras acrílicas tais como, por exemplo, a Monsanto, a Union Carbide, a Dow Chemical, dentre outras. Atualmente, o conhecimento técnico das etapas do processo de fiação da poliacrilonitrila são de domínio público. Algumas empresas além de utilizarem a dimetilformamida (DMF) para solubilizar a PAN utilizam, também, soluções de tiocianato de sódio (NaSCN), cloreto de zinco ($ZnCl_2$), dimetilacetamida (DMAc), dimetilsulfóxido (DMSO) e ácido nítrico (HNO_3) (ALVES; BRITO; GARCIA, 2010; BRITO JR et al, 2013).

Basicamente, o processo de produção das fibras de carbono a partir da precursora poliacrilonitrila pode ser dividido nas seguintes etapas (SHIN et al, 2014):

- Solubilização da PAN em um solvente adequado, permitindo que a viscosidade da solução resultante permaneça em uma condição aceitável para seu manuseio;

- Fiação da solução preparada, podendo esta ocorrer por extrusão ou eletrofiação, por exemplo;

- Estabilização térmica da fibra fabricada após a fiação;

- E por fim, a carbonização.

O processo de estabilização é tipicamente realizado sob tensão entre a faixa de temperaturas de 200 a 300°C em uma atmosfera com presença de oxigênio. Durante este processo, a PAN sofre modificações químicas que resultam em um aumento de densidade, devido às reações químicas exotérmicas que ocorrem, incluindo ciclização, desidrogenação, oxidação e reticulação. A ciclização produz a transformação de um polímero linear em um polímero infusível, o qual acaba por proporcionar estabilidade térmica ao mesmo tempo inibindo a fusão durante o processo de carbonização subsequente (realizada em uma faixa de temperatura de 700 a 1500°C, em uma atmosfera com presença de nitrogênio). Dessa maneira, o processo de estabilização é muito importante na determinação das propriedades mecânicas das fibras de carbono (SHIN et al, 2014).

A PAN proporciona geralmente dois tipos de fibra de carbono (ZANGIACOMI; BITTENCOURT, 2006):

- Tipo I: fibras tratadas termicamente entre 2500°C a 3000°C, possuindo alto módulo de elasticidade;

- Tipo II: fibras tratadas termicamente entre 1000°C a 1600°C, adquirindo elevados valores de resistência à tração.

Atualmente, há uma maior atenção voltada para a poliacrilonitrila como precursora dos materiais carbonosos, pois estudos atuais envolvem a fabricação de nanofibras à base de PAN, e a procura por materiais à base de carbono tem se expandido rapidamente, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas. Segundo Makaremi, Silva e Pasbakhsh (2015) as nanofibras fabricadas com base na PAN vêm sendo utilizadas em diferentes aplicações, tais como: nanofibras eletricamente condutoras, curativos, biocatalisadores, além de serem amplamente usadas na ultrafiltração, nanofiltração e em membranas de osmose inversa, graças a sua elevada resistência química, estabilidade térmica e excelente molhabilidade. Já as nanofibras de carbono produzidas a partir da poliacrilonitrila são utilizadas como: eletrodos para supercapacitores (HSU et al, 2015; KIM, 2014), eletrodos para a aplicação em sensores e biossensores eletroquímicos (ADABI et al, 2015), eletrodo para baterias recarregáveis (JI et al, 2010), para melhorar a bioeletrocatalise anódica (PATIL et al, 2013), entre outros.

2.2 COMPÓSITOS AVANÇADOS

Os compósitos avançados são materiais de engenharia constituídos de fibras de reforço, com orientação definida ou não, dispersas em uma matriz metálica, cerâmica ou polimérica. O reforço é o elemento responsável pela resistência ao carregamento; enquanto que, a matriz é responsável pela distribuição dos esforços ao longo do material, protegendo o compósito do ambiente externo (CALLISTER JR, 2002; MOTA, 2010; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Os compósitos apresentam características consideravelmente distintas das propriedades dos seus componentes, quando analisados de forma individual, levando-se em conta a quantidade relativa dos materiais presentes, as propriedades específicas de cada constituinte, e a geometria da fase dispersa. A geometria da fase dispersa nessa circunstância, acaba por englobar o formato das partículas e o seu tamanho, sua distribuição e sua orientação. Assim, os compósitos são produzidos objetivando apresentarem a combinação das melhores propriedades de cada elemento que o constitui de forma sinérgica (CALLISTER JR, 2002; MOTA, 2010; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

A matriz pode ser dividida em relação à sua fusibilidade e solubilidade. Pode ser: termoplástica, elastomérica ou termorrígida. Termoplásticos são polímeros que possuem estrutura linear ou ramificada, tendo a característica de amolecer e fluir quando expostos a uma elevação de temperatura e pressão. Quando retirado desse procedimento, o polímero se solidifica em um produto com formato definido. Posteriormente, se houver novas aplicações de

temperatura e pressão o termoplástico irá gerar o mesmo efeito de amolecimento e fluidez. Essa classe de polímeros possui uma transformação física reversível, sendo fusíveis, solúveis e recicláveis. Porém, as resinas termoplásticas têm reduzida resistência mecânica e pequeno módulo de elasticidade, restringindo sua aplicação estrutural (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; MOTA, 2010; KEULEN, 2010). Os polímeros termorrígidos, são frágeis e rígidos, possuindo estabilidade a alterações de temperatura. Quando polimerizados, não se fundem mais, pois acabam sofrendo o processo de cura, modificação química irreversível, o qual deixa o material com uma estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas. Após a cura, os termorrígidos são insolúveis, infusíveis e não-recicláveis (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; MOTA, 2010). Já as matrizes elastoméricas se diferenciam por apresentarem a característica de sofrer grandes deformações mesmo quando submetidas a reduzidas tensões, que quando removidas, retornam quase que instantaneamente à condição inicial, sem redução expressiva de formato e dimensões, em um processo reversível. Apresentam resistência à fadiga, ao rasgamento, à abrasão e ao desgaste e, também, elevada resistência térmica (GUERRA; FURTADO; COUTINHO, 2004; TROMBETTA, 2012).

Os compósitos estruturais mais utilizados em aplicações avançadas são formados de matrizes poliméricas e reforços fibrosos, já que, a utilização de materiais poliméricos como matriz, geralmente ocorre devido a sua facilidade de manutenção, versatilidade de formulação, baixa massa específica e baixo custo de processamento se comparadas com outros tipos de matrizes. As fibras possuem características importantes para o destino final do compósito, pois o reforço possui a capacidade de melhorar as características que tem dependência com a direção das fibras e a matriz colabora com as propriedades que são específicas do material (MOTA, 2010).

Desta forma, as maiores vantagens associadas a estruturas em compósitos de alto desempenho incluem baixa massa específica (0,9 a 1,5 g.cm⁻³), elevado módulo de elasticidade e resistência em relação ao seu peso, boa tolerância a danos por fadiga e elevada resistência à corrosão. Além disso, esses materiais possibilitam uma maior flexibilidade no projeto de peças complexas, com propriedades locais específicas. Dentre as principais desvantagens, encontram-se o maior custo de sua matéria-prima e a degradação ambiental da matriz. No entanto, a substituição do alumínio por compósitos poliméricos estruturais permite, em média, uma redução de 25% do custo final das peças, além de uma redução do peso estrutural de 20% a 30% (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Atualmente, a fibra de carbono vem sendo muito empregada para o desenvolvimento de compósitos poliméricos como materiais de engenharia estruturalmente avançados.

Propriedades como elevada rigidez, excelente estabilidade térmica em elevadas temperaturas, baixa massa específica e baixo coeficiente de expansão térmica ao longo da direção das fibras vêm destacando as fibras de carbono dentre as demais (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

2.3 MICRO E NANOMATERIAIS

Com a promessa de ter um impacto de longo alcance na sociedade moderna, os compósitos micro e nanoestruturados têm se mostrado como uma área de intensa atividade na última década. Desta forma, diversas linhas de pesquisas foram criadas com o intuito de adicionar nanopartículas ou nanoreforços em matrizes poliméricas com o propósito de gerar melhorias nas propriedades específicas de compósitos com aplicações avançadas. Esta nova classe de materiais avançados apresenta melhorias significativas nas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, as quais são difíceis de serem obtidas quando da utilização de reforços tradicionais como as fibras de carbono, vidro e aramida (MARTINS; TRINDADE, 2012; ALVES, 2013; SANTOS, 2014).

A “revolução nano”, comparada por muitos especialistas à revolução industrial do século XIX, busca a fabricação de produtos revolucionários em áreas estratégicas como, por exemplo, a de informação, energia, indústria, medicina, segurança e ambiente (MARTINS; TRINDADE, 2012; ALVES, 2013; SANTOS, 2014). Variedades de nanomateriais, como os nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas e de óxidos de metais de transição, nanoemulsões e diferentes tipos de nanocompósitos, deixaram de ser somente de interesse dos laboratórios acadêmicos e passaram a ser encontrados facilmente em produtos atualmente comercializados. Somente em 2010 foi registrado uma movimentação de aproximadamente US\$11 trilhões do mercado mundial envolvendo produtos com nanotecnologia, podendo-se citar materiais para gravação magnética, componentes para protetores solares e catalisadores de automóveis (ALVES 2012; GRANJA; SILVA; RODRIGUES, 2015).

A nanotecnologia busca como resultado efetivo a sedimentação de um aprofundado conhecimento científico em setores variados, o qual contribuirá essencialmente para os avanços tecnológicos recentes, principalmente envolvendo a descoberta e o aprimoramento de microscópios que possibilitaram a caracterização de nanoestruturas, sistemas computacionais mais eficientes e novos métodos de síntese em materiais nanoestruturados (ALVES 2012; MARTINS; TRINDADE, 2012).

Os materiais nanoestruturados são aqueles com dimensões entre 1 a 100 nm, enquanto que materiais com dimensões acima destas se enquadram na categoria dos microestruturados. Estas dimensões resultam em materiais com características diferentes daquelas observadas para sólidos cristalinos específicos, em razão dos efeitos de tamanho e da área superficial apresentados. Atualmente, há uma infinidade de exemplos de estruturas de dimensões submicrométricas de origem natural, às quais podem ser semelhantes às dimensões dos materiais produzidos pelo homem (MARTINS; TRINDADE, 2012).

De acordo com Martins e Trindade (2012), “como resultado da redução da dimensão média das partículas dos materiais, tem-se um crescimento considerável da área superficial por unidade volume. Por exemplo, a área superficial de um cubo de 1 cm de lado é de 6 cm^2 para um volume de 1 cm^3 . Ao se reduzir a aresta do cubo para 1 mm, para um volume total de 1 cm^3 , há 1000 cubos em que a área superficial totaliza 60 cm^2 . Portanto, se as dimensões forem expressas em uma escala nanométrica, ou seja, adotando que cada cubo tem 1 nm de lado, existirão 10^{21} cubos por 1 cm^3 de volume total, e a área superficial resultante será de $60.000.000 \text{ cm}^2$. Da mesma maneira, por exemplo, em uma nanopartícula de ferro com 30 nm de diâmetro, 5% dos átomos se localizam na superfície, enquanto que em um diâmetro de 10 nm, 20% dos átomos encontram-se na superfície e metade dos átomos do nanocristal são superficiais se for considerada uma nanopartícula de 3 nm de diâmetro. Desta forma, a percentagem de átomos existentes na superfície, em relação ao número total de átomos na partícula, cresce quando o tamanho se reduz. Portanto, o aumento considerável da área da superfície, correspondente ao volume de material, determina diferentes características dos nanomateriais, sendo que a atividade catalítica é um exemplo disso.”

Dentro deste conceito, as nanofibras vêm sendo consideradas como um dos reforços mais adequados para a obtenção de compósitos nanoestruturados.

Nos últimos anos, estudos demonstram que a incorporação de partículas em escalas micro e nano vem colaborando pelas melhorias nas propriedades mecânicas de materiais poliméricos reforçados com fibras, ou seja, através da introdução de uma segunda fase particulada sendo ela em tamanho micro ou nano, ou até mesmo a combinação das duas pode-se elevar a resistência mecânica final de um compósito (SANTOS, 2013).

2.3.1 Micro e nanofibras de carbono

As nanofibras de carbono (NFC) são formadas basicamente a partir de um tipo de material sintético de carbono nanoestruturado, de natureza similar ao grafite, com vantajosas

propriedades para diferentes campos de aplicação. As NFC foram desenvolvidas de maneira a produzir fibras de carbono alternativas e mais baratas, quando comparadas aquelas obtidas a partir do processo convencional de fiação (PIRES, 2009).

As nanofibras de carbono despertaram um grande interesse na última década, principalmente devido às suas excelentes propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, pois possuem elevada condutividade térmica, boa resistência mecânica, elevada área superficial e excelente estabilidade química. Além disso, o baixo custo de NFC em comparação com os nanotubos de carbono e sua disponibilidade em grandes quantidades, tornam as mesmas, excelentes candidatas para a obtenção de materiais avançados, que podem ter ampla aplicação, como, por exemplo, para a obtenção de nanoreforço de materiais poliméricos, como suportes de catalisadores, em implantes neurológicos e ortopédicos, na detecção de compostos químicos/bioquímicos, e como ânodo nas baterias de lítio (MAPKAR, 2008, PIREs, 2009). Geralmente, o tamanho das nanofibras de carbono se encontra entre 60-200 nm de diâmetro. O módulo de Young é de aproximadamente 600 GPa e esta apresenta uma resistência à tração que pode variar de 2,5 a 3,5 GPa (MAPKAS, 2008).

As nanofibras de carbono também podem ser utilizadas para conferir condutividade elétrica em adesivos e tintas sem que ocorra um aumento significativo na viscosidade e sem perder a processabilidade no sistema polimérico em questão. Além disso, nanofibras de carbono possuem capacidade de lubrificação e de anticorrosão, mesmo submetido a temperaturas elevadas (MIRAVETE, 2004; DÍAZ, 2012).

Um dos métodos utilizados para se produzir as nanofibras de carbono consiste na decomposição catalítica de um gás portador de átomos de carbono (como, por exemplo, o metano ou o etileno) em metais de transição, como níquel, cobalto ou ferro (DÍAZ, 2012). Outra técnica que pode ser utilizada consiste no processo de eletrofiação de PAN seguido de tratamento térmico para a carbonização.

As fibras de carbono na escala de micrômetros também possuem elevadas propriedades de resistência mecânica e bom transporte de elétrons, sendo de grande interesse para aplicações industriais. A alta resistência mecânica, a elevada elasticidade (módulo de ~ 40 GPa), e uma pequena presença de nanofios de carbono fazem da mesma ideal para reforço de compósitos leves (SAXENA; KUMAR; JAIN, 2011).

2.4 ELETROFIAÇÃO

Recentemente, devido à possibilidade de obtenção de fibras de diâmetros na faixa de 5 a 500 nm, o método de eletrofiação tem sido muito estudado. Estes pequenos diâmetros assim como a existência de pequenos poros na superfície destas fibras resultam em uma elevada área superficial que favorece muitas aplicações tais como: filtros de alto desempenho; materiais fibrosos ultra absorventes; produtos biomédicos para curativos; enxertos *in vivo* para implantes; dispositivos nano e microeletrônicos; blindagem eletromagnética; dispositivos fotovoltaicos e eletrodos de elevado desempenho, assim como uma grande quantidade de sensores baseados em nanofibras (SANTOS et al, 2011; COSTA et al, 2012b; OLIVEIRA; MOURA; OLIVEIRA, 2013).

O processo de eletrofiação apresenta baixo custo e é de fácil manipulação promovendo a fabricação de uma grande quantidade de fios ou fibras ultrafinas. Este método, proposto por Formhal, em 1934 foi recentemente redescoberto por Doshi e Reneker e tem sido amplamente estudado para se formar vários tipos de nanofios ou nanofibras de polímeros distintos, como poli(acrilonitrila), poli(ácido láctico), poli(álcool vinílico) entre outros (COSTA et al, 2012a; OLIVEIRA; MOURA; OLIVEIRA, 2013).

No processo de eletrofiação via solução polimérica há a aplicação de forças eletrostáticas e de arraste para a formação de fibras ou fios ultrafinos interconectados formando uma manta. Na solução contida em um tubo capilar, um eletrodo é conectado a uma fonte de alta tensão positiva (ou negativa) e é inserido na solução polimérica contida no tubo. Inicialmente, a solução se apresenta na forma de uma gota na extremidade do capilar, a qual é mantida pela sua tensão superficial. A superfície da gota se alonga para formar um cone devido ao aumento da tensão elétrica, conhecido como cone de Taylor. O jato da solução polimérica produz diversos fios finos, sofrendo um processo de instabilidade e alongação, conhecido por chicoteamento (*whipping mode*). Durante esta etapa, o solvente evapora e o polímero solidifica-se, formando uma manta com fibras interconectadas que se deposita em um coletor, o qual possui uma superfície metálica sob aterramento (GUERRINI et al, 2006; SAIDEL; OLIVEIRA; MATTOSO, 2009; COSTA et al, 2012a; ALCOBIA, 2013).

Alguns fatores podem influenciar na aquisição das mantas fibrílicas extremamente finas durante seu processamento tais como: a tensão elétrica aplicada; a concentração polímero/solvente; adição de sais na solução (composição química); a vazão de saída da solução do capilar; o diâmetro do orifício da seringa e a distância entre a extremidade do capilar até o coletor, ou seja, distância de trabalho. Fatores ambientais como: temperatura; umidade relativa

do ar; e pressão atmosférica também podem influenciar nos resultados obtidos pelo processo de eletrofiação. Analisando esses parâmetros e buscando entendê-los, é possível modificá-los e produzir fibras com diferentes morfologias (GUERRINI et al, 2006; SATO, 2011; ALCOBIA, 2013).

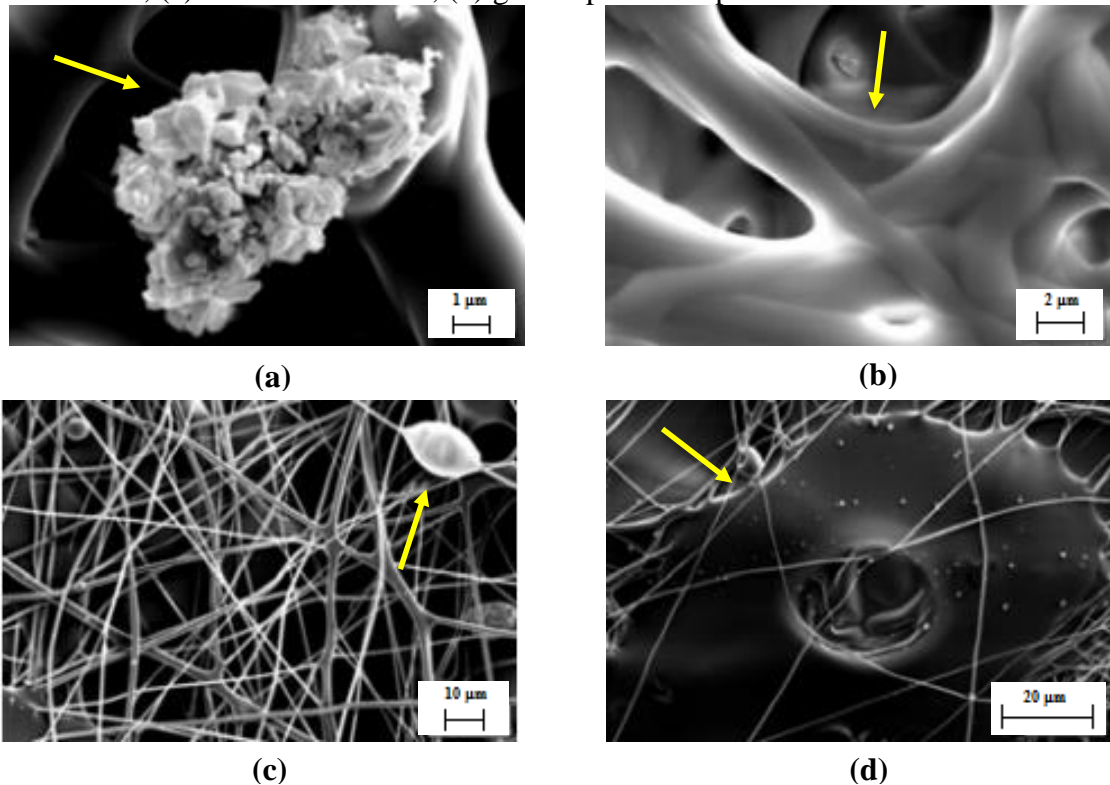
No processo de eletrofiação, visando diminuir a quantidade de defeitos durante a formação das fibras, deve ocorrer a repulsão eletrostática das cargas do jato, aumentando conseqüentemente sua área superficial, sendo que, no decorrer do trajeto destas fibras, há a evaporação gradativa do solvente presente na solução polimérica. Com isso a viscosidade do material vai sendo gradativamente alterada devido a mudança de concentração da solução polimérica desde a saída do jato até a formação da fibra. A presença de defeitos, conhecidos como defeitos tipo contas, ou a formação de um pó ao invés da manta com fibras interconectadas pode ocorrer se a superfície total do jato tende a ser diminuída pela tensão superficial, gerando uma instabilidade no jato, rompendo-o na forma de gotículas esféricas. Este evento é conhecido por instabilidade de Rayleigh (BURGER; HSIAO; CHU, 2006; SATO, 2011).

As fibras que são produzidas pelo processo de eletrofiação distinguem-se das fabricadas pelos processos convencionais em duas principais características: as fibras eletrofiadas possuem dimensões reduzidas na ordem de nanômetros até micrômetros e são interligadas. Em consequência desses fatores, são conhecidas como mantas não tecidas. A grande área superficial e a elevada razão de aspecto desses materiais contribuem para suas diferentes aplicações (SANTOS, 2011).

Diferentes polímeros podem ser eletrofiados (todos solubilizados em seus respectivos solventes), dentre estes podem ser citados: o poli(acetato de vinila) (PVA); o poli(vinil pirrolidona) (PVP); o poli(cloreto de vinila) (PVC); fluoreto de poli(vinilideno) (PVDF); poli(ácido láctico) (PLA); poliacrilonitrila; entre outros (AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015).

Mesmo com a utilização de parâmetros adequados, alguns tipos de defeitos podem ser presenciados após a obtenção de uma manta de determinado material quando produzida a partir do processo de eletrofiação. A Figura 5 apresenta alguns destes defeitos (SILVA, 2013) que ocorreram posteriormente à fabricação das fibras de PVP.

Figura 5 - Diferentes defeitos observados na formação de fibras de PVP (a) material seco, (b) fusão de fibras, (c) contas ou "beads", (d) gota explodida "splash"

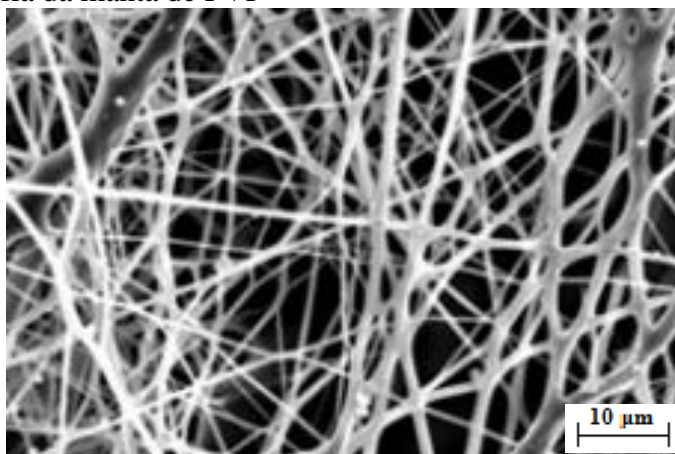


Fonte: (SILVA, 2013).

A eliminação de material seco, de acordo com o ilustrado na Figura 5 (a), pode estar relacionada particularmente à volatilização do solvente. Ainda, de acordo com esse estudo, outro defeito encontrado foi a junção de fibras, Figura 5 (b), que pode ocorrer após a formação destas. No mesmo instante em que as mesmas são depositadas sobre o coletor, estas entram em contato umas com as outras, sob à ação de solvente ainda presente, e desta forma as fibras se unem ou coalescem entre si. Já a presença de contas (Figura 5 (c)) e a formação de “gota explodida” (Figura 5 (d)) podem ocorrer, basicamente, devido à baixa concentração do polímero na solução e à baixa viscosidade, porém o defeito de “gota explodida” é mais prejudicial ao material produzido visto que, a solução ao ser expelida na forma de gota e ao colidir com o coletor, se rompe e acaba envolvendo diversas fibras afetando, dessa maneira, a morfologia da manta polimérica como um todo. Todavia, o defeito mais comumente encontrado na técnica de eletrofiação é a formação de contas (SILVA, 2013; ZADOROSNY, 2013).

A Figura 6 exibe uma micrografia relativamente boa e representativa do PVP, pois possui formato cilíndrico definido das fibras produzidas e reduzida quantidade de defeitos estruturais. Esta pode ser utilizada para efeito de comparação com as ilustrações anteriormente apresentadas onde era evidenciada a presença de defeitos.

Figura 6 – Micrografia da manta de PVP



Fonte: (SILVA, 2013).

Atualmente, vêm sendo desenvolvidos alguns trabalhos que envolvem a eletrofição da poliacrilonitrila. Dentre estes pode ser citada a pesquisa de Davanzo (2014), a qual buscou analisar a influência da voltagem aplicada (10, 15, 20 kV), distância de trabalho (10, 15 e 20 cm) e viscosidade da solução (2, 4, 6, 8 e 10% m/v) da solução de PAN em dimetilformamida (DMF) no processo de eletrofição. O autor observou, por meio de microscopia eletrônica de varredura, um aumento significativo do diâmetro das fibras e uma diminuição da quantidade formada das mesmas, com o aumento da distância de trabalho. A partir desse estudo, foi também observada a ocorrência de uma redução, segmentação e irregularidade das fibras com a redução da tensão aplicada. Ainda, de acordo com esse trabalho, ocorreu a formação de nanofibras somente em soluções de 4% e 6% m/v de PAN. Portanto, a melhor condição encontrada para a produção de nanofibras foi: concentração de 6% (m/v) de PAN em DMF, distância de trabalho de 10 cm e tensão de 20 kV.

Liu et al (2015) produziram nanofibras por eletrofição utilizando os seguintes parâmetros de processo: PAN/DMF 15% m/m; vazão da solução de $0,3 \text{ mL.h}^{-1}$; tensão aplicada de 12 kV; distância de trabalho de 12 cm; tempo de processo de 40 min; temperatura e umidade relativa de $(19 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e $(45 \pm 5) \%$, respectivamente. O coletor das fibras utilizado para a realização desse trabalho foi uma placa de liga de alumínio 2024-T3. As fibras produzidas por eletrofição foram utilizadas para processar nanofibras pré-oxidadas com a temperatura de tratamento térmico a 283°C durante 1 h e nanofibras de carbono subsequentes, a partir de carbonização a baixa temperatura. As temperaturas utilizadas na carbonização foram de 400°C , 700°C e 1000°C , com velocidade de aquecimento de $5 ^\circ\text{C}/\text{min}$.

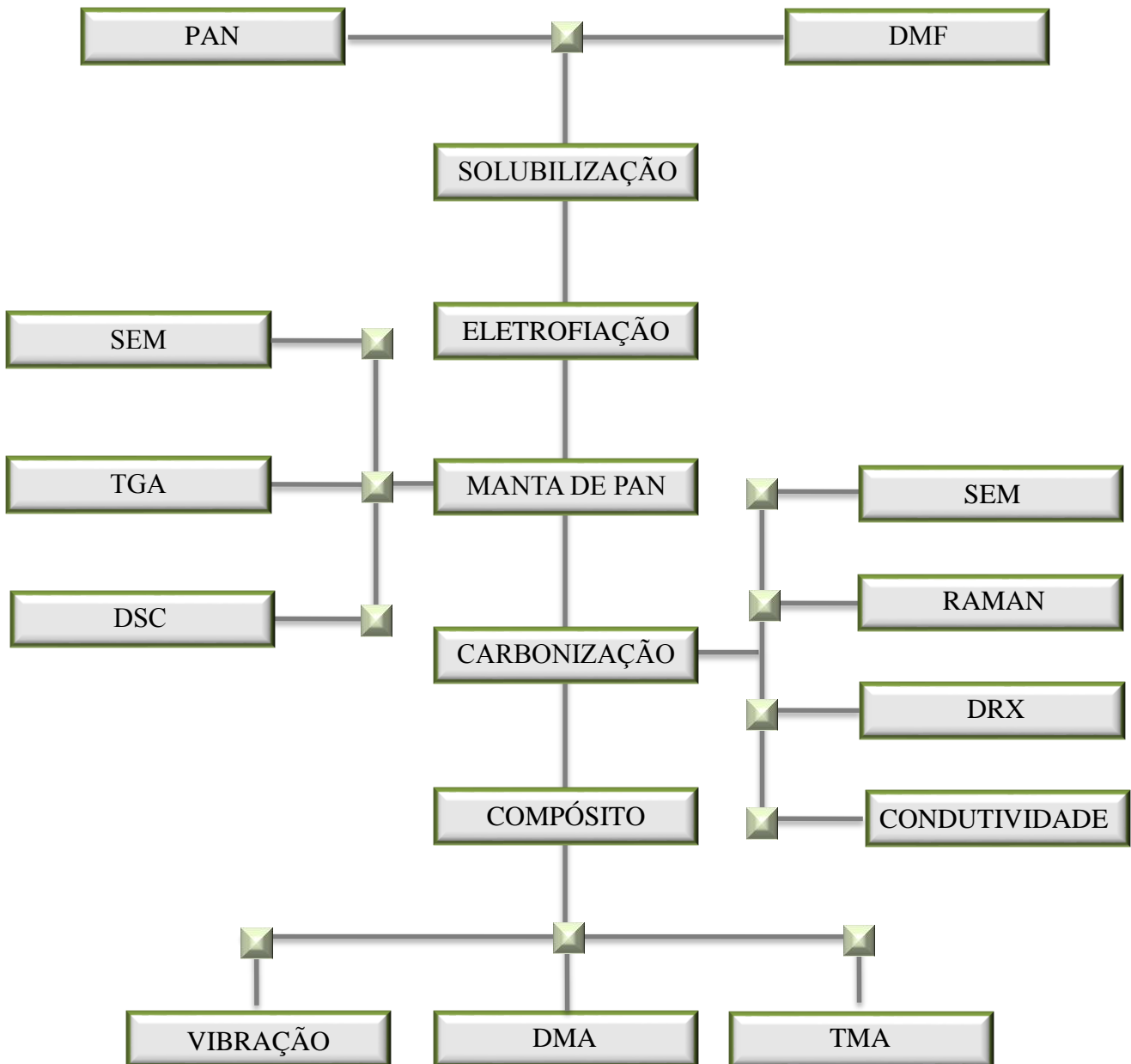
Na pesquisa realizada por Shi et al (2015), a PAN foi primeiro dissolvida em DMF a diferentes concentrações (7%, 10%, 14%, 17%, e 22% m/m) e posteriormente agitou-se a

solução à temperatura ambiente durante 12 h para se obter uma solução homogênea transparente. Neste estudo o processo de eletrofiação foi realizado à temperatura ambiente. A solução de PAN/DMF foi inserida em uma seringa de 5 mL acoplada a uma bomba dosadora. As melhores condições de eletrofiação foram exploradas alterando diferentes concentrações de PAN na solução. Nesta avaliação, os parâmetros utilizados foram: vazão de saída da solução utilizada de 0,02 mm/s; tensão elétrica aplicada de 16 kV e a distância de trabalho utilizada de 20 cm. Uma folha de alumínio foi utilizada como coletor. Todas as soluções utilizadas no processamento formaram fibras, sendo que o melhor valor de concentração verificado foi igual a 17% m/m.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho de pesquisa foi realizado seguindo uma série de atividades com o intuito de se obter uma manta constituída de nanofibras de carbono e o compósito formado de nanofibras de carbono e resina epóxi. A seguir é apresentado o detalhamento do procedimento experimental adotado, conforme mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Fluxograma das atividades realizadas neste trabalho



Fonte: (autoria própria).

3.1 MATERIAIS

Para o processamento de fibras a partir do processo de eletrofiação utilizou-se como polímero a poliacrilonitrila, material importado e fornecido pela empresa Radici, na forma em pó e como solvente a dimetilformamida (DMF), com concentração $\geq 99\%$, fornecida pela empresa Mallinckrodt Chemicals. Já para a confecção do compósito de resina epóxi/manta de nanofibra de carbono, utilizou-se resina da marca Cytec.

3.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO

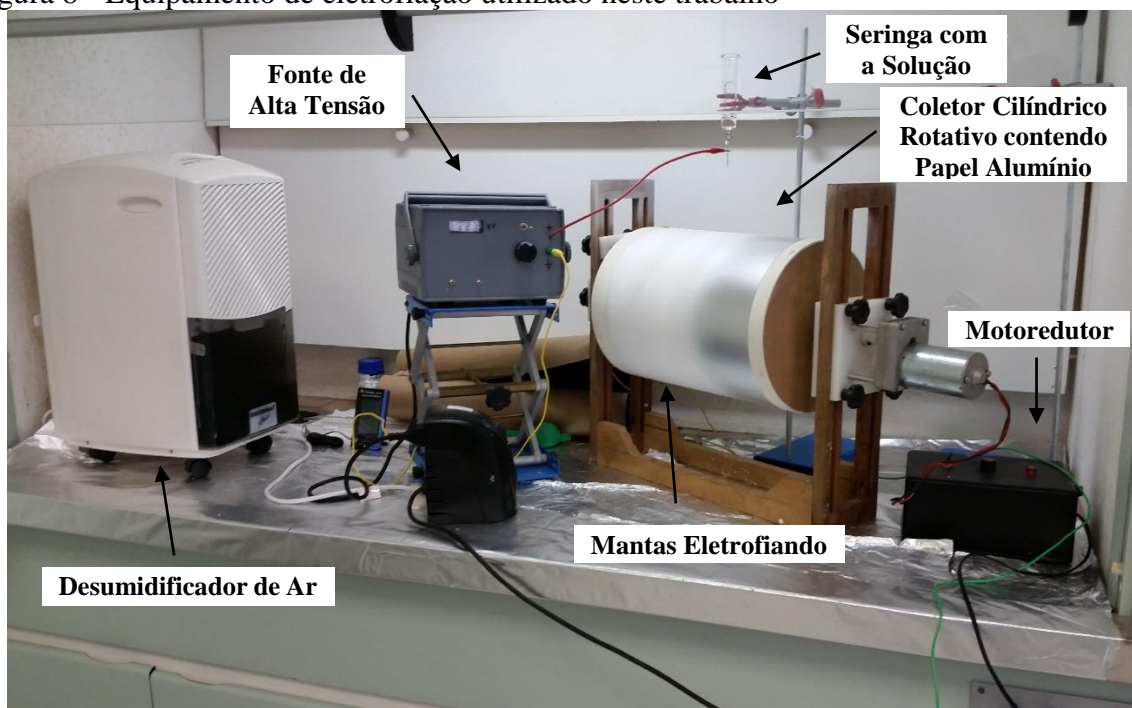
A solução de poliacrilonitrila em dimetilformamida foi preparada dissolvendo-se 6% m/m de PAN em DMF por 3 h em temperatura ambiente, sob agitação constante.

3.3 ELETROFIAÇÃO

O sistema de eletrofiação utilizado neste trabalho encontra-se ilustrado na Figura 8. Este sistema é constituído de uma fonte de alta tensão (0 a 30 kV) da marca Faísca, um cilindro sob aterramento (coletor), que é rotacionado por um motoredutor da marca Tekno, modelo MRT910 (0 a 300 rpm) e por um controlador da marca Tekno modelo CVET2002, uma seringa de vidro de 20 mL com encaixe de aço inox e agulha de inox tipo Hamilton. Para o controle da umidade do ar foi utilizado um desumidificador da marca Thermomatic, modelo Desidrat Plus e um relógio termohigrômetro da marca Minipa, modelo MT-241. Para quantificar as rotações do cilindro foi utilizando um tacômetro da marca Minipa modelo MDT2238A.

Os parâmetros utilizados no processamento das mantas por eletrofiação foram: agulha de aço inox de comprimento de 10 mm e diâmetro de 1,5 mm; rotação do cilindro de 24,7 rpm; tensão aplicada de 21,8 kV e distância de trabalho de 10 cm; umidade do ar de 43%; temperatura de 29°C e tempo de coleta de 12 h. Estes parâmetros foram previamente obtidos em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa. O processamento das fibras de PAN foi realizado no Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista campus de Guaratinguetá (FEG/UNESP).

Figura 8 - Equipamento de eletrofiiação utilizado neste trabalho



Fonte: (autoria própria).

3.3.1 Métodos de caracterização da fibra de PAN eletrofiada

3.3.1.1 Análise térmica

A análise térmica é o estudo das relações entre as propriedades da amostra e a variação da temperatura, quando a amostra é resfriada ou aquecida de maneira controlada. Assim, a análise térmica é formada por um conjunto de técnicas, tendo em vista que cada uma delas serve para acompanhar propriedades específicas dos materiais (CANEVAROLO JR, 2007; DENARI; CAVALHEIRO, 2012). Nesta etapa do trabalho, foram utilizadas duas técnicas de análise térmica: termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

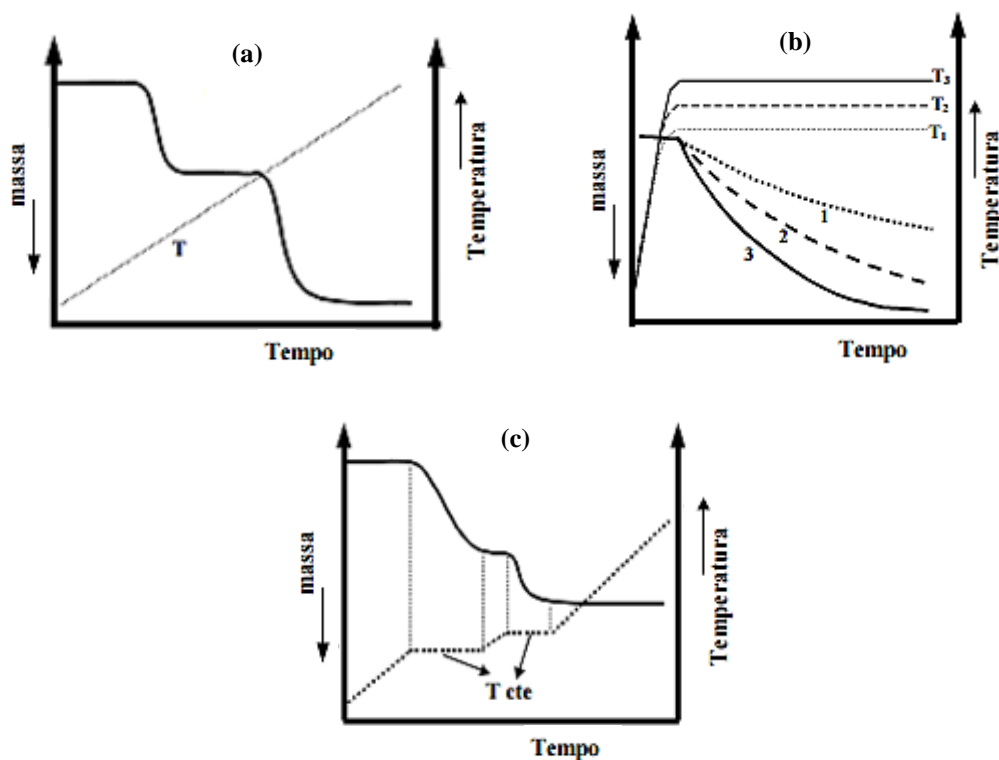
3.3.1.1.1 Termogravimetria e termogravimetria derivada (DTG)

A termogravimetria é a técnica termoanalítica em que a perda e/ou ganho de massa de uma amostra é determinada em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é exposta a uma programação controlada de temperatura. A partir da utilização dessa técnica é possível acompanhar as modificações causadas pelo aquecimento na massa das amostras

analisadas, ou seja, é possível verificar em que temperatura começa a ocorrer a degradação das substâncias, observar reações de oxidação, desidratação, combustão e outras (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

Essa análise apresenta três modos de aplicação que são frequentemente utilizados: a) TGA dinâmico ou convencional (Figura 9 (a)), em que há variação de temperatura, quando a amostra é aquecida ou resfriada; b) TGA isotérmico ou estático (Figura 9 (b)), na qual a massa da amostra varia em função do tempo a uma temperatura constante; c) TGA quasi-isotérmica (Figura 9 (c)), a partir do começo da perda de massa da amostra, a temperatura do ensaio permanece constante até que não ocorra mais variação da massa, então o aquecimento é recommçado, sendo que esse processo pode ser repetido em cada etapa de decomposição do material (CANEVAROLO JR, 2007; MOURA, 2008).

Figura 9 - Apresentações dos perfis das curvas TGA: a) TGA dinâmica; b) TGA isotérmica; c) TGA quasi-isotérmica



Fonte: (CANEVAROLO JR, 2007).

Na técnica termogravimétrica dinâmica ou convencional, as curvas das amostras são observadas em função da temperatura (T) ou do tempo (t), de acordo com a equação (1) (CANEVAROLO JR, 2007; DENARI; CAVALHEIRO, 2012):

$$m = f(T \text{ ou } t) \quad (1)$$

A termogravimetria derivada (DTG) apresenta curvas assinaladas a partir das curvas da TGA, e indicam a derivada primeira da modificação de massa em relação ao tempo (dm/dt) ou temperatura (dm/dT), de acordo com as equações (2) e (3) (CANEVAROLO JR, 2007):

$$dm/dt = f(T \text{ ou } t) \quad (2)$$

$$dm/dT = f(T \text{ ou } t) \quad (3)$$

Dessa maneira, a DTG é a derivada primeira da curva TGA, e a mesma pode ser adquirida por meio de diferenciação manual dos dados da curva TGA ou por diferenciação eletrônica do sinal da TGA. Deve-se observar que uma curva DTG não possui mais informações do que uma curva TGA completa, nas mesmas condições experimentais (CANEVAROLO JR, 2007; DENARI; CAVALHEIRO, 2012). Esta somente apresenta os resultados obtidos de uma maneira diferente podendo-se considerar que: as informações na curva DTG são exibidas em um formato mais compreensível; a alteração de massa é diretamente proporcional a área do pico sob a curva DTG; a curva DTG facilita a determinação da temperatura em que a taxa de variação da massa da amostra é máxima, ou seja, indica a temperatura do pico; a altura do pico da curva DTG em qualquer temperatura proporciona a razão de alteração de massa nessa temperatura, sendo que esses valores possibilitam a obtenção de informações cinéticas, segundo a equação (4) (WENDLANDT, 1986), ou seja:

$$-\frac{dm}{dt} = Ae^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} f(m) \quad (4)$$

Em que:

A é o fator pré-exponencial;

E é a energia de ativação;

R é a constante universal da lei dos gases.

A análise de TGA para este trabalho foi realizada em um equipamento da SEIKO SII Nanotechnology, modelo EXSTAR 6000 (TG/DTG6200), utilizando-se aproximadamente 8

mg da PAN eletrofiada inserida em um cadinho de platina, com razão de aquecimento de 15°C/min, fluxo de nitrogênio de 100 mL/min e faixa de temperaturas compreendida entre 30°C e 600 °C. Essa análise foi realizada no Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia da UNESP (FEG/UNESP), Campus de Guaratinguetá.

3.3.1.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial pode ser definida como a técnica de análise térmica na qual se mede as alterações no fluxo de calor, ou seja, a quantidade de energia absorvida ou liberada por uma substância quando esta é submetida a um programa controlado de aquecimento, resfriamento ou mantido em uma temperatura constante (isoterma) (IONASHIRO, 2004; SALIM, 2005).

Os fenômenos térmicos que provocam mudanças nas curvas de DSC podem ser, principalmente, decorrentes de suas transições de primeira e/ou de segunda ordem. As transições de primeira ordem ocorrem quando há variação de entalpia, ou seja, quando acontecem as reações endotérmicas ou exotérmicas e, conseqüentemente, promovem a formação de picos. Como exemplo de eventos endotérmicos que podem acontecer em amostras de polímeros, tem-se: perda de massa da amostra (vaporização de água, produtos voláteis de reação ou aditivos ou ainda decomposição), fusão, dessorção e reações de redução. Já os principais eventos exotérmicos geralmente presentes em materiais poliméricos podem ser: reações de polimerização; cristalização; cura; oxidação; adsorção; degradação oxidativa; dentre outros. As transições de segunda ordem acontecem quando há alteração da capacidade calorífica, entretanto, sem variações de entalpia. Então, dessa maneira, estas transições não acabam propiciando a formação de picos nas curvas do DSC, mas exibem um deslocamento da linha base em formato de S, e como exemplo típico desse evento pode ser citada a transição vítrea (SALIM, 2005).

Neste estudo, a análise de DSC foi realizada em um equipamento da TA Instruments, série Q20, com fluxo de nitrogênio controlado de 40 mL/min, utilizando-se aproximadamente 5,7 mg da amostra da manta de PAN, em um cadinho não hermético de alumínio, na razão de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperaturas de 25°C a 400°C. Esta análise foi realizada no Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia da UNESP (FEG/UNESP), Campus de Guaratinguetá.

3.3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

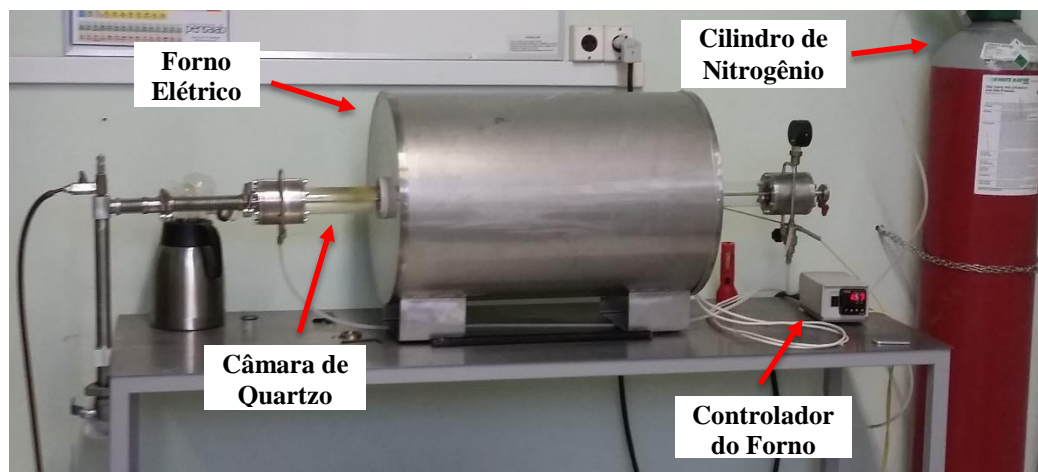
A utilização de um microscópio eletrônico de varredura (SEM) baseia-se no princípio de um feixe de elétrons de diâmetro reduzido para examinar a superfície de uma determinada amostra, ponto a ponto, por linhas consecutivas, enviando um sinal do detector a um tubo de raios catódicos em que a varredura está sincronizada com aquela do feixe incidente. A imagem captada na tela, que pode ser fotografada, apresenta propriedades da superfície da amostra (CALLISTER JR, 2002; DUARTE, 2003; DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Neste trabalho, a análise morfológica da superfície das fibras eletrofiadas foi obtida em um microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS, modelo EVO | LS15, equipado com link OXFORD para a microanálise e filamento de tungstênio, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia da UNESP (FEG/UNESP), Campus de Guaratinguetá. As condições de análise destas amostras foram: feixe de elétrons com resolução de 20 μm , tensão de 10 kV e vácuo na análise da ordem de 10^{-3} Pa. As mantas foram cortadas, coladas em uma fita dupla face de carbono e metalizadas com ouro. Utilizou-se o programa Image J para análise das imagens.

3.4 CARBONIZAÇÃO DAS FIBRAS DE PAN APÓS O PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO

As fibras obtidas a partir do processo de eletrofiação foram carbonizadas em um forno elétrico (Figura 10) com câmara cilíndrica de quartzo, presente no Laboratório de Materiais Carbonosos no Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG/UNESP), sob fluxo constante de nitrogênio. Durante esta etapa, utilizou-se a razão de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, partindo-se da temperatura ambiente até 1000°C , permanecendo 1 h na temperatura final escolhida. Uma tela de aço inox 304 de malha 100, diâmetro do fio de 0,10 mm e com abertura de 0,154 mm foi utilizada para envolver e proteger as fibras eletrofiadas, para que as mesmas não voassem no processo de carbonização.

Figura 10 – Forno elétrico feito sob encomenda



Fonte: (autoria própria).

3.4.1 Método de caracterização para o material carbonizado

3.4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A análise morfológica da fibra carbonizada foi realizada no microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS, modelo EVO | LS15, com filamento de tungstênio, utilizando os mesmos parâmetros anteriormente apresentados. Da mesma forma como realizado para as mantas de PAN, as mantas carbonizadas foram coladas em uma fita dupla face de carbono e metalizadas com ouro. Essa análise também foi realizada na FEG/UNESP, tendo sido utilizado o programa Image J para a realização da análise de imagens.

3.4.1.2 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman abrange um lugar de destaque entre as utilizadas para se analisar a estrutura microscópica da matéria (GUIMARÃES, 2011). O espalhamento Raman envolve uma perturbação instantânea dos elétrons os quais estão distribuídos ao redor de uma ligação na molécula, seguida por re-emissão da radiação à medida que a ligação retorna ao seu estado fundamental. No seu formato distorcido, a molécula se encontra momentaneamente polarizada e, de acordo com a mecânica quântica, uma vibração é ativada no espectro Raman sempre que uma vibração cause alteração na polarização da molécula, uma vez que o

posicionamento do núcleo varia com a vibração. “A polarização é a capacidade que a molécula possui em sofrer distorções, enquanto está sendo submetida a um determinado campo elétrico, de maneira que os elétrons são atraídos pelo pólo positivo e os núcleos são atraídos pelo pólo negativo” (RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

O espalhamento inelástico de luz resulta tanto na emissão de um fóton de menor energia, quanto em um fóton de maior energia, então, são possíveis dois tipos de classificação para esse processo:

- “Quando o fóton incidente, que possui menor energia, encontra a molécula em um determinado nível vibracional fundamental e o fóton espalhado a coloca em um estado excitado e a diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado representa a energia essencial para estimular esse nível vibracional. Nesse caso tem-se o espectro Raman na chamada região Stokes” (GUIMARÃES, 2011; RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

- “O mesmo caso ocorre se o fóton espalhado apresentar maior energia que o fóton incidente, ou seja, há um número finito de moléculas que, nas condições ambientes, estão estimuladas e quando a molécula volta ao nível fundamental a partir de um estado virtual, um fóton com energia maior do que o fóton incidente é gerado. Já nesse caso tem-se o espectro Raman na região denominada de anti-Stokes” (GUIMARÃES, 2011; RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

O espectro Raman das moléculas é constituído de um conjunto de bandas, e cada uma delas possui uma frequência vibracional característica. Como cada molécula tem um espectro específico, o espectro Raman tem a capacidade de fornecer uma “impressão digital” de uma substância, a qual possui uma composição molecular que pode ser determinada. As linhas espectrais são fornecidas em função das frequências intituladas de deslocamentos Raman (“Raman shift”) que são expressas em cm^{-1} (GUIMARÃES, 2011).

Os espectros que podem ser observados a partir das regiões Stokes e anti-Stokes apresentam grandes diferenças de intensidade, uma vez que na região anti-Stokes a intensidade de uma banda é diretamente proporcional à população da classe vibracional equivalente que, por sua vez, é inversamente proporcional à energia necessária para popular essa classe (RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

Neste trabalho de pesquisa, as análises por espectroscopia Raman foram realizadas em um microscópio óptico Renishaw 2000, com laser de íons de argônio a 514,5 nm. Esse equipamento encontra-se disponível no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS)/INPE em São José dos Campos. A calibração foi realizada previamente com diamante.

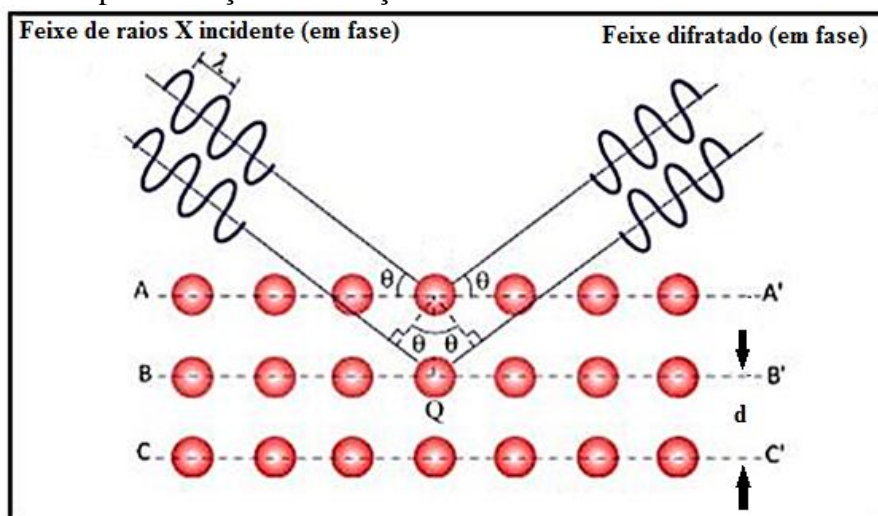
3.4.1.3 Difração de raios X (DRX)

Dentre os diversos métodos de caracterização para materiais, a difração de raios X é uma das mais indicadas para capturar dados de materiais cristalinos. Esta técnica vem sendo amplamente utilizada para se determinar a estrutura de novos materiais, ou a estrutura de materiais conhecidos podendo ser utilizados como fonte de identificação química (MACHADO, 2011).

Basicamente, este método de medida consiste na interação de um elétron orbital no átomo com um fóton de radiação eletromagnética (MACHADO, 2011).

Um cristal funciona como uma rede de difração tridimensional. Para um retículo cristalino simples, a condição para a ocorrência da difração é apresentada na Figura 11. Neste caso, os feixes de raios X, que se encontram espalhados por planos cristalinos próximos, necessitam estar em fase, do contrário, acaba ocorrendo o processo de interferência destrutiva de ondas e basicamente nenhuma proporção dos raios espalhados são observados (MORGAN, 2005).

Figura 11 - Geometria para difração da radiação X



Fonte: (CALLISTER JR, 2002).

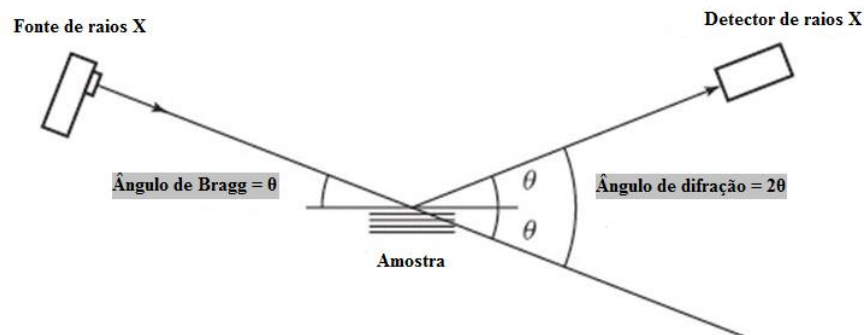
Para que os raios difratados apresentem ondas espalhadas em fase, há a necessidade da ocorrência de interferência construtiva, a qual corresponde a uma diferença de caminho entre os feixes de raios X adjacentes que possuem um determinado número inteiro ($n=1$) e de comprimento de onda da radiação ($\lambda=0,154$). Este comportamento pode ser demonstrado a partir da equação de Bragg (equação 5) (SHACKELFORD, 2008):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5)$$

Em que d é o espaçamento entre os planos cristalinos adjacentes e o θ é o ângulo de espalhamento, de acordo com o que foi definido na Figura 11.

O ângulo θ é geralmente denominado de ângulo de Bragg, já 2θ é definido como o ângulo de difração, sendo o mesmo medido experimentalmente (Figura 12) (SHACKELFORD, 2008).

Figura 12 - Relação entre o ângulo de Bragg (θ) e o ângulo de difração calculados experimentalmente (2θ)



Fonte: (SHACKELFORD, 2008).

A amplitude do espaçamento interplanar (d) é uma função direta dos índices de Müller para o plano, então, para um sistema cúbico, a relação é bem compreensível. Para o espaçamento entre planos hkl adjacentes tem-se a seguinte equação (6), considerando que a é definido como o parâmetro de rede do retículo cristalino (CALLISTER JR, 2002; SHACKELFORD, 2008):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6)$$

Tem-se também, que o tamanho de empilhamento dos planos lamelares (L_c) pode ser calculado considerando-se a medida da largura a meia altura da banda principal de difração, e da posição angular da intensidade máxima de reflexão, a partir da equação (7) (OISHI, 2013):

$$L_c = \frac{0,89\lambda}{W_{1/2} \cos(002)} \quad (7)$$

Em que:

λ é o comprimento de onda da radiação incidente ($\lambda = 0,154$ nm);

(002) é a posição angular da banda;

$W_{1/2}$ é a largura da banda a meia altura em radianos.

Já os dados para tamanho do cristalito La ao longo do plano basal podem ser determinados a partir da utilização da Equação (8), apresentada por Scherrer (OISHI, 2013).

$$La = \frac{1,84\lambda}{W_{1/2} \cos(10)} \quad (8)$$

Em que:

(10) é a posição angular da banda;

$W_{1/2}$ é a largura da banda a meia altura em radianos.

A imagem da difração é geralmente exibida no formato de um gráfico que relaciona a intensidade das linhas difratadas com o ângulo da difração (ou espaçamento interplanar). Visto que cada material ordenado é constituído de um arranjo próprio e números de átomos determinados (célula unitária), os mesmos exibirão difratogramas únicos, dessa forma, a imagem da difração será constituída por uma sucessão de difratogramas superpostos, cada um representando determinada fase da amostra. A partir da comparação dos difratogramas a padrões catalogados é possível identificar as fases existentes no mesmo (MACHADO, 2011; SHACKELFORD, 2008).

Neste estudo, a análise de difração de raios X foi realizada utilizando-se o equipamento BRUKER, modelo D8 Advance, com radiação Cu K α , sob tensão e corrente elétrica de 40 kV e 25 mA. As condições utilizadas para a análise da amostra foram: ângulo de varredura de 5 – 90° (2 θ) e passo de 0,01°. Essa análise foi realizada no Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP, Campus de Guaratinguetá.

3.4.1.4 Condutividade elétrica

“Uma das propriedades elétricas mais interessantes associada a materiais sólidos consiste em sua capacidade em transmitir corrente elétrica. A lei de Ohm correlaciona a corrente I (ou

taxa temporal da passagem de cargas) com tensão aplicada, V , e a resistência do material, R que, por meio do qual a corrente está atravessando, de acordo com a seguinte equação (9)” (CALLISTER JR, 2002):

$$V = IR \quad (9)$$

“As unidades para V , I e R , são: volts (J/C), ampère (C/s) e ohm (V/A), respectivamente. O valor de R é influenciado pelo perfil da amostra em questão, e independe do valor da corrente elétrica para diversos materiais. A resistividade, ρ , não depende do formato da amostra, contudo, encontra-se correlacionada a R a partir da seguinte equação (10)” (CALLISTER JR, 2002):

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (10)$$

Em que:

l é a distância entre dois pontos o qual é medida a tensão em metros (m);

A é a área de seção reta perpendicular à direita da corrente em m^2 .

Então, tem-se que a unidade para o ρ é ohm-metro ($\Omega\cdot m$).

A condutividade elétrica, σ , de um material é definida a partir da resistividade elétrica do mesmo, pois estas são relações inversamente proporcionais. De acordo com a equação (11) tem-se que:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (11)$$

A condutividade elétrica é utilizada para identificar a natureza elétrica de um determinado material, ou seja, é um indício da capacidade que o mesmo possui de conduzir uma determinada corrente elétrica. A partir disso, pode-se classificar os materiais em três grupos básicos: condutores, os quais são bons condutores e possuem tipicamente condutividade da faixa de 10^7 ($\Omega\cdot m$)⁻¹; isolantes, que possuem condutividades muito baixas, com variação entre 10^{-10} e 10^{-20} ($\Omega\cdot m$)⁻¹, sendo esses materiais isolantes elétricos; e os semicondutores, os

quais exibem condutividades intermediárias, normalmente na faixa de 10^{-6} e 10^4 $(\Omega\cdot\text{m})^{-1}$ (CALLISTER JR, 2002).

Desta forma, a corrente elétrica pode ser compreendida como o movimento ordenado de partículas eletricamente carregadas que circulam por um condutor, enquanto que entre as extremidades desse condutor há uma diferença de potencial, ou seja, tensão (SHACKELFORD, 2008).

A condutividade elétrica nos polímeros convencionais apresenta valores em torno de 10^{15} $(\Omega\cdot\text{m})^{-1}$, muitas vezes exercendo papel como isolante e, por consequência, sendo utilizados no campo da engenharia elétrica e eletrônica. Todavia, a síntese de novos materiais, por intermédio da mistura de cargas de partículas condutoras, como, negro de fumo, fibras de carbono, partículas metálicas ou polímeros condutores, tais como a polianilina, tem influência na melhoria da condutividade elétrica (ZHANG; DEGHANI-SANIJ; BLACKBURN, 2007).

Neste trabalho, utilizou-se o método da sonda de quatro pontas (ou quatro terminais) para realizar as medidas de resistividade elétrica nas mantas carbonizadas. Os quatro terminais utilizados no ensaio foram conectados diretamente na amostra. Para esta finalidade usou-se uma fonte da marca Jamel, modelo RM 3000. Estas medidas foram realizadas no Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). Para o cálculo da condutividade elétrica do material em questão, adotou-se a seguinte equação (12) (GIROTTO; SANTOS, 2002):

$$\sigma = \frac{1}{4,53Rl} \quad (12)$$

Em que:

σ = condutividade elétrica $(\Omega\cdot\text{m})^{-1}$;

R = resistividade (o valor médio = $(30,5 \pm 0,61) \Omega/\text{sqr}$);

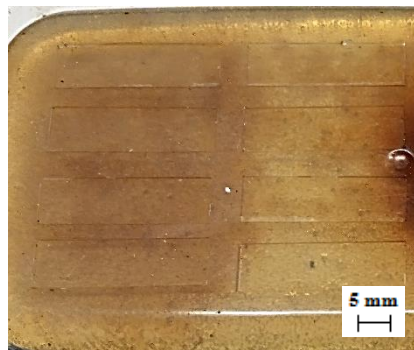
l = espessura da amostra (média de três medidas de espessura $l = (0,044 \pm 0,0078)$ mm).

3.5 PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO DE RESINA EPÓXI REFORÇADO COM MANTA DE NANOFIBRA DE CARBONO

Neste trabalho processou-se um compósito formado pela manta de nanofibra de carbono com resina epóxi da marca Cytec, a qual possui temperatura de transição vítrea (T_g) de 150°C , segundo informações disponibilizadas pelo fabricante. Primeiramente, adicionou-se a

quantidade de 1,5 ml de resina epóxi no molde de silicone (Figura 13) e sobre a resina foi colocada a manta de nanofibra de carbono, possuindo as dimensões aproximadas de 50 mm de comprimento, 10 mm de largura e $(0,103 \pm 0,003)$ mm espessura. Posteriormente, o conjunto (molde, resina e manta) foi colocado em uma estufa a vácuo modelo Vacucell, utilizando como temperatura de cura 180°C , aplicando-se um vácuo de 0,5 bar (50 kPa) por 2 h. Esse processamento foi realizado no Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP, Campus de Guaratinguetá.

Figura 13 - Molde de silicone



Fonte: (autoria própria).

3.5.1 Métodos de caracterização do compósito

3.5.1.1 Ensaio de vibração via excitação por impulso

O estudo de vibrações é de grande importância, pois o mesmo encontra-se relacionado com a oscilação de corpos e as forças associadas a este. Todos os corpos que são providos de massa e elasticidade possuem a capacidade de vibrar. Dessa forma, a maioria das estruturas e máquinas estão condicionadas a um grau de vibração o que requer a esses materiais uma avaliação de seu comportamento oscilatório. O movimento oscilatório de um determinado sistema pode acontecer de diversas maneiras, como por exemplo, por ação de forças externas, mudança de sua base ou impacto com diferentes corpos (TITA, 1999; CORREIA, 2012).

Basicamente, as vibrações podem ser divididas em: forçada e livre. A vibração forçada ocorre quando um determinado corpo sofre excitação de forças externas. Neste caso o sistema linear é levado a vibrar na frequência da excitação, quando a mesma é oscilatória. Se esta frequência corresponde a uma das frequências naturais do sistema, produz-se um estado de

ressonância, tendo a capacidade de ocasionar amplas e perigosas oscilações. A partir dessa ressonância podem ocorrer colapsos em estruturas como: as de edifícios; pontes e asas de aeronaves. Dessa maneira, é essencial o cálculo das frequências naturais nos projetos. Já a vibração livre ocorre a partir de um sistema oscilante, o qual está submetido à ação de condições iniciais não nulas (um deslocamento, por exemplo), e sem a ação de forças externas. Nessas circunstâncias o sistema poderá entrar em vibração com uma ou mais de suas frequências naturais, os quais são característicos ao sistema dinâmico determinado pela divisão de sua massa e rigidez (TITA, 1999; BRITO JR, 2007; CORREIA, 2012).

Neste trabalho foi empregado o método das frequências naturais de vibração de acordo com a norma ASTM E-1876, em que as frequências de vibração do corpo de prova são obtidas a partir de uma excitação por impulso. O ensaio de vibração foi realizado utilizando o equipamento da marca Sonelastic® (ATCP Engenharia Física). As dimensões da amostra foram de 50 mm de comprimento, 10 mm de largura e 3 mm de espessura.

3.5.1.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica baseia-se na aplicação de uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, geralmente senoidal, de reduzida amplitude a um líquido viscoso ou a um sólido, determinando-se a deformação sofrida pela amostra ou a tensão resultante em função da temperatura, frequência ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (CASSU; FELISBERTI, 2005; MESQUITA, 2014).

A análise dinâmico-mecânica possui como finalidade relacionar as características macroscópicas, como as relaxações moleculares associadas às alterações conformacionais e as modificações microscópicas originadas a partir de reorganizações moleculares da estrutura dos elementos, usualmente relacionados às propriedades viscoelásticas do material, possibilitando a determinação da temperatura de transição vítrea das substâncias analisadas (MESQUITA, 2014).

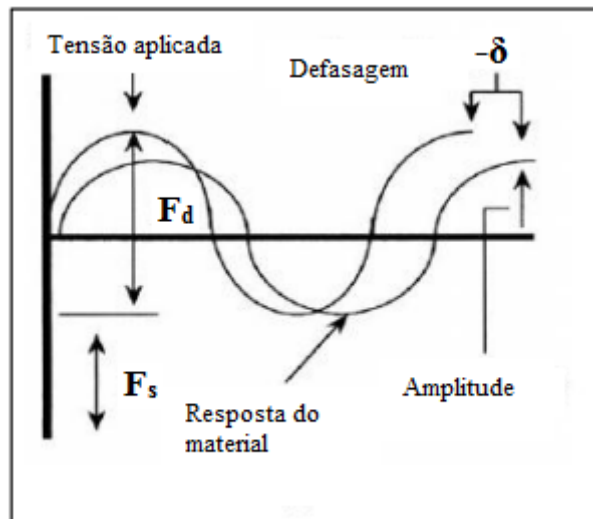
As análises dinâmico-mecânicas podem ser realizadas por diferentes solicitações mecânicas tais como: ensaio de flexão em três pontos, flexão em dois pontos, tração, compressão, torção e cisalhamento.

O comportamento mecânico ou dinâmico-mecânico de um material encontra-se relacionado com sua viscoelasticidade. Dependendo do retorno do estímulo mecânico, os materiais podem ser divididos em elástico, viscoso e viscoelástico:

- Para um material perfeitamente elástico ou Hookiano, a deformação é equivalente à tensão aplicada, apresentando um ângulo de atraso (δ) igual a zero;
- Para um material viscoso ideal (Newtoniano) a deformação e a tensão aplicada produzem uma relação igual a viscosidade, mostrando um ângulo de defasagem (δ) de 90° ;
- Para um material viscoelástico, a deformação e a tensão aplicada retratam um comportamento intermediário, apresentando um ângulo de defasagem (δ) entre 0° e 90° (CASSU; FELISBERTI, 2005).

A maioria dos materiais poliméricos apresenta comportamento viscoelástico, desta forma, a deformação exibida como resposta é defasada (atrasada) de um ângulo delta (δ) em relação à tensão aplicada, conforme representado na Figura 14 (CANEVAROLO JR, 2007; ROMANZINI, 2012).

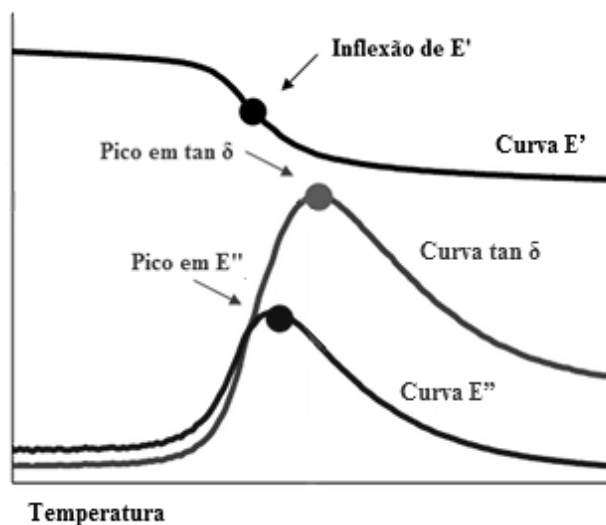
Figura 14 - Funcionamento do DMA



Fonte: (ROMANZINI, 2012).

De acordo com a Figura 14, a deformação presente no gráfico se mostra fora de fase, por consequência do tempo gasto para que haja rearranjos moleculares relacionados à relaxação da cadeia polimérica ou segmentos dela. Com a medida da amplitude da deformação no pico da onda senoidal e de seu atraso pode-se estimar o módulo de elasticidade e o amortecimento. A Figura 15 apresenta como se calcula transições em DMA a partir dos três métodos: inflexão E' , pico E'' e pico $\tan \delta$ (ROMANZINI, 2012).

Figura 15 - Gráfico representativo da $\tan \delta$ e dos módulos E' e E'' em função da temperatura



Fonte: (autoria própria).

Na análise dinâmico-mecânica, o módulo de armazenamento (E') encontra-se relacionado a componente elástica, sendo este um indício da capacidade que o material tem, em retornar a energia armazenada. O módulo de perda (E'') encontra-se associado com a componente viscosa e indica a energia dissipada pelo sistema. O módulo de perda alcança um valor máximo e diminui com o aumento da temperatura. Já a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento proporciona o fator de perda mecânico conhecido como $\tan \delta$. Um balanço entre a fase elástica e viscosa da estrutura do polímero é verificado utilizando-se como parâmetro a $\tan \delta$. Além disso, o valor do pico de $\tan \delta$ encontra-se relacionado com a agitação parcial da estrutura do polímero (CASSU & FELISBERTI, 2005; ROMANZINI, 2012).

Por meio da análise dinâmico-mecânica, a temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser obtida a partir do onset do módulo de armazenamento (E') ou do valor do pico no módulo de perda (E'') ou ainda do valor do pico no módulo $\tan \delta$, entretanto, diferentes autores, consideram também, que o valor da temperatura de transição vítrea se encontra em uma faixa, e não necessariamente consiste em um valor bem definido (ROMANZINI, 2012).

Esta análise proporciona, ainda, a avaliação do processo de relaxação, como a relaxação α (transição vítrea), e as relaxações de menor magnitude, como as relaxações secundárias. As relaxações são usualmente relacionadas com as alterações conformacionais de grupos ou fragmentos da cadeia polimérica, decorrentes de rotações em torno das ligações químicas e o

tempo de relaxação é uma proporção da mobilidade das cadeias e possui dependência com a temperatura e a estrutura molecular (CASSU & FELISBERTI, 2005; ROMANZINI, 2012).

Neste trabalho a análise por DMA, foi realizada utilizando-se o equipamento DMA 6100 da SII-Nanotechnology. O modo usado foi de flexão, com frequência de 1Hz; amplitude de 10 μm ; força aplicada de 2000 mN; aquecimento de 20°C até 190°C, com taxa de 3°C/min; atmosfera inerte de N₂ com fluxo de 100 mL/min. As dimensões dos corpos de prova foram as mesmas utilizadas no ensaio de vibração via excitação por impulso, ou seja, de 3 mm de espessura, 50 mm de comprimento e 10 mm de largura. Essa análise foi realizada no Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP, Campus de Guaratinguetá.

3.5.1.3 Análise termomecânica (TMA)

Dentre as diferentes técnicas utilizadas para a caracterização das propriedades físico-químicas dos materiais, as medidas realizadas a partir da análise termomecânica têm oferecido significativa contribuição, pois mudanças nas dimensões (comprimento) de um material podem ser observadas em função da temperatura, ou seja, TMA é a técnica em que se mede a deformação do material, em carga não oscilatória, em função da temperatura ou tempo (isso quando a temperatura é constante), enquanto o mesmo é submetido a uma programação controlada de temperatura (ALCÂNTARA, 2003; BANDEIRA et al, 2011).

Para a realização da análise termomecânica, basicamente, uma ponta de teste, a qual fica em contato com a amostra e encontra-se acoplada a um sensor de deslocamento vertical (LVDT), pode detectar qualquer variação nas dimensões da amostra. A amostra é posicionada sobre um suporte de quartzo, o qual posteriormente, será introduzido no interior de um forno sob temperatura e atmosfera controladas (ALCÂNTARA, 2003).

Neste trabalho a análise por TMA, foi realizada em um equipamento TMA/SS 6100 da SII-Nanotechnology, modelo EXSTAR6000, SW Muse Standard Analysis Versão 6.2U, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP, Campus de Guaratinguetá. As amostras foram analisadas em duplicata nas dimensões de 10 mm x 10 mm x 3mm sob aquecimento na faixa de 20°C a 250°C; taxa de aquecimento de 3°C/min; força de 100 mN e atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min. Estas análises foram realizadas com dois principais propósitos: verificar a temperatura de transição vítrea e calcular o coeficiente de expansão térmica do compósito.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho e suas respectivas discussões encontram-se divididos em três itens principais sendo estes: mantas de PAN produzidas por eletrofiação, mantas de nanofibras de carbono e compósito de resina epóxi/manta de nanofibras de carbono.

4.1 MANTAS DE PAN PRODUZIDAS POR ELETROFIAÇÃO

4.1.1 Variação do parâmetro: Concentração da solução PAN/DMF

A concentração mais adequada da solução PAN/DMF a ser utilizada no processo de eletrofiação foi avaliada neste projeto com o intuito de se produzir fibras com dimensões nanométricas. De acordo com o trabalho de Davanzo (2014), quanto menor a concentração polímero/solvente menor é o diâmetro da fibra fabricada. Além disso, Costa e colaboradores (2012a) e Haider e colaboradores (2013) verificaram que o aumento da concentração da solução polimérica, promovia o aumento da viscosidade da solução, e sem a alteração nos demais parâmetros do processo, ocorria o aumento do diâmetro das fibras. Desta forma, optou-se por trabalhar com baixas concentrações da solução PAN/DMF de 4%, 5% e 6% m/m utilizando os seguintes parâmetros de processamento: agulha de aço inox de comprimento de 10 mm e diâmetro de 1,5 mm; rotação do cilindro de 24,8 rpm; tensão aplicada de 22,4 kV; distância de trabalho de 10 cm; umidade do ar de 41% e tempo de coleta de 2 h. As temperaturas de processamento variaram de 28°C a 26°C. As Figura 16 e 17 mostram, respectivamente, as mantas de PAN produzidas por eletrofiação nas concentrações de 5% e 6% processadas nestas condições.

Figura 16 – Manta de PAN obtida com concentração de 5% m/m



Fonte: (autoria própria).

Figura 17 - Manta de PAN obtida com concentração de 6% m/m



Fonte: (autoria própria).

Observou-se no processamento da manta utilizando a concentração de 4% m/m, a necessidade de se aumentar a tensão da solução para 27,1 kV para que houvesse a formação da manta com fibras. A tensão aplicada nesta concentração foi maior que nas outras concentrações, pois verificou-se que abaixo da tensão de 23,5 kV, para os mesmos parâmetros citados anteriormente, a solução não formava jato, e que entre as tensões de 23,7 kV a 26,8 kV ocorria a formação de uma grande quantidade de contas ou gotas na manta em produção, às quais normalmente ocorrem devido à baixa concentração de polímero na solução, associado à baixa viscosidade da mesma. A Figura 18 mostra a manta de PAN produzida com solução de 4% em massa de PAN a 27,1 kV.

Figura 18 - Manta de PAN obtida com concentração de 4% m/m



Fonte: (autoria própria).

Analisando-se as Figura 16, 17 e 18, observa-se que as mantas formadas se apresentam com espessuras finas e com colorações brancas e que na manta com concentração de 4% m/m de PAN houve um espalhamento maior das fibras no papel alumínio, em relação às outras duas mantas produzidas com as concentrações de 5% e 6% m/m de PAN.

Após a realização do processo de eletrofição, foi recortada uma área de 20 cm x 6 cm de cada uma das mantas. Estas amostras foram pesadas em uma balança de precisão e a espessura das mesmas foi medida com o auxílio de um micrômetro. Os resultados encontram-se apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores da massa das mantas de PAN e suas respectivas espessuras

| | Massa 1 (g) | Massa 2 (g) | Média | Espessura 1 (mm) | Espessura 2 (mm) | Média |
|-------------|----------------|----------------|--------|---------------------|---------------------|-------|
| PAN - 4% | 0,1376 | 0,1365 | 0,1371 | 0,071 | 0,066 | 0,069 |
| PAN - 5% | 0,0638 | 0,0635 | 0,0637 | 0,051 | 0,048 | 0,050 |
| PAN - 6% | 0,1361 | 0,1358 | 0,1360 | 0,068 | 0,063 | 0,066 |

Fonte: (autoria própria).

A partir dos dados apresentados na Tabela 1 é possível verificar que os valores de massa e de espessura da manta produzida com a concentração de 5% m/m de PAN foi abaixo dos valores encontrados para as mantas processadas com as demais concentrações de PAN, as quais se mostraram bem próximos entre si. No entanto, foi observado que no processamento utilizando solução de 4% m/m houve um consumo de solução duas vezes maior que a manta eletrofiada com 6% m/m de solução, mantendo a mesma espessura final. Desta forma, a solução de 4% em massa de PAN mostra-se inadequada para a obtenção das nanofibras de carbono, porque a presença de uma elevada quantidade de solvente aderido à fibra resultante de PAN pode interferir durante o processo de carbonização deste material. Da mesma forma, uma vez que as fibras processadas com a utilização de 5% m/m da solução produzem mantas com espessuras baixas, quando comparadas às fibras processadas com concentrações de 6% m/m, neste trabalho optou-se por se utilizar concentrações de 6% m/m da solução. Além disso, para se ter sucesso na produção de mantas com concentrações de 4% m/m, é necessário a utilização de elevadas tensões, sendo esta uma desvantagem para esta escolha, pois a utilização de tensões acima de 27 kV faz com que o equipamento usado para manter essas tensões oscile muito de valores, dificultando na obtenção de fibras em tamanhos homogêneos.

4.1.2 Variação do parâmetro: Tempo de eletrofição da solução de PAN/DMF

A variação do tempo de processamento é de extrema importância, pois determina a quantidade de manta obtida para posterior carbonização. Desta forma, com o propósito de se obter as primeiras mantas de fibra de carbono produzidas a partir da PAN eletrofiada, primeiramente foi utilizada a solução de PAN/DMF de concentração de 6% m/m por 1 h, sendo que os parâmetros utilizados no processamento das mantas por eletrofição foram: agulha de aço inox de comprimento de 10 mm e diâmetro de 1,5 mm; rotação do cilindro de 24,1 rpm;

tensão aplicada de 21,8 kV e distância de trabalho de 10 cm; umidade do ar de 32% e temperatura 33,5 °C. Porém, quando houve a tentativa de carbonização desse material, não obteve-se sucesso, pois a manta fabricada apresentou uma espessura fina de $(0,041 \pm 0,002)$ mm, fazendo com que todo material disponibilizado para a carbonização fosse consumido, não apresentando manta carbonizada para uma posterior análise. O mesmo ocorreu com a manta eletrofiada com esta mesma concentração de PAN durante 2 h, utilizando-se das mesmas condições de processo anteriores, que apesar de sua espessura ter aumentado um pouco ($(0,066 \pm 0,004)$ mm) em comparação com a manta eletrofiada por 1 h, também não restou material suficiente após a carbonização para uma análise posterior.

Devido à esta dificuldade, decidiu-se eletrofiar a solução de PAN/DMF de concentração de 6% m/m por 6 h, para que a manta gerada nesse processo (Figura 19) apresentasse espessura e massa maiores com relação às outras processadas anteriormente. Neste caso, os parâmetros que variaram no processamento destas mantas foram: tensão aplicada de 22,2 kV, umidade do ar de 48% e temperatura de 31,6 °C. A espessura da manta produzida foi de $(0,082 \pm 0,003)$ mm.

Figura 19 – PAN eletrofiada por 6 h (6% m/m)



Fonte: (autoria própria).

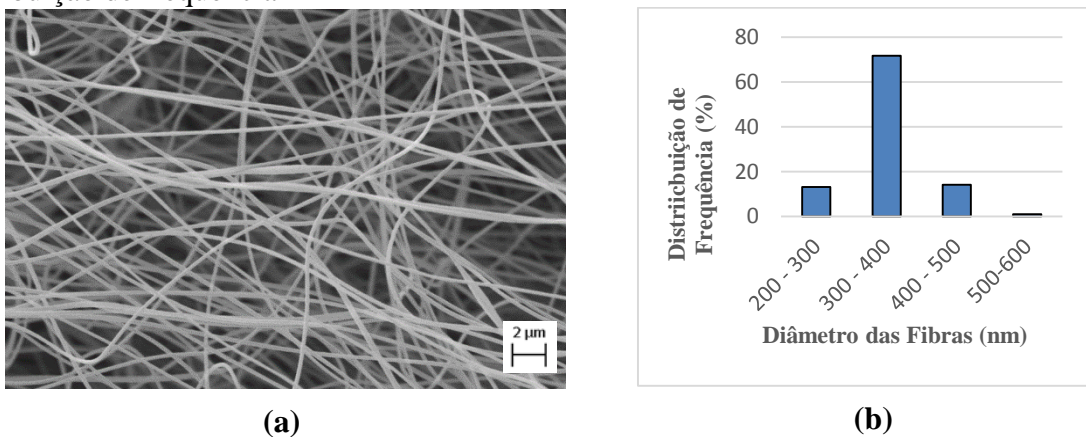
Desta forma, a manta eletrofiada por 6 h apresentou, após a carbonização, uma boa quantidade de material, para que o mesmo fosse analisado posteriormente. Porém, com o intuito de se produzir mantas ainda mais espessas para que as mesmas pudessem ser utilizadas após a carbonização no processamento do compósito de manta de nanofibras de carbono/resina epóxi,

decidiu-se eletrofiar a solução de 6% m/m de PAN por 12 h variando a tensão aplicada de 21,8 kV; umidade do ar de 43% e temperatura de 29,4°C. A espessura da manta produzida foi de $(0,103 \pm 0,003)$ mm, as quais apresentaram aproximadamente um aumento de espessura de 0,020 mm com relação a manta fabricada em 6 h. Este aumento do tempo do processo de eletrofiação também resultou em um aumento do espalhamento das nanofibras de PAN na folha de papel alumínio, utilizada como coletor, dificultando um aumento mais significativo na espessura final do material. Mesmo assim, as fibras produzidas por esse processo, após serem carbonizadas, resultaram em mantas de carbono com espessuras apreciáveis tanto para sua análise quanto para serem utilizadas no processamento de compósitos de nanofibras de carbono/resina epóxi.

4.1.3 Variação do parâmetro: Tensão

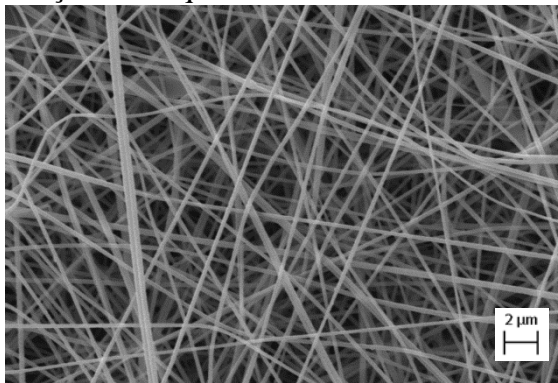
A tensão aplicada durante o processo de eletrofiação pode alterar significativamente a morfologia e pode diminuir o diâmetro das fibras. Desta forma, com o objetivo de se produzir fibras com diâmetros menores, trabalhou-se com tensões de 18,8 kV, 20,4 kV e 21,8 kV mantendo constante os demais parâmetros (concentração da solução de 6% m/m; rotação do cilindro de 24 rpm; distância de trabalho de 10 cm e tempo de coleta de 2h, umidade do ar de 35%; temperatura de 37,5 °C). As Figura 20, 21 e 22 apresentam as morfologias destas mantas e um histograma de distribuição de frequência em função do diâmetro das fibras.

Figura 20 – (a) SEM da manta de PAN eletrofiada com tensão de 18,8 kV e (b) histograma de distribuição de frequência

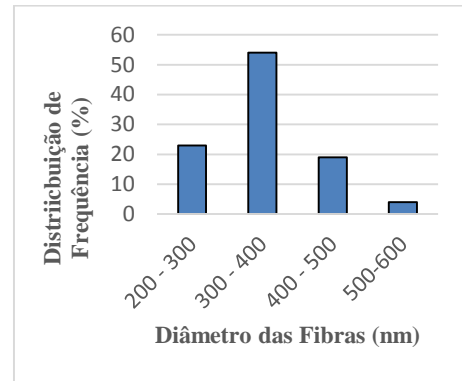


Fonte: (autoria própria).

Figura 21 – (a) SEM da manta de PAN eletrofiada com tensão de 20,4 kV e (b) histograma de distribuição de frequência



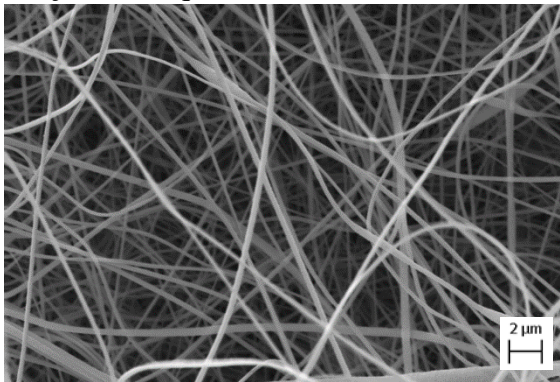
(a)



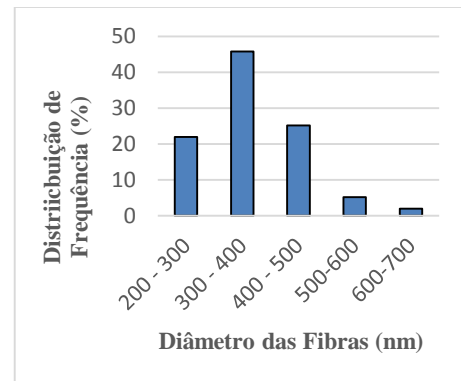
(b)

Fonte: (autoria própria).

Figura 22 – (a) SEM da manta de PAN eletrofiada com tensão de 21,8 kV e (b) histograma de distribuição de frequência



(a)



(b)

Fonte: (autoria própria).

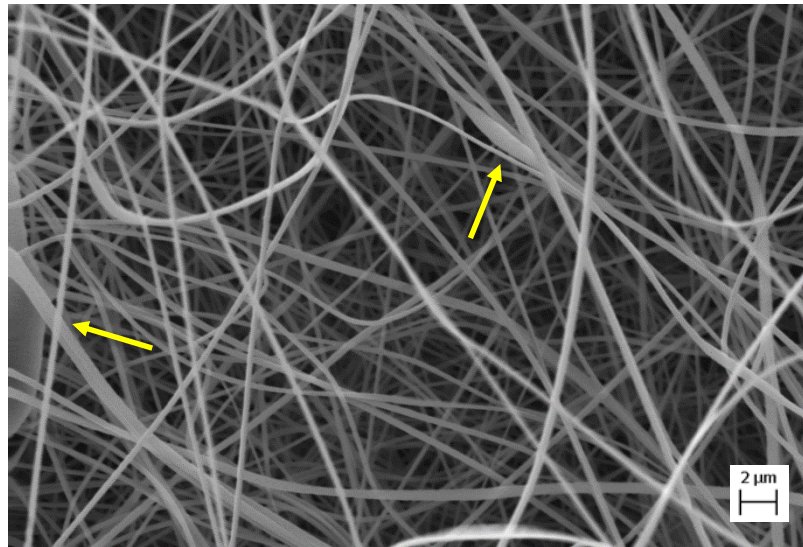
De acordo com as Figura 20 (a), 21 (a) e 22 (a), constata-se que a morfologia das mantas permaneceu a mesma com ausência de defeitos. Nas Figura 20 (b), 21 (b) e 22 (b) observa-se que a maior frequência de diâmetros, para as três tensões utilizadas, encontra-se na faixa de 300 nm a 400 nm. Os diâmetros médios medidos das fibras foram de (359 ± 49) nm, (359 ± 73) nm e de (373 ± 82) nm nas mantas processadas, respectivamente a 18,8 kV, 20,4 kV e 21,8 kV. Analisando-se os diâmetros das fibras obtidas para as diferentes tensões aplicadas, verifica-se que não houve uma variação significativa em seus valores, então, optou-se pela utilização da tensão de 21,8 kV, pois essa é a tensão que permanece mais estável durante um período maior de tempo de processo.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura da manta de PAN processada por 12 h

A produção de mantas de PAN em tempo de 12 h de processo (nas mesmas condições fixadas para a manta de 6 h) foi realizada visando a produção da manta de carbono, para posterior processamento do compósito formado de resina epóxi/manta nanofibras de carbono. As Figura 23 e 24 ilustram, respectivamente, a morfologia obtida por SEM e o histograma de distribuição de frequência desta manta.

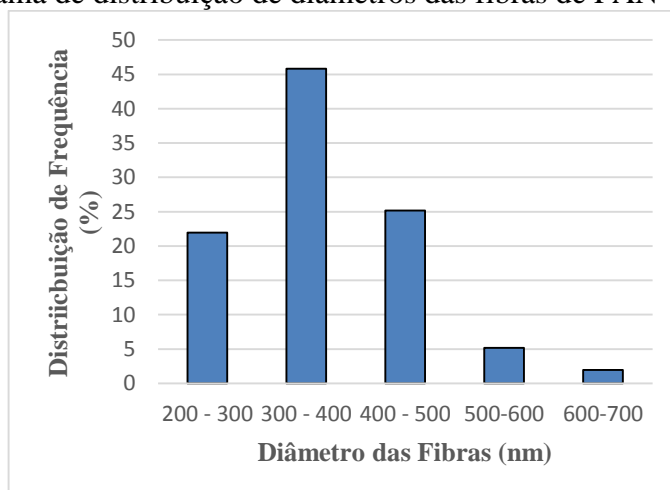
Conforme mostra a Figura 23 pode-se observar a presença de uma estrutura de fibras contendo alguns defeitos do tipo junções (indicadas pelas setas). Estes defeitos podem ocorrer quando as fibras eletrofiadas são depositadas sobre o coletor, e estas entram em contato umas com as outras, sob à influência de solvente ainda presente, se unem ou coalescem entre si. No entanto, é verificado que esta fibra gera mantas praticamente sem defeitos do tipo gotas.

Figura 23 – SEM da fibra de PAN



Fonte: (autoria própria).

Figura 24 – Histograma de distribuição de diâmetros das fibras de PAN



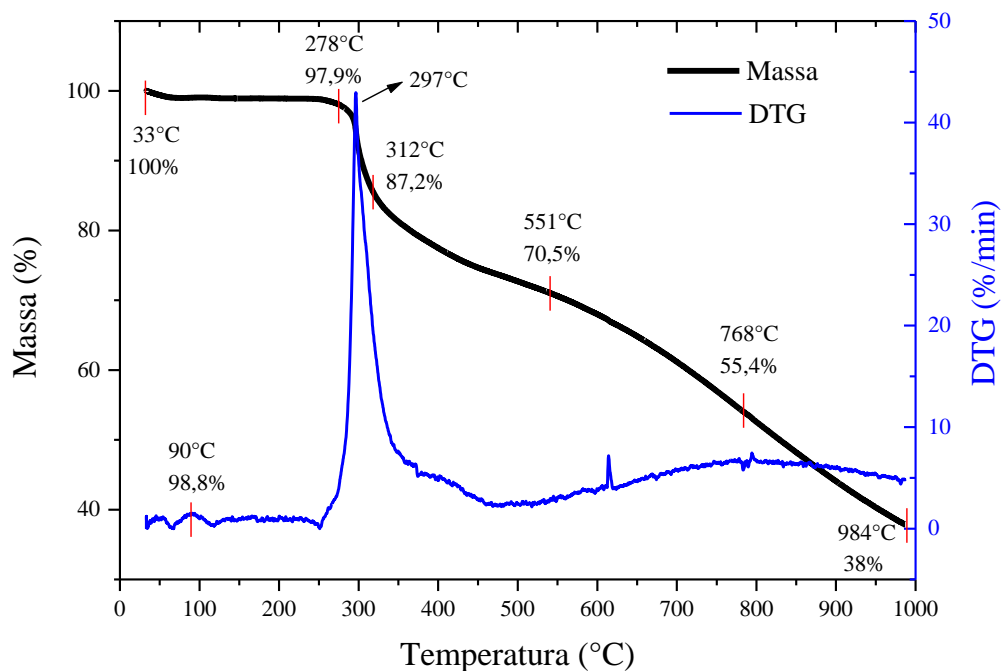
Fonte: (autoria própria).

De acordo com os dados observados na Figura 24, verifica-se que a maior frequência de diâmetros está na faixa de 300 nm a 400 nm (sendo a média dos diâmetros igual a (375 ± 85) nm). No trabalho de Bourourou (2015), observa-se que a distribuição de diâmetros das nanofibras de PAN, produzidas a partir da eletrofição utilizando como precursora a PAN, está na faixa de 0 a 2000 nm, apresentando uma média de diâmetros de 280 nm. Já Adabi (2015) verificou que a distribuição de diâmetros encontra-se na faixa de 0 a 200 nm, sendo a média dos diâmetros de aproximadamente 100 nm.

4.1.5 Comportamento térmico das mantas de PAN produzidas por eletrofição

A Figura 25 apresenta os principais resultados provenientes de degradação térmica, obtidos por análise termogravimétrica (TGA), da manta de PAN produzida por eletrofição, quando analisada sob atmosfera de nitrogênio.

Figura 25 – Curva de TGA/DTG da PAN



Fonte: (autoria própria).

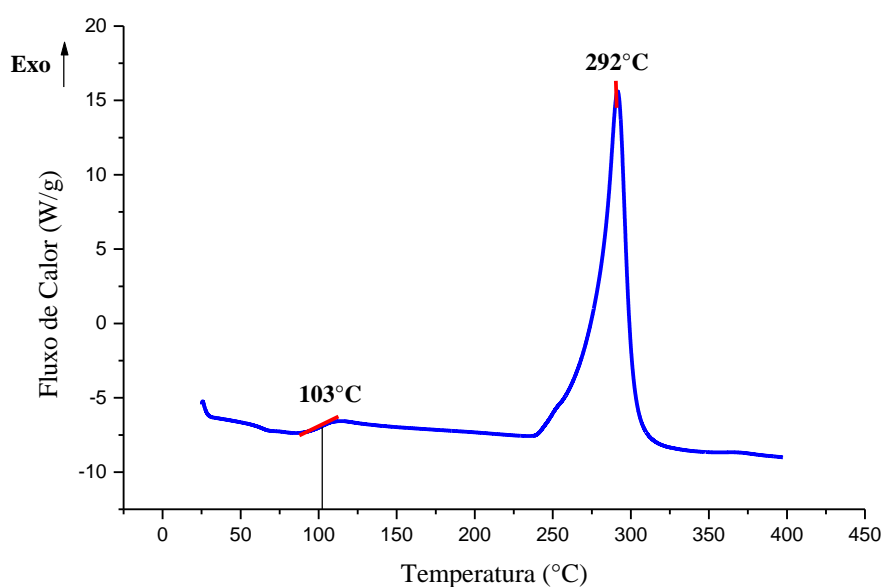
De acordo com a Figura 25, a degradação térmica da PAN ocorre em pelo menos 4 estágios, sendo estes: 1º estágio - presença de umidade; 2º estágio - presença do solvente; 3º estágio - degradação da PAN e 4º estágio - gases que se volatilizam, como identificados de acordo com os resultados de DTG. Inicialmente, observa-se, uma perda de massa de 1,2% na curva TGA, como apresentado pela curva derivada. Esta variação a 90°C ocorre, possivelmente, devido à presença de umidade ou frações de baixo peso molecular na manta. Posteriormente, é observada uma segunda perda de massa de 0,9%, que ocorre entre as temperaturas de 150°C a 230°C, a qual pode estar relacionada com a presença da dimetilformamida (solvente utilizado durante o processo de eletrofição) pois, de acordo com a literatura, a temperatura de ebulição do mesmo é de 153°C (BRQUIM, 2010). Na temperatura de 278°C, tem-se o início da degradação da PAN, pela curva da DTG, a qual foi finalizada a uma temperatura de 312°C. Após essa degradação inicial, observada a partir do gráfico de TGA, tem-se uma perda de massa gradual da PAN até a temperatura de 1000°C. A perda de massa da PAN que se inicia na temperatura de 278°C e vai até aproximadamente 1000°C, a qual é consumido 59,9% da massa da PAN, possivelmente é atribuída aos diferentes gases que se volatilizaram durante a decomposição da amostra de poliácridonitrila, tais como H₂O, CO₂, CO, CH₄, NH₃ e HCN (WU et al, 2009; RIBEIRO, 2010). Segundo Xue e colaboradores (1997) a formação de NH₃ e HCN

é originário de grupos aminas terminais da estrutura ciclizada e de grupos nitrila da estrutura não ciclizada do copolímero de PAN, respectivamente. De acordo com a literatura, é relatado o início da degradação da poliacrilonitrila, a uma temperatura próxima de 160°C (PEEBLES, 1990). Outros autores, como Brito Jr. e colaboradores (2011), relataram que não foi observada, pela técnica de TGA, uma perda expressiva de massa abaixo de 280 °C. Desta forma, este trabalho apresenta dados concordantes com a pesquisa de Brito Jr. e colaboradores (2011).

As Figura 26 e 27 apresentam as curvas de DSC das mantas de PAN produzidas por eletrofição. Na Figura 26 encontra-se apresentado o resultado para a manta de PAN com concentração de 6% m/m processada por 6 h de eletrofição e na Figura 27 encontra-se o resultado para a manta de PAN, com concentração de 6% m/m, utilizando-se neste caso 12 h de eletrofição.

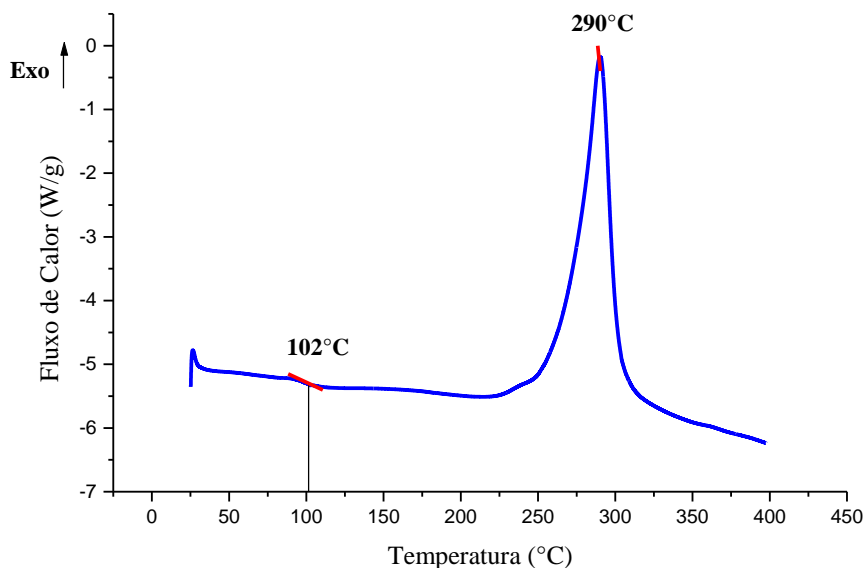
De acordo com as curvas das Figura 26 e 27, este polímero apresenta um valor de transição vítrea (T_g) bem definido, sendo isso pouco comum para polímeros semicristalinos. Desta forma, a T_g da fibra de poliacrilonitrila, obtida a partir do processo de eletrofição por 6 h, é de 103°C, valor muito próximo da T_g obtida a partir do processo de eletrofição por 12 h, que é de 102°C. Este valor encontra-se um pouco abaixo do valor da T_g apresentado em literatura científica, uma vez que este é de 125°C (GAZARD, 1986).

Figura 26 - Curva de DSC da manta de PAN eletrofiada por 6 h



Fonte: (autoria própria).

Figura 27 - Curva de DSC da manta de PAN eletrofiada por 12 h



Fonte: (autoria própria).

Ambas as curvas observadas nas Figura 26 e 27 apresentam um pico de degradação (exotérmico), com temperatura máxima de 292°C (com início em 238°C e término em 329°C), para a manta eletrofiada por 6 h e pico com temperatura máxima de 290°C (com início em 222°C e término em 323°C), para a manta eletrofiada por 12 h. Os valores apresentados para os picos de degradação em ambos os gráficos encontram-se próximos. Esses valores estão condizentes ao reportado no trabalho de Santos (2009), o qual reportou valor de 293°C e também com o valor da temperatura de degradação da PAN encontrado na Figura 25, que é de 297°C. A entalpia da reação de degradação, para a poliácridonitrila, obtida a partir da área contida sob o pico exotérmico, para a Figura 26, é de 827,4 J/g, e para a Figura 27 é de 629,1 J/g, sendo encontrado no trabalho de Santos (2009) um valor inferior ao verificado neste trabalho, igual a 515 J/g.

A partir das Figura 26 e 27 não foi possível identificar um pico referente à fusão da PAN, somente os picos referentes à degradação em 292°C (Figura 26) e 290°C (Figura 27). Isso ocorre, provavelmente, devido ao término da reação de degradação acontecer em temperaturas próximas a fusão da PAN (320-326°C), como citado em literatura (BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 2003).

4.2 MANTA DE NANOFIBRAS DE CARBONO

As mantas de PAN produzidas por eletrofiação por 6 h e 12 h foram carbonizadas em forno elétrico. Após a carbonização, estas mantas apresentam aspecto frágil (quebradiças), coloração preta, além de perda de massa de aproximadamente 75%, conforme é apresentado na Figura 28. A alta perda de massa apresentada pela manta de nanofibras de carbono justifica-se pela não realização da etapa de estabilização térmica do material, um processo que normalmente ocorre após a fiação e anterior à carbonização do mesmo. A principal função da estabilização térmica, que geralmente acontece entre a faixa de temperatura de 200 a 300°C, é tornar as fibras precursoras de carbono estáveis para os processos de tratamentos térmicos subsequentes, impedindo a fusão do material durante o processo de carbonização, como informado na revisão da literatura. Esta etapa não foi realizada neste processo devido às dificuldades inerentes deste processo, que inviabilizaria a execução deste trabalho no tempo destinado a uma dissertação de mestrado. Entretanto, deve ser ressaltado que esta é uma etapa primordial para garantir a qualidade das fibras de carbono. Desta forma, este trabalho visa desenvolver uma prova de conceito, que futuramente deve ser otimizada a partir do aprimoramento do processo de estabilização térmica.

Figura 28 – Manta de PAN carbonizada



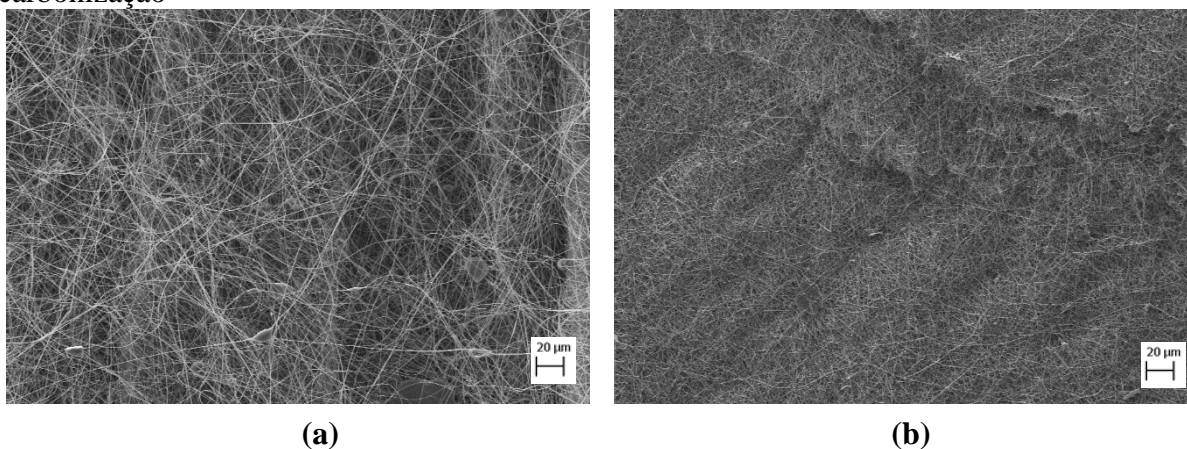
Fonte: (autoria própria).

Para a confecção das mantas de carbono, primeiramente foi necessário envolver as mantas de PAN por uma tela de aço inox (a qual é resistente ao calor), com o intuito de mantê-las fixas no interior do forno mesmo com a passagem de um fluxo de nitrogênio e que desta forma, pudessem ser devidamente carbonizadas até a temperatura de 1000°C.

4.2.1 Análise da morfologia das mantas de nanofibras de carbono

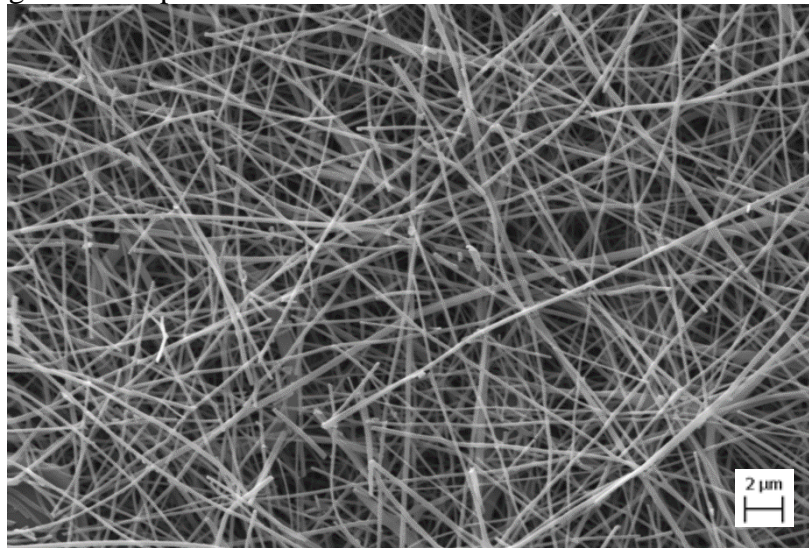
A Figura 29 (a) ilustra a morfologia da manta de PAN eletrofiada por 12 h (antes de ser carbonizada) e a Figura 29 (b) desta mesma manta após carbonização (manta de carbono), avaliada por SEM. Como pode ser observado a partir da Figura 29 (a), a manta de PAN apresenta uma constituição de fibras espaçadas, bem definidas, que pode ser vista de forma sobreposta em diversos planos. Porém, a Figura 29 (b) retrata uma estrutura mais homogênea gerada após a carbonização das fibras de PAN em fibras de carbono, ou seja, mostra um material mais compacto, não sendo possível diferenciar uma fibra da outra. Esta fibra foi novamente analisada utilizando-se uma ampliação maior conforme é apresentado na Figura 30. A partir desta figura, foi possível observar a presença de fibras separadas e bem definidas, sobrepostas em vários planos, conforme verificado na Figura 29 (a) nas mantas de PAN antes da carbonização. Também pode ser observado que houve o rompimento de algumas fibras após a carbonização e que as mesmas apresentaram, visivelmente, uma redução em seus diâmetros. Este rompimento possivelmente ocorreu devido à liberação de materiais voláteis de baixa massa molar. Esta redução de diâmetros era esperada, devido ao encolhimento volumétrico que materiais poliméricos sofrem quando são convertidos em materiais carbonosos, muitas vezes sendo este encolhimento de aproximadamente 30% em volume (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011). Esta variação pode também ser observada no histograma de distribuição de diâmetros de acordo com a Figura 31.

Figura 29 - Imagens obtidas por SEM: (a) fibras de PAN eletrofiada; (b) fibras de PAN após carbonização



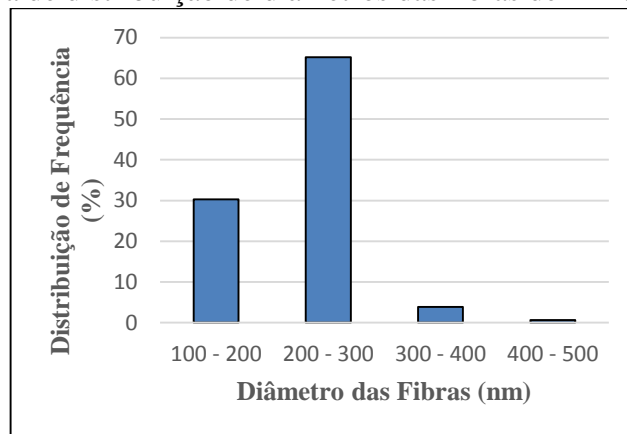
Fonte: (autoria própria).

Figura 30 - Imagem obtida por SEM da fibra de PAN carbonizada



Fonte: (autoria própria).

Figura 31 - Histograma de distribuição de diâmetros das fibras de PAN após carbonização



Fonte: (autoria própria).

De acordo com os dados apresentados na Figura 31, observa-se que as fibras de PAN após serem carbonizadas, apresentam dimensões mais homogêneas quanto a seus diâmetros, apresentando 65% de suas fibras com valores de diâmetros na faixa de 200 a 300 nm. O diâmetro médio destas fibras é igual a (186 ± 45) nm. Também pode ser verificado, comparando a média dos diâmetros das fibras de PAN antes e após a carbonização, que as fibras carbonizadas apresentam uma redução de aproximadamente 50% no tamanho de seus diâmetros. A partir do trabalho de Adabi (2015) verifica-se também uma redução no diâmetro das fibras de PAN (produzidas por eletrofiação) após sua carbonização (porém menor que 50%) e segundo o autor essa redução pode ser atribuída ao tratamento térmico, o qual propicia a

liberação de alguns gases como: amônia (NH_3), ácido cianídrico (HCN) e água, que leva a formação de uma estrutura de rede do material diminuindo, desta forma, o diâmetro das fibras.

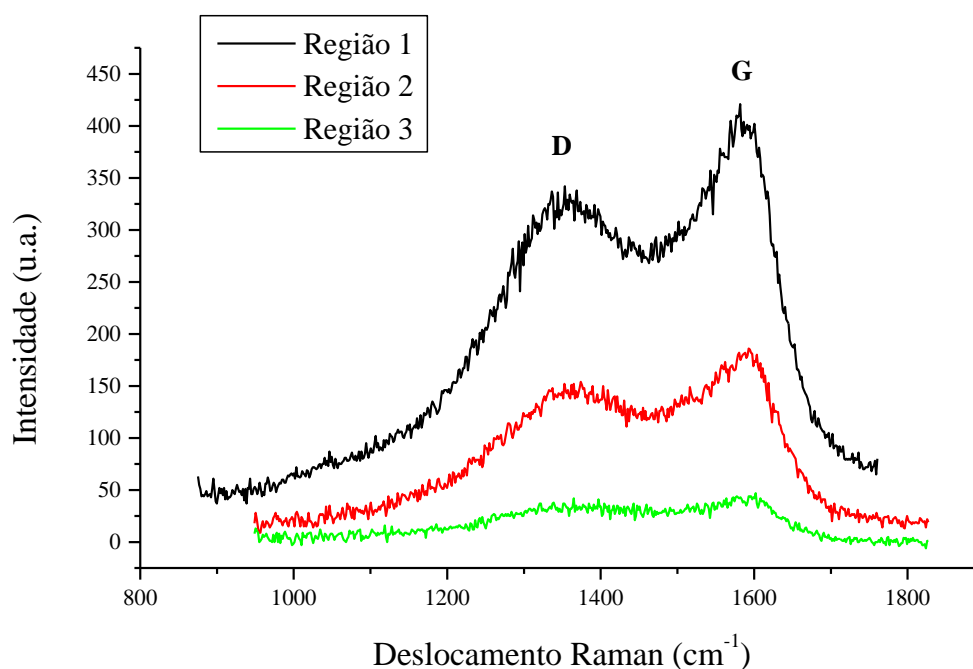
4.2.2 Análise por espectroscopia Raman da manta de nanofibras de carbono

O elemento carbono pode apresentar diversos formatos de estrutura cristalina e morfológica com características diferentes entre si e a espectroscopia Raman, normalmente, é utilizada para avaliar quantitativamente o ordenamento cristalográfico de amostras carbonosas ou o efeito de tratamento térmico sobre amostras de coques ou de precursores orgânicos, a partir das bandas de desordem (banda D) e ordem (banda G). A banda D é produzida por defeitos como impurezas, tamanho finito e efeitos de borda, correspondendo a estrutura desordenada do carbono e refletindo a vibração sp^2 do anel. A banda G, de outro modo, reflete o grau de grafitação do material estudado (cristalinidade e arranjo atômico) (LOBO et al, 2005; JAURIS et al, 2011, OISHI, 2013).

Segundo Lobo e colaboradores (2005), os espectros Raman para todos os materiais carbonosos apresentam picos característicos na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} para energia de excitação no visível e infravermelho. Para esses materiais, essa região encontra-se relacionada às bandas D, G e D', em que a banda G (1500 a 1600 cm^{-1}) é a forma de primeira ordem com simetria E_{2g} e as banda D (1200 a 1400 cm^{-1}) e D' (1600 - 1630 cm^{-1}) aparecem graças a processos Raman de dupla ressonância (também sendo formas de primeira ordem). De acordo com Medeiros (2009) na segunda ordem da espectroscopia Raman são apresentadas 4 bandas principais centradas em aproximadamente 2450 , 2700 , 2950 e 3250 cm^{-1} .

A Figura 32 representa os espectros Raman de primeira ordem do material carbonizado, o qual foi analisado em três regiões diferentes da amostra. A Tabela 2 apresenta os parâmetros das bandas D e G obtidos a partir dos espectros Raman da amostra e a correspondente intensidade relativa (I_D/I_G).

Figura 32 - Espectros de espalhamento Raman de primeira ordem do material carbonizado, analisado em três regiões distintas da amostra



Fonte: (autoria própria).

Tabela 2 - Parâmetros das bandas D e G do material carbonizado em três regiões diferentes da amostra e a correspondente intensidade relativa (I_D/I_G)

| | Banda D (cm⁻¹) | Banda G (cm⁻¹) | I_D/I_G |
|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| Região 1 | 1362,5 | 1580,9 | 0,817 |
| Região 2 | 1369,1 | 1583,8 | 0,815 |
| Região 3 | 1372,4 | 1582,6 | 0,792 |
| Média | $1368,0 \pm 5,0$ | $1582,4 \pm 1,5$ | $0,808 \pm 0,014$ |

Fonte: (autoria própria).

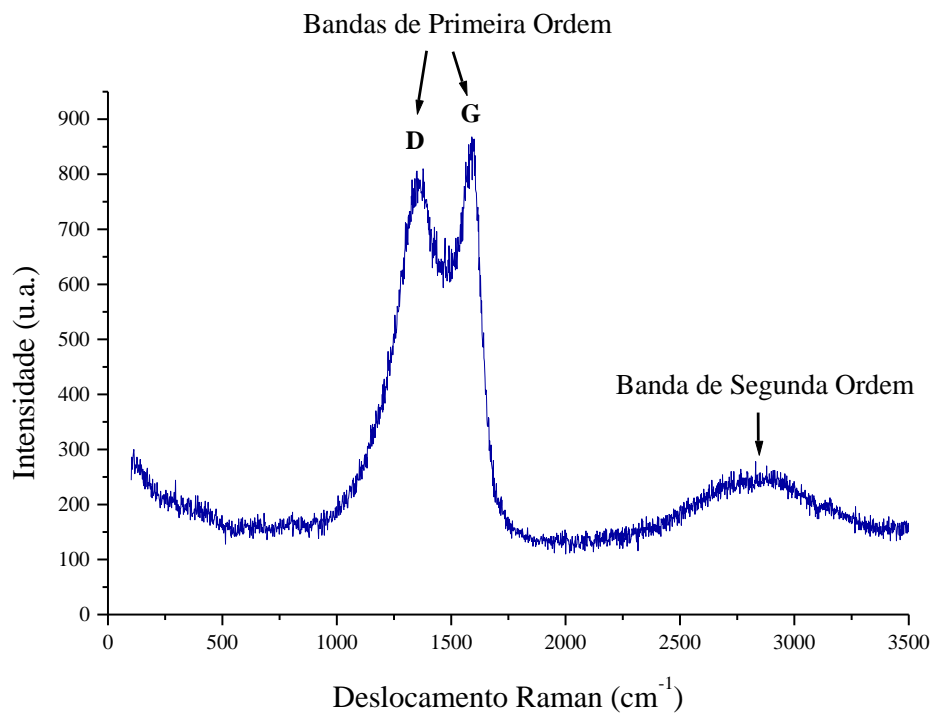
De acordo com os dados apresentados na Tabela 2, verifica-se que os valores encontrados para os picos D e G são próximos, o que pode representar que o material em questão se apresenta homogêneo.

Verificou-se também, segundo a Tabela 2, que a média da razão I_D/I_G é de $0,808 \pm 0,014$, indicando um desordenamento estrutural, visto que a razão I_D/I_G proporciona uma interessante medida da desordem na estrutura das fibras, apresentando um valor de zero para o grafite cristalino e podendo ser maior do que 1,2 em alguns carbonos amorfos (ALMEIDA, 2007).

De acordo com a Figura 32, nota-se que as bandas D apresentam um formato largo indicando que o material apresenta uma desorganização estrutural, com defeitos na rede cristalina e desalinhamento nas camadas lamelares, e também, observa-se uma variação na intensidade dos picos de uma região analisada para outra, a qual pode ter sido ocasionada devido às diferentes frequências aplicadas nas três distintas regiões da amostra.

A Figura 33 apresenta o espectro Raman de primeira e segunda ordem do material carbonizado, o qual foi analisado em uma única região da amostra. A Tabela 3 contém os parâmetros dos picos D e G (medidos por três vezes) obtidos do espectro Raman da amostra e a correspondente intensidade relativa (I_D/I_G).

Figura 33 - Espectro de espalhamento Raman de primeira e segunda ordem do material carbonizado, analisado em uma única região



Fonte: (autoria própria).

Tabela 3 - Parâmetros dos picos de primeira ordem D e G e o de segunda ordem do material carbonizado (medidos por três vezes) e a correspondente intensidade relativa (I_D/I_G)

| Medida | Pico D (cm^{-1}) | Pico G (cm^{-1}) | I_D/I_G |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|
| 1 | 1361,1 | 1587,2 | 0,918 |
| 2 | 1359,5 | 1590,3 | 0,930 |
| 3 | 1358,1 | 1590,3 | 0,914 |
| Média | $1359,6 \pm 1,5$ | $1589,3 \pm 1,8$ | $0,921 \pm 0,009$ |

Fonte: (autoria própria).

De acordo com a Figura 33 é possível verificar, também, que a banda D apresenta um formato largo mostrando que a manta carbonizada apresenta uma desorganização estrutural com defeitos na rede cristalina, assim como observado na Figura 32 e também não exibe um desenvolvimento na região de segunda ordem, pois a mesma não possui uma banda bem definida do espectro Raman, o qual é visível somente em temperatura de tratamento térmico acima de 1600°C , sendo um indicativo de que a temperatura do tratamento térmico utilizada (1000°C) não foi suficiente para melhorar o ordenamento cristalográfico da manta.

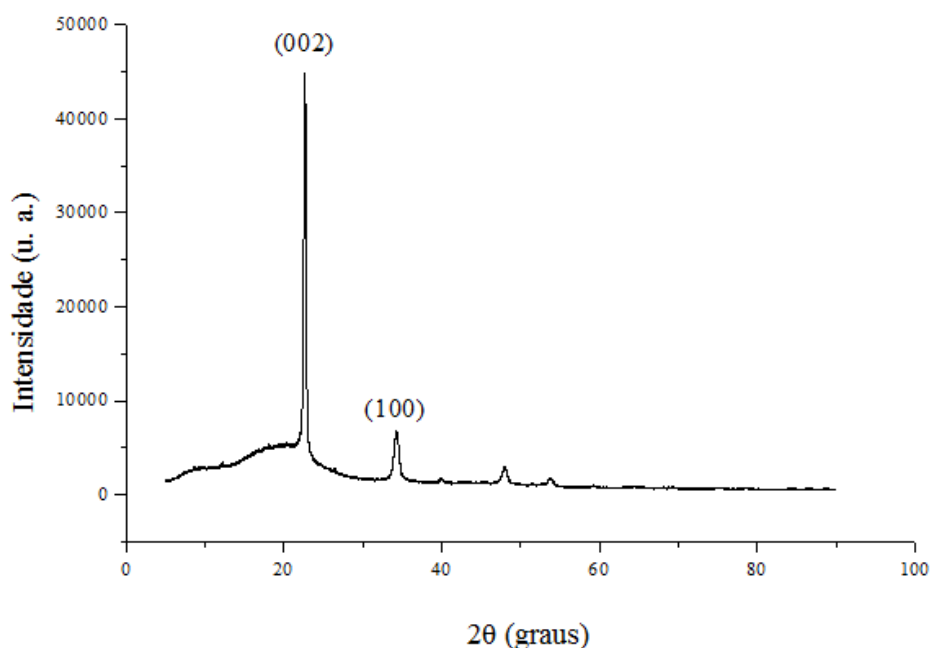
Conforme os dados apresentados na Tabela 3, tem-se que a média da razão entre I_D/I_G é igual a $0,921 \pm 0,009$, mostrando que o material possui um desordenamento estrutural.

Nos trabalhos de Almeida (2007) e Medeiros (2009), o qual utilizaram amostras de PAN carbonizadas a 1000°C , verifica-se que os valores encontrados para o pico D, estão na faixa de 1355 a 1360 cm^{-1} , os valores para o pico G, estão entre 1575 a 1600 cm^{-1} e que a região de segunda ordem não indica uma evolução, ou seja, não apresenta um pico bem definido, não mostrando as 4 bandas principais da região de segunda ordem. Também é observado no trabalho de ambos que a banda D possuía um formato largo. Ainda no trabalho de Medeiros (2009), observa-se que a razão I_D/I_G é de $0,98 \pm 0,02$ para amostras de PAN carbonizadas a 1000°C .

4.2.3 Análise da estrutura cristalina da manta de nanofibras de carbono

O resultado da análise de difração de raios X para o material carbonizado encontra-se apresentado na Figura 34. O difratograma da amostra carbonizada mostra duas bandas localizadas em aproximadamente $2\theta = 22,6^\circ$ e $34,2^\circ$, que indicam, respectivamente, o empilhamento da estrutura gráfica (002) e o espaçamento entre os átomos de carbono presentes em um plano (100). Esse difratograma apresenta características típicas para fibras de carbono, conforme reportado na literatura por Almeida (2007) e Medeiros (2009).

Figura 34 – Difratoograma de raios X do material carbonizado



Fonte: (autoria própria).

A Tabela 4 ilustra as posições e a largura a meia altura das bandas 002 e 100, o espaçamento interplanar (d_{002}), altura do empilhamento (L_{002} ou L_c) e a largura do empilhamento (L_a). Os dados que a compõem, foram coletados a partir da deconvolução dos difratogramas em duas componentes Lorentzianas. O parâmetro d_{002} foi calculado utilizando-se a equação de Bragg (equação 5) e os parâmetros L_c e L_a foram calculados a partir da equação de Scherrer (equações 7 e 8).

Tabela 4 - Parâmetros das bandas 002 e 100 e valores da distância interplanar (d_{002}), altura do empilhamento (L_c) e largura do empilhamento (L_a) da amostra do material carbonizado

| Amostra do Material Carbonizado | |
|---|------|
| 2θ (°) – banda 002 | 22,6 |
| 2θ (°) – banda 100 | 34,2 |
| $W_{1/2}$ (°) – banda 002 | 1,01 |
| $W_{1/2}$ (°) – banda 100 | 2,03 |
| d_{002} (nm) | 0,39 |
| L_c (nm) | 7,76 |
| L_a (nm) | 8,47 |

Fonte: (autoria própria).

De acordo com a literatura, o espaçamento interplanar (d_{002}) é utilizado para calcular o grau de grafitação, sendo que os domínios gráfiticos maiores apresentam uma distância interplanar reduzida, pois as folhas gráfiticas hexagonais planas têm a capacidade de se empilhar mais facilmente formando, dessa maneira, camadas densas, e o oposto ocorre no empacotamento de folhas defeituosas (menos planas) (TAKAI et al., 2003). Os valores de $d_{002} > 0,35$ nm encontram-se associados com materiais desordenados (OISHI, 2013) e estão em concordância com os resultados obtidos no ensaio de difração de raios X e na análise por espectroscopia Raman efetuados neste trabalho. A reflexão (100) está relacionada com o espaçamento entre os átomos de carbono dentro da camada gráfitica (ALMEIDA, 2007).

Segundo os trabalhos de Almeida (2007) e Medeiros (2009), que utilizaram a poliacrilonitrila como precursora para produção de fibra de carbono, com diâmetro de 10 μm e ainda carbonizaram o material em uma temperatura de 1000°C, os valores encontrados para d_{002} , Lc e La, são de aproximadamente 0,43 nm, 1,20 nm e 4,5 nm, respectivamente. Portanto, o valor de d_{002} da amostra de material carbonizado se apresenta próximo dos valores verificados por Almeida (2007) e Medeiros (2009), com $d_{002} = 0,39$ nm. Porém, os valores de Lc e La do material carbonizado, obtidos neste trabalho, se apresentam um pouco acima dos valores encontrados nos trabalhos da literatura (ALMEIDA, 2007; MEDEIROS, 2009), com Lc = 7,76 nm e La = 8,47 nm. Quanto maior o valor de Lc e La, maior é a acomodação das lamelas na estrutura do material, sendo a mesma relacionada com o índice de grafitação, que aumenta com a temperatura de tratamento térmico (BALDAN et al., 2007). Portanto, possivelmente, as lamelas na estrutura cristalina da manta de carbono processada para este trabalho se encontram distantes umas das outras, não havendo muita interação entre os átomos das lamelas empilhadas, pois os valores apresentados anteriormente estão distantes dos valores de Lc e La do grafite (Lc = 50 nm e La = 200 nm) que possui uma organização estrutural de acordo com o reportado na literatura por Almeida (2007) e Medeiros (2009).

4.2.4 Condutividade elétrica

Como mencionado no Capítulo 2 deste trabalho, uma das principais características das nanofibras de carbono é acrescentar características de materiais condutores à matriz polimérica não-condutora em compósitos multifuncionais, resultando em um aumento significativo na condutividade elétrica do compósito. Este comportamento é particularmente importante quando se deseja evitar mudanças eletrostáticas no compósito, que poderiam resultar em descargas

eletrostáticas limitando algumas de suas aplicações, principalmente em aplicações como partes de dispositivos elétricos.

Desta forma, a resistividade da manta de carbono foi medida a partir do método da sonda de quatro pontos e seus resultados encontram-se apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de corrente elétrica aplicada (A) e seus respectivos valores de resistividade (Ω/sqr) e tensão (mV) elétrica

| Corrente Elétrica Aplicada (A) | Resistividade Elétrica da Manta Medida (Ω/sqr) | Tensão Elétrica Medida (mV) |
|---------------------------------------|--|------------------------------------|
| 50 μ | 29,42 | 0,33 |
| 5 m | 30,69 | 33,87 |
| 10 m | 30,74 | 67,84 |
| 15 m | 30,78 | 68,32 |
| 20 m | 30,87 | 136,24 |

Fonte: (autoria própria).

Verifica-se, de acordo com os resultados apresentados na Tabela 5, que o material carbonizado apresenta valores válidos de resistividade, uma vez que é observado uma homogeneidade de resultados.

A partir do valor da média das resistividades da manta medida ($R_{\text{média}} = (30,5 \pm 0,61) \Omega/\text{sqr}$), apresentados na Tabela 5 e da média dos valores da espessura, medidos três vezes ($l = (0,044 \pm 0,0078) \text{ mm}$), foi possível calcular a condutividade elétrica da amostra utilizando a equação (12) apresentada no Capítulo 3. O valor da condutividade elétrica calculado foi de $163,4 (\Omega\text{-m})^{-1}$, o qual indica que esse material encontra-se dentro da classe dos semicondutores, pois o mesmo apresenta valor entre 10^{-6} a $10^4 (\Omega\text{-m})^{-1}$ (CALLISTER JR, 2002).

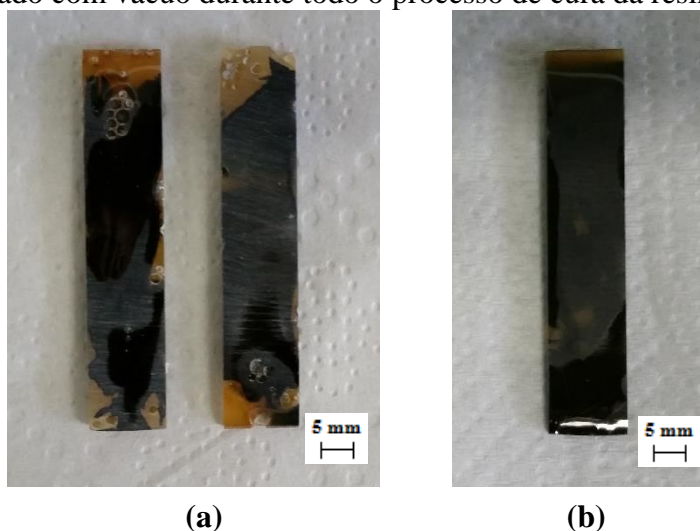
No trabalho de Gillespie e Ehrlich (1992) verifica-se que durante o processo de carbonização, a resistividade elétrica das fibras de PAN se alteram com a modificação na temperatura do tratamento térmico, pois a 300°C obtém-se fibras com resistividade elétrica entre 10^5 e $10^6 \Omega\text{-m}$, porém, a 2500°C estas fibras apresentam resistividade elétrica de aproximadamente $10^{-5} \Omega\text{-m}$. Como a resistividade elétrica é o inverso da condutividade elétrica, o valor apresentado de condutividade elétrica para as fibras a 300°C foi de 10^{-6} a $10^{-5} (\Omega\text{-m})^{-1}$ e a 2500°C foi de $10^5 (\Omega\text{-m})^{-1}$. Portanto, os valores de condutividade elétrica apresentados por Gillespie e Ehrlich (1992), encontram-se próximos aos obtidos neste trabalho de pesquisa.

4.3 COMPÓSITO DE RESINA EPÓXI/MANTA DE NANOFIBRAS DE CARBONO

Compósitos termorrígidos nanoestruturados obtidos a partir de resina epóxi e mantas de nanofibras de carbono foram processados em uma estufa a vácuo, com dimensões de 10 mm x 50 mm x 3 mm. A temperatura de cura foi de 147°C, tendo sido esta baseada nos resultados provenientes de DSC feitos na resina antes do processamento do compósito. Para a produção deste compósito, foi utilizado aproximadamente 70% da matriz e 30% de manta, em volume.

Os compósitos apresentados na Figura 35 (a) foram processados aplicando-se vácuo por 30 min nas amostras, sendo este interrompido antes do início de cura da resina epóxi. Com este procedimento, foi observado que os mesmos acabaram apresentando grande quantidade de bolhas em sua composição, prejudicando os valores encontrados no ensaio de vibração realizado neste trabalho. Já o compósito da Figura 35 (b) foi processado aplicando-se vácuo durante todo o processo de cura do material, que ocorreu durante duas horas de processamento. Utilizando-se deste segundo processo de fabricação, o material se apresentou homogêneo, não possuindo bolhas visíveis, validando os valores encontrados no ensaio de vibração.

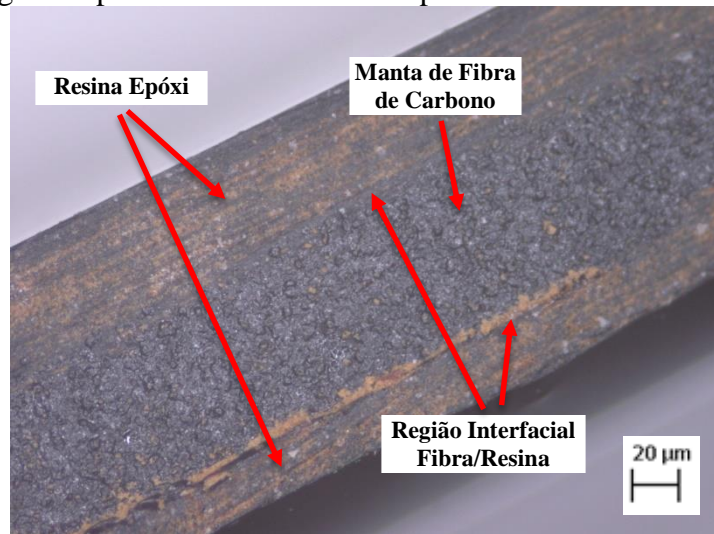
Figura 35 – Compósitos de resina epóxi/manta de nanofibra de carbono: (a) Compósito processado com 30 min de vácuo, antes da resina epóxi atingir sua temperatura de cura; (b) Compósito processado com vácuo durante todo o processo de cura da resina epóxi



Fonte: (autoria própria).

A Figura 36 apresenta uma micrografia obtida por microscopia óptica. Conforme esta figura, pode-se observar a região interfacial do compósito de resina epóxi/manta de nanofibras de carbono, a qual sugere uma boa adesão entre a resina e a manta sem a presença de vazios no compósito produzido.

Figura 36 – Micrografia óptica da interface do compósito



Fonte: (autoria própria).

4.3.1 Análise do ensaio de vibração por impulso do compósito

A Tabela 6 apresenta os resultados do módulo de elasticidade obtidos a partir do ensaio de vibração por impulso para a amostra do compósito processado com vácuo durante toda cura da resina epóxi (Figura 35 (b)). Verifica-se que quase não há variação no valor do desvio padrão, constatando a homogeneidade do material analisado.

Tabela 6 – Resultados do ensaio de vibração

| Medidas | Módulo Elástico (E) (GPa) | Desvio Padrão |
|--------------|---------------------------|---------------|
| 1 | 3,71 | 0,47 |
| 2 | 3,86 | 0,49 |
| 3 | 3,70 | 0,47 |
| 4 | 3,86 | 0,49 |
| 5 | 3,72 | 0,47 |
| 6 | 3,84 | 0,49 |
| 7 | 3,86 | 0,49 |
| 8 | 3,74 | 0,48 |
| 9 | 3,85 | 0,49 |
| 10 | 3,71 | 0,47 |
| Média | 3,79 | 0,48 |

Fonte: (autoria própria).

De acordo com a literatura, o módulo elástico para a fibra de carbono com diâmetro entre 4 e 10 μm varia de 230 a 400 GPa (CALLISTER, 2002), para os nanotubos de carbono esse valor está na faixa de 200 a 1000 GPa (MATEUS, 2013) e o módulo elástico para a resina epóxi é de aproximadamente de 2,4 GPa. Segundo Morgan (2005), o módulo elástico longitudinal do compósito de resina epóxi/fibra de carbono é de aproximadamente 150 GPa e o módulo elástico transversal é de aproximadamente 10 GPa. E de acordo com Naglis e Almeida (1998) o módulo de elasticidade do compósito de fibra de carbono e resina epóxi é igual a 116,4 GPa. Na literatura não foram encontrados valores de módulo de elasticidade referentes aos compósitos de resina epóxi/nanofibras de carbono. Assim, conforme apresentado na Tabela 6, o valor médio do módulo elástico apresentado para o compósito de resina epóxi/manta de nanofibras de carbono é de $(3,79 \pm 0,48)$ GPa.

4.3.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA) da resina epóxi e do compósito

Com o objetivo de se determinar a temperatura de transição vítrea do compósito processado, assim como avaliar possíveis variações nos módulos de perda e de armazenamento e nos valores de $\tan \delta$ dos compósitos de resina epóxi/nanofibras de carbono, foram realizadas análises de DMA tanto na resina epóxi quanto em seu compósito nanoestruturado. A princípio, a temperatura de transição vítrea foi medida pelos 3 métodos que convencionalmente são avaliados por esta técnica, ou seja: *onset* do módulo de armazenamento (E'), pico do módulo de perda (E'') e pico em $\tan \delta$. Alguns autores consideram a temperatura de transição vítrea como sendo o valor do pico do $\tan \delta$ (CANEVAROLO JR, 2007), contudo, outros autores utilizam o pico do módulo de perda ou o *onset* do módulo de armazenamento como o valor da Tg e também pode-se considerar que o valor da Tg está localizado em uma faixa, não possuindo um valor bem definido (ROMANZINI, 2012). Uma vez que este trabalho se propõe a aplicações aeroespaciais, considerando a temperatura de transição vítrea como parâmetro para se definir a temperatura de trabalho de um determinado componente aeroembarcado, para este trabalho, optou-se por utilizar o valor mais conservativo, ou seja, o valor em que esta temperatura se encontra mais baixa (E') e faixa em que esta transição ocorre, considerando os valores mínimos e máximos encontrados.

As Figura 37 e 38 apresentam, respectivamente, os principais resultados provenientes do ensaio dinâmico-mecânico, da resina epóxi e do compósito nanoestruturado contendo 30% em volume de nanofibras de carbono. Pode ser observado que a resina epóxi apresenta temperatura de transição vítrea na faixa de 90,5 a 122,8°C, enquanto o compósito de resina epóxi/manta de

nanofibras de carbono apresenta este valor na faixa de 108,9 a 135,4°C. Ou seja, a temperatura inicial de T_g apresentou um aumento de aproximadamente 20% para o compósito nanoestruturado. O valor observado para a resina epóxi encontra-se dentro de valores observados em literatura, sendo estes entre 80 a 150°C (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011). Muitos fatores podem contribuir para estes aumentos, podendo ser destacados: efeito do reforço nanoestruturado; aumento da densidade de ligações cruzadas e restrição da mobilidade dos grupos laterais devido ao impedimento estérico promovido pelas interações entre a resina e as nanofibras de carbono. Desta forma, os resultados encontrados indicam que para estas amostras o grau de reticulação das ligações cruzadas e/ou a presença do nanoreforço podem ter restringido a mobilidade da matriz polimérica, sendo necessária a utilização de maiores níveis de energia e, conseqüentemente, de temperaturas mais elevadas para promover a transição vítrea.

Também pode ser observado a partir da Figura 38, quando avaliado o módulo de armazenamento, que o compósito nanoestruturado apresentou um valor inicial de E' de 2,5 GPa. Houve, portanto, um aumento de aproximadamente 47% nesta propriedade quando as nanofibras de carbono foram acrescentadas na resina epóxi. Desta forma, pode ser concluído que a presença do nanoreforço aumenta consideravelmente a rigidez do material.

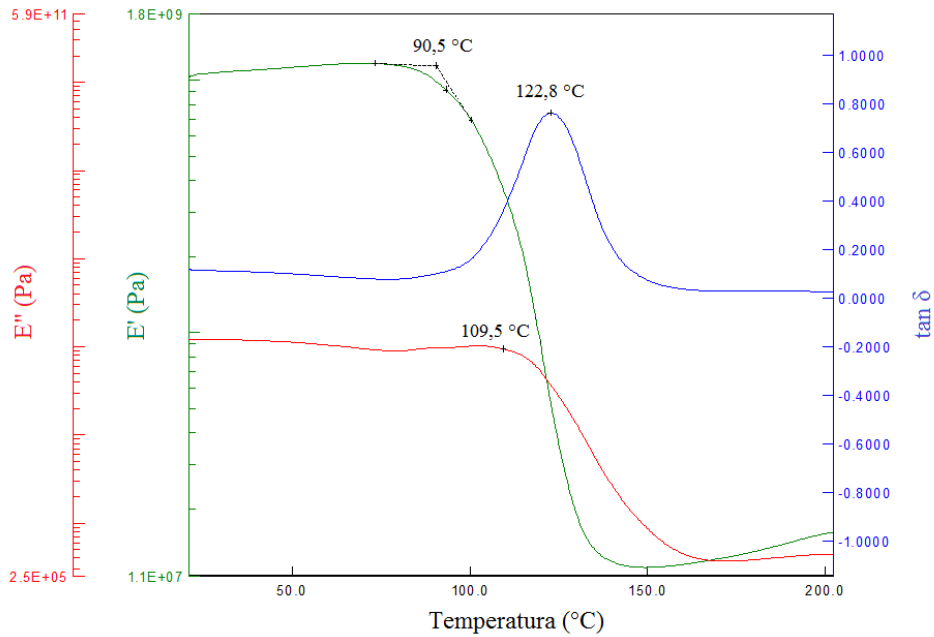
A influência da rigidez de reforços nanoestruturados, principalmente aqueles constituídos de átomos de carbono, sobre o comportamento viscoelástico de matrizes termorrígidas, é bem conhecida. Microfibras de carbono geralmente aumentam a rigidez e a tenacidade à fratura em compósitos, entretanto, muitas vezes estas podem agir como contaminantes diminuindo o desempenho viscoelástico e/ou mecânico destes materiais. Embora a influência destas nanopartículas seja relativamente conhecida em compósitos nanoestruturados, várias características devem ser levadas em consideração com o intuito de se compreender o efeito deste material, dentre estas: a qualidade da interface matriz/nanoreforço; a tensão da adesão estática e a tenacidade promovida na região interfacial, que juntos irão desempenhar um importante papel na capacidade de transferência das tensões e da deformação elástica da matriz polimérica para o nanoreforço.

Desta forma, se a interação entre a matriz e o nanoreforço for forte, as nanofibras serão capazes de absorver boa parte do carregamento externo. Neste caso, a tensão suportada pelo compósito como um todo será, provavelmente, superior, a suportada pela matriz não carregada. Da mesma forma, uma tenacidade interfacial mais elevada resultará em maiores valores no módulo de elasticidade do compósito. Desta forma, um aumento gradual na tenacidade, nos módulos de armazenamento e de perda e também nos valores de $\tan \delta$, com a utilização do

nanoreforço de carbono são esperados. A melhora do desempenho mecânico de compósitos de resina epóxi nanoestruturados também foi observada e relatada em trabalhos disponíveis na literatura (SUSIN et al, 2009; LEBRÃO, 2013).

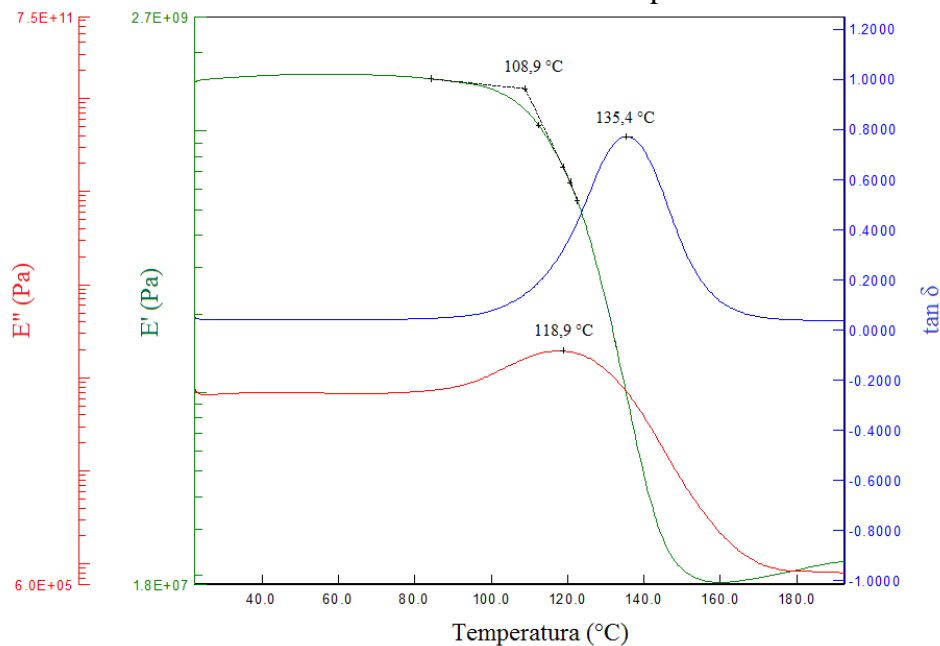
No intervalo de temperatura avaliado, de 25°C até 200°C, não foram observadas transições diferentes da transição vítrea, no material em estudo.

Figura 37 - Resultado da análise dinâmico-mecânica da resina epóxi



Fonte: (autoria própria).

Figura 38 – Resultado da análise dinâmico-mecânica do compósito

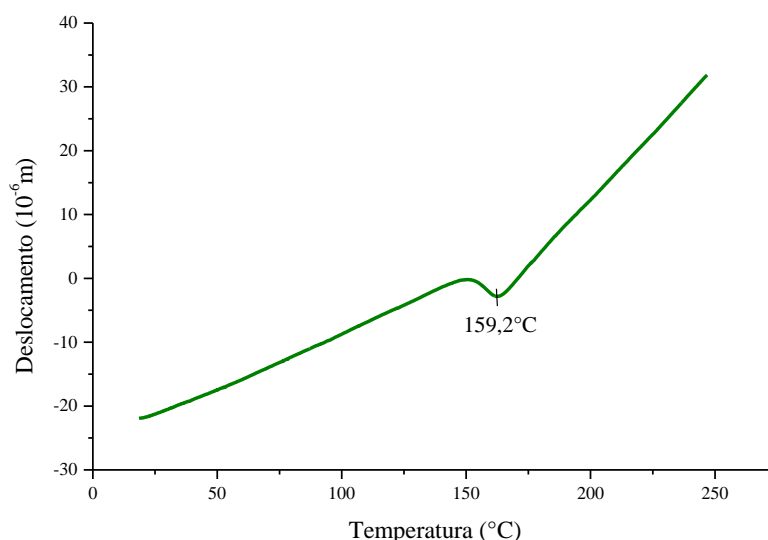


Fonte: (autoria própria).

4.3.3 Análise termomecânica (TMA) da resina epóxi e do compósito

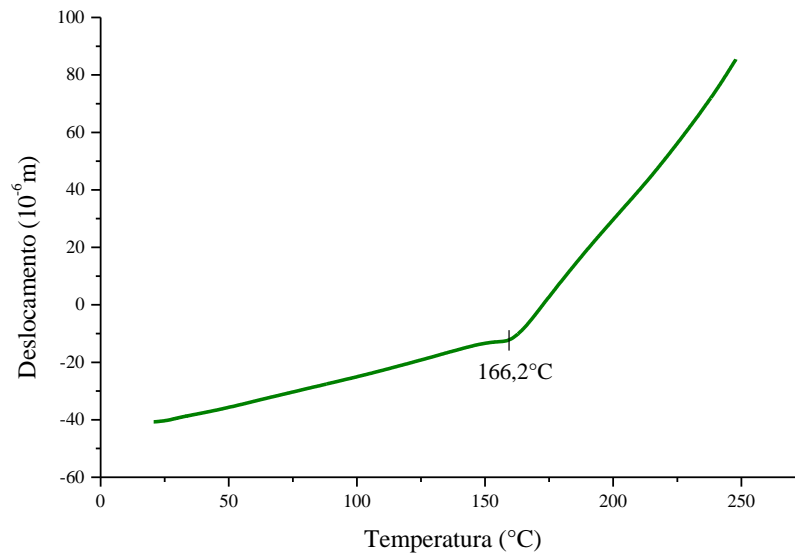
Com o intuito de confirmar os resultados de temperatura de transição vítrea encontrados a partir das análises de DMA e também avaliar eventuais mudanças do coeficiente de expansão térmica, devido à incorporação de nanofibras de carbono, neste trabalho também foram realizadas análises por TMA. Para esta análise, cada amostra (resina epóxi e compósito de resina epóxi/mantas nanofibras de carbono) foi analisada duas vezes. Para o cálculo do coeficiente de expansão linear (α) foi utilizado os dados da curva da segunda corrida. As Figura 39 e 40 apresentam as curvas obtidas a partir do ensaio de TMA para a resina epóxi e o compósito de resina epóxi/manta de nanofibras de carbono, respectivamente. A partir das curvas provenientes dos gráficos é possível observar o valor da temperatura de transição vítrea (T_g) dos materiais em questão. Na Figura 39 observa-se que o valor encontrado para a T_g da resina epóxi é de 159,2°C, sendo esse valor acima do valor máximo verificado no ensaio de DMA. Da mesma forma a Figura 40, apresenta o valor de 166,2 °C para o compósito de resina epóxi/mantas de nanofibras de carbono. Embora os valores encontrados estejam acima daqueles observados quando da utilização do DMA, a mesma tendência de aumento é encontrada, confirmando o aumento da rigidez do material quando reforçado com nanofibras de carbono. Diferenças nos valores da temperatura de transição vítrea, quando confrontadas análises de DMA e TMA também foram reportadas em literatura, sendo este fato atribuído aos diferentes princípios de operação entre estes equipamentos (BANDEIRA, 2015).

Figura 39 – Resultados de TMA para a resina epóxi



Fonte: (autoria própria).

Figura 40 – Resultados de TMA para o compósito de resina epóxi/manta de nanofibras de carbono



Fonte: (autoria própria).

A Tabela 7 apresenta os valores de α (coeficiente de expansão térmica linear) encontrados para os materiais estudados em oito faixas de temperatura, para as duas amostras analisadas.

Tabela 7 – Coeficientes de expansão térmica linear, α , para as amostras de resina epóxi e do compósito estudado nesse trabalho

| | Faixas de Temperatura | Resina Epóxi | Compósito |
|----------|--|---------------------|------------------|
| 1 | α (de 40 a 60°C) ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | 62,0 | 68,8 |
| 2 | α (de 60 a 80°C) ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | 71,0 | 73,0 |
| 3 | α (de 80 a 100°C) ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | 79,3 | 71,9 |
| 4 | α (de 100 a 120°C) ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | 72,6 | 78,7 |
| 5 | α (de 40 a 120°C) ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | 68,7 | 73,1 |
| 6 | α (de 200 a 220°C) ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | 162,2 | 355,2 |
| 7 | α (de 220 a 240°C) ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | 166,2 | 408,3 |
| 8 | α (de 200 a 240°C) ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | 164,2 | 381,7 |

Fonte: (autoria própria).

A partir dos resultados encontrados na Tabela 7, pode-se verificar que o α , para a resina epóxi variou entre $62 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ e $166 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, e o α para o compósito variou entre $68 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ e $408 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, portanto, a adição da manta da nanofibra de carbono, praticamente não afetou o coeficiente de expansão térmica linear abaixo da temperatura de 200°C , porém, acima de 200°C o coeficiente do compósito apresentou um aumento significativo neste valor, podendo chegar a duas vezes o valor observado para a resina pura, considerando a mesma faixa de temperatura. O valor de α apresentado para a resina epóxi encontra-se, basicamente, dentro da faixa descrita na literatura que é de 81 a $117 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (CALLISTER, 2002).

As nanofibras de carbono são materiais com excelentes propriedades térmicas, como já avaliado anteriormente nesta dissertação, é de se esperar um ganho nesta propriedade quando estas são adicionadas em matrizes poliméricas.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, podem ser listadas as seguintes conclusões:

A manta de poliacrilonitrila foi produzida por eletrofição gerando nanofibras de diâmetro médio de (375 ± 85) nm. As melhores condições de processamento foram: tensão aplicada de 21,8 kV, distância de trabalho de 10 cm e rotação do cilindro de 24,7 rpm, concentração da solução PAN/DMF de 6% m/m e tempo de coleta de dados de 6 h e 12 h;

A degradação térmica da manta ocorreu em quatro etapas e a massa residual que permaneceu após a queima foi de 38%, quando analisada em atmosfera inerte. Na análise por DSC tanto da manta eletrofiada por 6 h quanto da eletrofiada por 12 h, a PAN apresentou uma temperatura de transição vítrea (T_g) bem definida, sendo de 103°C e 102°C , respectivamente, sendo este valor condizente com valores encontrados em literatura. A manta de carbono com nanofibras de diâmetro (186 ± 45) nm foi obtida com sucesso a partir da carbonização da manta de PAN produzida por eletrofição. Após a carbonização, ocorreu uma redução de 50% nos diâmetros em relação aos diâmetros da manta antes da carbonização. O aspecto da manta verificado foi quebradiço e de cor preta, e a mesma apresentou um rendimento em massa de 25% em comparação com a manta não carbonizada. As melhores condições obtidas no processo de carbonização foram: razão de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, partindo-se da temperatura ambiente até 1000°C , permanecendo 1 h na temperatura final selecionada, sob fluxo constante de nitrogênio;

A partir da análise por espectroscopia Raman da manta carbonizada foi observado que o material carbonizado se mostrou homogêneo, uma vez que os valores dos picos encontrados para D e G foram próximos aos encontrados em literatura e os mesmos apresentaram um formato de bandas D e G largas, indicando uma desorganização estrutural do material. Ainda, a partir das análises de difração de raios X, conclui-se que o material analisado apresenta uma estrutura desordenada e suas lamelas se encontram distantes umas das outras, não ocorrendo elevada interação entre os átomos das lamelas empilhadas. A manta de nanofibras de carbono obtida neste trabalho foi classificada como material semi-condutor uma vez que apresentou valor de condutividade elétrica de $163,4 (\Omega\text{-m})^{-1}$;

O compósito de resina epóxi/manta de nanofibras de carbono processado apresentou valores médios do módulo de elasticidade de $(3,79 \pm 0,48)$ GPa, temperatura de transição vítrea na faixa de 90,5 a 122,8°C e coeficiente de expansão linear (α) entre $68 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ e $408 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Estes valores foram mais elevados que os encontrados para a resina epóxi pura. Desta forma, é possível concluir que a adição das nanofibras de carbono elevou consideravelmente as propriedades mecânica, térmicas e elétricas do compósito produzido, podendo estas serem consideradas como reforços para aplicações avançadas.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar o processo de eletrofição da PAN com o intuito de se produzir nanofibras com diâmetros menores a 100 nanômetros;
- Realizar um estudo sistemático da cinética de degradação das nanofibras de PAN;
- Estudar e realizar a técnica de estabilização da manta de PAN processada;
- Realizar novas análises de difração de raios X, para confirmar os resultados obtidos por este trabalho;
- Obtenção e caracterização de compósitos nanoestruturados com mantas de nanofibras de carbono a partir de diferentes porcentagens volumétricas deste reforço;
- Utilização das nanofibras de carbono para a produção de compósitos estruturais envolvendo fibras contínuas de carbono, com posterior avaliação de ganhos de tenacidade à fratura.

5.3 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- Processing and Characterization of Carbon Nanofiber Obtained by Electrospinning, Journal of Applied Polymer Science, a ser submetido.

OLIVEIRA, J. B. *et al.* **Eletrofição da Poliacrilonitrila (PAN) e sua Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**. 2ª Jornada Científica da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UNESP – Guaratinguetá, SP – Outubro/2015.

REFERÊNCIAS

- ADABI, M. et al. **Performance of Electrodes Synthesized with Polyacrylonitrile-based Carbon Nanofibers for Application in Electrochemical Sensors and Biosensors**. *Materials Science and Engineering: C*. Vol. 48, p. 673-678, 2015.
- AHMED, F. E.; LALIA, B. S.; HASHAIKEH, R. **A Review on Electrospinning for Membrane Fabrication: Challenges and Applications**. *Desalination*. Vol. 356, p. 15-30. 2015.
- ALCÂNTARA, R. M. **Estudo das Propriedades Micro e Macroscópicas de pseudo Redes Poliméricas Interpenetradas (pseudo-RPIs) à Base de Resina Epóxi para Aplicações na Área Odontológica**. 2004. Tese (Doutorado) – Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- ALCOBIA, D. S. **Produção de Nanofibras Alinhadas de Polímeros Biodegradáveis para Crescimento e Regeneração de Células Neurais**. 2013. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- ALMEIDA, E. C. **Compósitos Diamante-CVD/Fibra de Carbono como Ânodo em Baterias de Íons de Lítio**. 2007. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais, INPE. São José dos Campos.
- ALVES, D. C. B. **Estudo e Aplicações de Nanomateriais Multifuncionais: Propriedades de Transporte de Nanotubos de Titanato e Novos Materiais Baseados em Oxido de Grafeno**. 2013. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.
- ALVES, J. O. et al. **Síntese de Nanomateriais de Carbono a partir do Resíduo de Milho (DDGS)**. *Química Nova*. Vol. 35, n. 8, p 1534-1537, 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n8/v35n8a08.pdf>>. Acesso em 21 jul. 2015.
- ALVES, N. P.; BRITO, C. A.; GARCIA, E. **THERMPAN (Poliacrilonitrila Termoplástica): Um Novo Termoplástico Obtido com a Glicerina de Biodiesel**. [S.l.: s.n.], [2010]. Disponível em: <http://www.quimlab.com.br/docs/artigo_poliacrilonitrilatermoplastica.pdf>. Acesso em: 19 de maio de 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). E1876-01: **Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration**. Pennsylvania, 2002.
- ARSHAD, S. N.; NARAGHI, M.; CHASIOTIS, I. **Strong carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile**. *Carbon*. Vol. 49, n. 5, p. 1710-1719, 2011.
- BALDAN, M. R et al. **Raman Validity for Crystallite Size la Determination on Reticulated Vitreous Carbon with Different Graphitization index**. *Applied Surface Science*. Vol. 254, p. 600-603, 2007.

BANDEIRA, A.M.B. et al. **Influence of Thermal or Chemical Degradation on the Frictional Force of an Experimental Coated NiTi Wire**. *Angle Orthod.* Vol.81, n. 3, p. 484-489, 2011.

BANDEIRA, C. F. **Obtenção e Caracterização de Compósitos de Benzoxazina/Fibra de Carbono**. 2015. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Mecânica na Área de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. Guaratinguetá.

BEBER, A. J. **Comportamento Estrutural de Vigas de Concreto Armado Reforçadas com Compósitos de Fibra de Carbono**. 2003. Tese (Doutorado em Estruturas), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BOUROUROU, M. et al. **Chemically Reduced Electrospun Polyacrylonitrile–Carbon Nanotube Nanofibers Hydrogels as Electrode Material for Bioelectrochemical Applications**. *Carbon*. Vol. 87, p. 233-238, 2015.

BRADY, G. S.; CLAUSER, H. R.; VACCARI, J. A. **Materials Handbook**. 15 th Edition. New York: McGraw-Hill HANDBOOKS. p. 164, 2002.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer Handbook**. 4 th Edition. Ed: Wiley-Interscience. Vol 2, 2003.

BRITO JR, C. A. R. et al. **Estudo Termogravimétrico da Poliacrilonitrila com o Plastificante Glicerol**. In Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, Outubro, 2011.

BRITO JR, C. A. R.; **Caracterização Dinâmico-Mecânica de Compósitos Metal Fibra e Compósitos de Fibras de Carbono/Resina Epóxi para Uso Aeronáutico**. 2007. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos.

BRITO JR, C. A. R. et al. **Poliacrilonitrila: Processos de Fiação Empregados na Indústria**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Vol. 23, n. 6, p. 764-770, 2013.

BRITO JR, C. A. R. et al. **Poliacrilonitrila Termoplástica Plastificada em Extrusora: Considerações Iniciais sobre as Propriedades Mecânicas**. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.

BRITO JR, C. A. R. et al. **Redes Neurais Artificiais Aplicadas para a Predição do Comportamento Dinâmico-Mecânico de Compósitos de Matriz Epóxi Reforçados com Fibras de Carbono**. *Revista Matéria*, vol. 12, n. 2, p. 346-357, 2007.

BRQUIM, 2010. Disponível em: <<http://www.brquim.com.br/fispq/10547.pdf>>. Acesso em 19 ago 2015.

BUNSELL, A. R. **Fibre Reinforcements for Composite Materials**. Amsterdam: North Holland, p. 538. 1988.

BURAKOWSKI, L. REZENDE, M. **Modificação da Rugosidade de Fibras de Carbono por Método Químico para Aplicação em Compósitos Poliméricos**. Polímeros: Ciência e Tecnologia. Vol. 11, n. 2, p. 51-57, 2001.

BURGER, C.; HSIAO, B.S.; CHU, B. **Nanofibrous Materials and Their Applications**. Annu. Rev. Mater. Res., vol. 36, p. 333-368, 2006.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ed. São Paulo: LTC. p. 36-38, 56-58, 358-581, 416-417, 537-552, 2002.

CANEVAROLO JR, SEBASTIÃO V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda. p. 165-175, 209-228, 2007.

CARVALHO, R. M.; KUBOTA, L. T.; ROHWEDDER, J. J. **Fibras de Carbono: Aplicações em Eletroanalítica como Material Elétrico**. Química Nova, vol. 22, n. 4, São Paulo, 1999.

CASSU, S.N.; FELISBERTI, M.I. **Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas**. Química Nova, v. 28, n. 2, p. 255-263, 2005.

CAVALHEIRO, E. T. G. **Introdução às Técnicas Termoanalíticas**. Curso ministrado no 16º ENQA (Encontro Nacional de Química Analítica). Campos do Jordão 23/10 a 26/10/2011. Material Didático/Notas de Aula.

CHEN, I.-H.; WANG, C.-C.; CHEN, C.-Y. **Fabrication and Structural Characterization of Polyacrylonitrile and Carbon Nanofibers Containing Plasma-Modified Carbon Nanotubes by Electrospinning**. The Journal of Physical Chemistry C. Vol. 114, n. 32, p. 13532-13539, 2010.

CHUNG, D. D. L. **Carbon fiber composites**. Washington: Butterworth-Heinemann, p. 213, 1994.

CORREIA, L. M. F. S. **Determinação Experimental do Módulo de Elasticidade Dinâmico de Compósitos de Cortiça**. 2012. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico - Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa.

COSTA, R. G. F. et al. **Eletrofiação de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica**. Revista Polímeros, vol. 22, n. 2, p. 170-177, 2012a.

COSTA, R. G. F. et al. **Eletrofiação de Polímeros em Solução Parte II: Aplicações e Perspectivas**. Revista Polímeros, vol. 22, n. 2, p. 178-185, 2012b.

DAVANZO, D. L. **Produção de Nano- e Micro-fibras de Poliacrilonitrila Obtidas por meio de Eletrofiação**. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBEiMat), 09 a 13 de novembro de 2014. Cuiabá - MT.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras: Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores**. Editora: EDIPUCRS. Porto Alegre. p. 9-16, 2007.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. Material de Apoio - Curso Teórico/Prático. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, 2012.

DÍAZ, J. A. **El Carbón en la Vida Cotidiana: De la Pintura Rupestre Al Ascensor Espacial**. Ed. J. Angel Menéndez Díaz. p. 120-122. Oviedo (Spain), 2012.

DONALDSON, S. L.; MIRACLE, D. B. **Composites, ASM Handbook**. 10 th Edition. ASM International, Vol. 21, p. 35-40. 2001.

DUARTE, L. C. et al. **Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Sistema de Energia Dispersa (EDS) no Estudo de Gemas: Exemplos Brasileiros**. Porto Alegre, 2003. Disponível em: < <http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/22602/000410354.pdf?sequence=1> >. Acesso em: 7 de jun. 2015.

FARSANI, R. E. "**Production of Carbon Fibers from Acrylic Fibers**", In: International Conference on Chemical, Civil and Environment engineering, Dubai, p. 310-312, 2012.

FERRARI, P. E.; REZENDE, M. C. **Carbono Polimérico: Processamento e Aplicação**. Polímeros: Ciência e Tecnologia. Vol. 8, n. 4 p. 22-30, 1998.

FRECH JR, A. et al. **Desgaste de Dressadores de Ponta Única Fabricados com Diamantes CVD Nacionais**. *Cêramica*. Vol. 59, p. 592-599, 2013.

FREITAS, J. C. C. **Estudo de Materiais Carbonosos Obtidos por Decomposição Térmica de Precursores Orgânicos Através de Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução em Conjunção com Outras Técnicas Experimentais**. 2000. Tese (Doutorado), Centro Brasileiro de Pesquisa Físicas. Rio de Janeiro.

GAZARD, M. **Handbook of Conducting Polymers**. v.1, New York: Marcel Dekker Inc. 1986.

GILLESPIE, D. J.; EHRLICH, A. C. **Electrical Conduction in Partially Carbonized PAN-based Fibers**. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 144, p. 231-239, 1992.

GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. **Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente**. *Química Nova*. Vol. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.

GRANJA, D. S. S.; SILVA, L. M. S.; RODRIGUES, I. A. **Nanomateriais Aplicados como Eletrocatalisadores na Reação de Oxidação de Etanol**. *Revista Virtual de Química*. Vol. XX, n. XX, 2015. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewArticle/846>>. Acesso em 23 jul. 2015.

GUERRA, B. B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. **Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Vol. 14, n. 4, p. 289-294, 2004.

GUERRINI, L. M. et al. **Eletrofiação do Poli (álcool vinílico) via Solução Aquosa**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, nº 4, p. 286-293, 2006.

GUIMARÃES, C. **Espectroscopia Raman e Infravermelho na molécula (4E) -4((E) -3-fenilalilidenomanino) -1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona**. 2011. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Mato Grosso. Cuiabá.

HAIDER, S. et al. **Highly Aligned Narrow Diameter Chitosan Electrospun Nanofibers**. *Journal of Polymer Research*. Vol. 20, p. 1-11, 2013.

HOLMES, M. **Carbon Fibre Reinforced Plastics Market Continues Growth Path (Part 1)**. *Reinforced Plastics Magazine*. Managing Editor. 2013. Disponível em: <<http://www.materialstoday.com/carbon-fiber/features/carbon-fibre-reinforced-plastics-market-continues/>>. Acesso em 27 jul. 2015.

HSU, H. C. et al. **Graphene Oxides and Carbon Nanotubes Embedded in Polyacrylonitrile-based Carbon Nanofibers Used as Electrodes for Supercapacitor**. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Vol. 85, p. 62-68, 2015.

IM, J. S. et al. **Effective Electromagnetic Interference Shielding by Electrospun Carbon Fibers Involving Fe₂O₃/BaTiO₃/MWCNT Additives**. *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 124, n. 1, p. 434-438, 2010.

IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. Ed. Giz Editorial, São Paulo. p. 10-27, 44-76, 2004.

KEULEN, C., ROCHA, B., YLDIZ, M., SULEMAN, A. **Monitoring the Manufacturing, Quality and Structural Health of Resin Transfer Molded Components**. 2010. In: 2nd International Symposium on NDT in Aerospace. We.2. B.2. **Anais**. Hamburg, Alemanha.

KIM, B. H. **Supercapacitive Properties of Nanoporous Carbon Nanofibers Developed from Polyacrylonitrile and Tetraethyl Orthosilicate**. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 734, p. 84-89, 2014.

JAURIS, I. et al. **Produção de Nanotubos de Carbono Via Técnica de Deposição Química de Vapor**. *Disc. Scientia. Série: Ciências Naturais e Tecnológicas*, S. Maria. Vol. 12, n. 1, p. 125-137, 2011.

JI, L. et al. **Fabrication of Carbon Nanofiber-driven Electrodes from Electrospun Polyacrylonitrile/Polypyrrole Bicomponents for High-performance Rechargeable Lithium-ion Batteries**. *Journal of Power Sources*. Vol. 195, n. 7, p. 2050-2056, 2010.

LEBRÃO, G. W. **Fibra de Carbono**. Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia. Revista plástico Sul. 2008.

LEBRÃO, G. W. **Processamento e Caracterização de Material Compósito Polimérico Obtido com Nanotubo de Carbono Funcionalizado**. 2013. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo.

LEITE, V. R. **Estado da Arte dos Materiais Compósitos na Indústria Aeronáutica**. Revista Ciência Exatas. Vol. 20, n. 2, p. 16-28, 2014.

LIU, C. K. et al. **Effect of Carbonization Temperature on Properties of Aligned Electrospun Polyacrylonitrile Carbon Nanofibers**. Materials & Desing. Vol. 85, p. 483-486, 2015.

LOBO, A. O. et al. **Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo. Vol.24, n. 2, p. 98-103, 2005.

LOW, L. W. et al. **Carbonization of Elaeis Guineensis Frond Fiber: Effect of Heating Rate and Nitrogen gas Flow Rate for Adsorbent Properties Enhancement**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 28, p. 37-44, 2015.

MACHADO, A. S. **Quantificação do Teor de Char e Finos de Coque no Pó de Balão do Alto-Forno por Difração de Raios-X**. 2011. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

MAKAREMI, M.; SILVA, R. T. de; PASBAKSH, P. **Electrospun Nanofibrous Membranes of Polyacrylonitrile/Halloysite with Superior Water Filtration Ability**. The Journal of Physical Chemistry C. Vol. 119, iss. 14, p. 7949-7958, 2015

MAPKAR, J. A. **Effect of Elastomer Functionalized Carbon Nanofibers on the Properties of Polyamide Nanocomposite and Polydimethylsiloxane-Carbon Nanofiber Sheets**. 2008. Dissertation, Doctor of Philosophy degree in the Engineering Science Concentration in Chemical and Environmental Engineering, The University of Toledo. Toledo, Spain.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. **Os Nanomateriais e a Descoberta de Novos Mundos na Bancada do Químico**. Química Nova. Vol. 35, n. 7, p 1434-1446, 2012.

MASSON, J. C. **Acrylic Fiber Technology and Applications**. Ed. Marcel Dekker. New York, 1995.

MATEUS, P. S. L. **Betão Reforçado por Nanotubos de Carbono**. 2013. Dissertação (Mestrado) - Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de Mestre em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Escola de Engenharia. Portugal.

MAZUR, R. L. **Obtenção e Caracterização de Compósitos de Fibras de Carbono/PEKK com Aplicações Aeronáuticas**. 2010. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, na área de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

MCENANEY, B. **Carbon materials for advanced Technologies**. In: Burchell TD (editor). pp. 1-33. Pergamon, Oxford, 1999.

MEDEIROS, L. I. **Obtenção de Nanocompósitos, Nanodiamante sobre Fibra de Carbono e Nanotubo de Carbono sobre Fibra de Carbono**. 2009. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, INPE. São José dos Campos.

MESQUITA, A. S. **Obtenção e Caracterização de Embalagens Antiestáticas para Componentes Eletrônicos à base de Poli(Tereftalato de Etileno) Carregado com Negro de Fumo**. 2014. Dissertação (Mestrado) - Programa de Mestrado Profissional em Engenharia de Materiais, Universidade Presbiteriana Mackenzie. São Paulo.

MIRAVETE, A. **Materiales Compuestos**. Ed. Reverte. Vol. 1, p. 210-212. Barcelona, 2004.

MORGAN, P. **Carbon fiber and their composites**. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group. p. 466-473, 829-831, 2005.

MOTA, R. C. S. **Análise da viabilidade técnica de utilização da fibra de bananeira com resina sintética em compósitos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MOURA, E. A. **Estudos de Correlação de Parâmetros Térmicos e de Dissolução do Fluconazol na Caracterização Tecnológica de Desintegrantes**. Recife, 2008. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas do Centro de Ciências da Saúde, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

NAGLIS, M. M. M.; ALMEIDA, J. R. M. **Avaliação dos Modos de Falha sob Impacto de Compósitos de Matriz Polimérica Reforçados por Fibras**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. p. 54-60, Jan/Mar – 1998.

OISHI, S. S. **Síntese, Dopagem e Caracterização das Resinas Furfurílica e Fenol-Furfurílica Visando a Otimização do Processamento de Carbono Vítreo Reticulado**. 2009. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Mecânica na Área de Materias, Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. Guaratinguetá.

OISHI, S. S. **Produção e Caracterização de Carbono Vítreo Monolítico a Partir das Resinas Poliarilacetileno e Furfurílica**. 2013. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Mecânica na Área de Materias, Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. Guaratinguetá.

OLIVEIRA, A. H. P.; MOURA, J. A. S.; OLIVEIRA, H. P. **Preparação e Caracterização de Microfibras de Poli (Alcool Vinílico)/Dióxido de Titânio**. *Revista Polímeros*, vol. 23, n. 2, p. 196-200, 2013.

ORNAGHI, Jr., H. L.; SILVA, H. S. P. da; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. **Hybridization Effect on the Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Curaua Composites.** Materials Science and Engineering, v. 528, p. 7285-7289, 2011.

PATIL, S. A. et al. **Electrospun Carbon Nanofibers from Polyacrylonitrile Blended with Activated or Graphitized Carbonaceous Materials for Improving Anodic Bioelectrocatalysis.** Bioresource Technology. Vol. 132, p. 121-126, 2013.

PEEPLES, L. H. et al. **Carbon Fibers: Formation, Structure and Properties.** Carbon. Vol. 28, p. 707, 1990.

PIRES, A. I. V. F. **Adsorção de Atenolol em Carvão Ativado, Nanofibras e Nanotubos de Carbono.** 2009. Mestrado Integrado em Engenharia Química, Desenvolvida no Âmbito da Disciplina de Projecto de Desenvolvimento em Instituição Estrangeira, Universidad Complutense de Madrid - Facultad de Ciencias Químicas e Universidade do Porto - Faculdade de Engenharia FEUP. Portugal.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compósitos Estruturais: Tecnologia e Prática.** São Paulo: Artliber. p. 34-37, 2011.

RIBEIRO, R. F. **Caracterização de Fibras e Filmes de Poliacrilonitrila Extrudada.** 2010. Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, para obtenção do título de mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais. São José dos Campos.

RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. **Espectroscopias de Infravermelho, Raman e de Fotoluminescência: Potencialidades e Complementaridades.** Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 34, n. 4, São Paulo, 2012.

ROMANZINI, D. **Desenvolvimento e Caracterização Mecânica e Dinâmico-Mecânica de Compósitos Poliméricos Híbridos (Vidro/Ramie) Moldados por Transferência de Resina.** 2012. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul.

SAIDEL, M. E.; OLIVEIRA, J. E.; MATTOSO, L. H. C. **Nanofibras de Quitosana/PVA Obtidas por Eletrofição.** Anais da I Jornada Científica – Embrapa São Carlos. Outubro de 2009.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho.** Editora Unesp. São Paulo, 1995.

SALIM, V. A. **Desenvolvimento de uma Metodologia Usando a Termogravimetria para Avaliação da Retenção de CO₂ em Substrato Sólido.** 2005. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Fluminense. Niterói.

SÁNCHEZ-SOTO, P. J. et al. **Thermal study of the effect of several solvents on polymerization of acrylonitrile and their subsequent pyrolysis.** Journal of Analytical and

Applied Pyrolysis. Vol. 58-59, p. 155-172, 2001.

SANTOS, A. L. **Estudo da Modificação Superficial de Fibras de Carbono por meio de Tratamentos a Plasma para o Aumento da Adesão na Interface de Compósitos de Fibra de Carbono/PPS**. 2015. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica na Área de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá. Guaratinguetá.

SANTOS, C. R. et al. **Preparação e Caracterização de Nanofibras e Nanocompósitos de Poliamida 6,6 e Argila Montmorilonita**. Revista Polímeros, vol. 21, n. 5, p. 398-408, 2011.

SANTOS, J. C. **Compósitos Laminados Têxteis de Vidro e Carbono em Matriz Epóxi Reforçada com Micro e Nano Sílica**. 2013. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de São João Del-Rei. São João Del-Rei.

SANTOS, J. M. et al. **Perspectivas de Utilização de Nanomateriais em Nanodiagnóstico**. Acta Farmacêutica Portuguesa. Vol. 3, n. 1, p. 3-14. 2014.

SANTOS, V. M. **Estudo dos Filmes de Poliacrilonitrila Modificados pela Adição de Clorofilas, Citocromo C, Fe (II) E Fe (III)**. 2009. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória.

SATO, J. A. P. **Fabricação e Caracterização de Sistemas Poliméricos Nanoestruturados Obtidos por Meio do Uso da Técnica de Eletrofição**. 2011. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Nanociência e Materiais Avançados, Universidade Federal do ABC, Santo André.

SAXENA, K, KUMAR, P. JAIN, V. K. **Synthesis of Carbon Microfibers by Chemical Vapor Deposition During the Catalytic Decomposition of Turpentine Oil**. New Carbon Materials. Vol 26, n. 5, p. 356-360, 2011.

SHACKELFORD, J. F. **Introdução à Ciência dos Materiais para Engenheiros**. 6ed. São Paulo: Pearson Pretice Hall. p. 70-73, 315, 353-357, 2008.

SHI, Y. *et al.* **Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers Loaded with Silver Nanoparticles by Silver Mirror Reaction**. Materials Science and Engineering: C. Vol. 51, p. 346-355, 2015.

SHIN, H. K. et al. **Preparation and Characterization of Polyacrylonitrile-based Carbon Fibers Produced by Electron Beam Irradiation Pretreatment**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 20, n. 5, p. 3789-3792, 2014.

SILVA, C. R. C. **Obtenção e Caracterização de Fibras Poliméricas e Cerâmicas pela Técnica de “Blow-Spinning”**. 2013. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, campus de Ilha Solteira. Ilha Solteira.

SOUTO, F.; CALADO, V.; PEREIRA JR, N. **Fibras de Carbono a partir de Lignina: Uma Revisão da Literatura**. Revista Matéria. Vol. 20, n. 1, p. 100-114, 2015.

STRELKO, V. V.; STAVITSKAYA, S. S.; GORLOV, Y. I. **Proton Catalysis with Active Carbons and Partially Pyrolyzed Carbonaceous Materials.** *Chinese Journal of Catalysis.* Vol. 35, n. 6, p. 815-823, 2014.

SUSIN, S. B. et al. **Nanocompósitos: Dispersão Mecânica de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas em Resina Epóxi.** Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.

TAKAI, K. et al. **Structure and Electronic Properties of a Nongraphitic Disordered Carbon System and its Heat-treatment Effects.** *Physical Review B.* Vol. 67, p. 214-202. 2003.

TITA, V. **Análise Dinâmica Teórica e Experimental de Vigas Fabricadas a partir de Materiais Compósitos Poliméricos Reforçados.** 1999. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos.

TROMBETTA, F. **Uso de Fibras Aramidadas para Melhoria de Propriedades de Compostos de Borrachas Nitrílicas.** 2012. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

TRUNG, T. S. B. et al. **Carbonaceous Materials as Catalyst Supports for the Enantioselective Hydrogenation of (E)- α -Phenylcinnamic acid: Effect of the Support Acidity.** *Applied Catalysis A: General.* Vol. 503, p. 1-25, 2015.

TSAI, H. Y.; TSENG, P.T. **Field Emission Characteristics of Diamond Nano-tip Array Fabricated by Anodic Aluminum Oxide Template with Nano-conical Holes.** *Applied Surface Science.* Vol. 351, p. 1004-1010, 2015.

XUE, T. J.; MCKINNEY, M. A.; WILKIE, C. A. **The Thermal Degradation of Polyacrylonitrile.** *Polymer Degradation and Stability.* Vol. 58, p. 193-202, 1997.

WANG, Q. et al. **A Review on Application of Carbonaceous Materials and Carbon Matrix Composites for Heat Exchangers and Heat Sinks.** *Internacional Journal of Refrigeration.* Vol. 35, n. 1, p. 7-26, 2012.

WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis.** 3rd. Edition. Wiley. New York, 1986.

WOLNEY FILHO, W. **Mecânica Quântica.** Editora: FGV. Goiânia, 2002.

WU, G. P. et al. **Comparative Investigation on the Thermal Degradation and Stabilization of Carbon Fiber Precursors.** *Polymer Bulletin.* n. 62, p. 667-678, 2009.

YU, D.-G. et al. **Coaxial Electrospinning With Sodium Dodecylbenzene Sulfonate Solution For High Quality Polyacrylonitrile Nanofibers.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* Vol. 396, p. 161-168, 2012.

ZADOROSNY, L. **Produção e Caracterização de Micro e Nanofibras de Poli(Fluoreto de Vinilideno) – PVDF Obtidos pela Técnica de Fiação por Sopro em Solução.** 2013. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência Dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, campus de Ilha Solteira. Ilha Solteira.

ZANGIACOMI, M. H.; BITTENCOURT. **Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras de PANox e Fibras de Aramida.** RECIE, Uberlândia. Vol. 15, n. 1/2, p. 55-61, 2006.

ZHANG, W.; DEHGHANI-SANIJ, A. A.; BLACKBURN, R. S., **Carbon Based Conductive Polymer Composites.** Journal of Materials Science. Vol. 42, p. 3408-3418, 2007.

ZHU, X. et al. **Application of Nanomaterials in the Bioanalytical Detection of Disease-Related Genes.** Biosensors and Bioelectronics. Vol. 74, p. 113-133, 2015.