



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Campus de Guaratinguetá

LUÍZA DOS SANTOS CONEJO

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
MULTIFUNCIONAIS DE RESINA FURFURÍLICA/CNT/FIBRA DE CARBONO**

Guaratinguetá

2019

LUÍZA DOS SANTOS CONEJO

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
MULTIFUNCIONAIS DE RESINA FURFURÍLICA/CNT/FIBRA DE CARBONO

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

Orientador: Prof^o Dr. Edson Cocchieri Botelho

Coorientadora: Prof^a Dra. Michelle Leali Costa

Guaratinguetá

2019

C747p	<p>Conejo, Luiza dos Santos</p> <p>Processamento e caracterização de compósitos multifuncionais de resina furfúrica/CNT/Fibra de carbono / Luiza dos Santos Conejo – Guaratinguetá, 2019</p> <p>165 f. : il.</p> <p>Bibliografia: f. 144-157</p> <p>Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2019.</p> <p>Orientadora: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho</p> <p>Coorientadora: Prof^a. Dr^a Michelle Leali Costa</p> <p>1. Materiais compostos 2. Fibras de carbono 3. Nanotubos de carbono. 4. Resinas compostas. I. Título.</p> <p>CDU 620.1(043)</p>
-------	---

LUIZA DOS SANTOS CONEJO

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: DOUTORADO


APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Ivonete Avila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. EDSON COCCHIERI BOTELHO
Orientador / UNESP-FEG


Prof. Dr. LUIS ROGERIO DE OLIVEIRA HEIN
UNESP/FEG


Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
UNESP/FEG


Prof. Dr. ANTONIO CARLOS ANCELOTTI JÚNIOR
UNIFEE


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

Março de 2019

DADOS CURRICULARES

LUÍZA DOS SANTOS CONEJO

NASCIMENTO	02.09.1988 – CAMPINAS / SP
FILIAÇÃO	Sara dos Santos Conejo Antônio Aquilino Conejo
2007/2012	Bacharelado em Engenharia de Materiais Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá – UNESP
2013/2015	Mestrado pelo programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica na área de Materiais Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá – UNESP

À memória da minha avó, Sarah Taparo dos Santos, e do meu pai, Antônio Aquilino Conejo, que sempre me incentivaram a estudar e apoiaram minhas escolhas.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof^o Dr. Edson Cocchieri Botelho pela oportunidade de trabalhar neste projeto, pela confiança, incentivo e apoio para a conclusão deste trabalho.

À minha coorientadora Prof^a Dr^a. Michelle Leali Costa, pela participação fundamental durante todo o trabalho e pelas sugestões e ajuda inestimável.

À Dra. Silvia Sisuka Oishi pela amizade, contribuições na síntese da resina, participação no trabalho e toda ajuda ao longo desta pesquisa.

Ao Prof^o Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein pela colaboração nas análises microscópicas e todo apoio ao longo desses anos de pesquisa.

Aos meus amigos, em especial, Alberto, Aluísio, Ana Beatriz, Ana Paula, Anderson, Bruno, Carlos Braga, Daniel, Débora, Eduardo, Gabriela, Guilherme, Juliana, Kristina, Lívia, Luís, Marlie, Marcelo, Maurício, Natássia, Neusa, Rodolfo, Rodrigo, Rosângela, Samia, Sarah, Thiago e Winand pelo carinho, amizade e incentivo dado durante a execução deste trabalho.

À minha mãe Sara e meu irmão Vinícius pelo apoio, força e paciência que tiveram comigo ao longo deste trabalho.

À CAPES, FAPESP e ao CNPq, pelos auxílios financeiros.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Este trabalho contou com o apoio das seguintes entidades:

- CAPES, PROEX e PROAP pela bolsa e auxílios durante todo o doutorado.
- CAPES / PDSE (Processo nº 88881.132733/2016-01)
- CNPq – projeto UNIVERSAL (processo número 479819/2013-0)
- FAPESP – projetos Regulares (processos números 2011/09062-3 e 2017/16970-0)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - código de financiamento 001.

“O único lugar aonde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.”

Albert Einstein

RESUMO

Este trabalho de pesquisa consiste na obtenção e caracterizações térmica, mecânica, reológica e elétrica de compósitos multifuncionais obtidos a partir da utilização de fibras de carbono (FC), resina furfurílica (RF) e nanotubos de carbono (CNT) para aplicações aeroespaciais. O uso de uma bioresina como fonte alternativa ao petróleo em compósitos multifuncionais e a avaliação dos ganhos de propriedades na utilização de nanotubos de carbono (0, 1,3 e 2,5% em volume) associados a fibras contínuas de carbono (tecido *plain weave*) são os objetivos principais deste trabalho. O desenvolvimento deste trabalho de pesquisa estabelece os parâmetros de processo mais adequados para a obtenção de compósitos multifuncionais com propósitos estruturais, térmicos e/ou elétricos. Neste trabalho, os compósitos multifuncionais foram processados com a utilização de moldagem por compressão a quente, sendo esta uma das contribuições desta dissertação. Após processados, os laminados foram avaliados a partir de ensaios mecânicos (cisalhamento interlaminar por *compression shear test* (CST), impacto a baixas velocidades, DCB (*Double Cantilever Beam test*), ENF (*End Notched Flexure*) e fadiga); assim como, a partir de análises térmicas (DMA (Análise Dinâmico-Mecânica), DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), TGA (Análise Termogravimétrica) e TMA (Análise Termomecânica)), ensaios elétricos, análises morfológicas (MO (Microscopia Óptica), MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e ultrassom) e análises reológicas. Os resultados provenientes da caracterização da RF mostraram que a síntese foi realizada satisfatoriamente. A partir dos resultados das análises térmicas foi possível avaliar o comportamento dos materiais aqui estudados com o aumento da temperatura e conhecer seus coeficientes de expansão térmica linear (89 a $59 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), bem como a temperatura de transição vítrea (43 a 69°C). Os ensaios mecânicos mostraram que o material de referência teve um comportamento dentro do esperado em comparação com a resina fenólica, porém, a adição de 1,3% CNT e 2,5% de CNT em massa não induziu ganhos significativos e, em alguns casos, geraram perdas de propriedades mecânicas estáticas e em fadiga.

PALAVRAS-CHAVE: resina furfurílica. nanotubos de carbono. fibra de carbono. compósitos multifuncionais. moldagem por compressão a quente.

ABSTRACT

The aim of this work is to obtain and characterize the thermal, mechanical, rheological and electrical properties of the composites obtained from the use of carbon fibers (FC), furfuryl alcohol resin (RF) and carbon nanotubes (CNT) for aerospace applications. The use of a bioresin as an alternative source for petroleum in multifunctional composites and the evaluation of the gain of properties in the use of carbon nanotubes associated with continuous carbon fibers are the main objectives of this work. The development of this research work establishes the most suitable process parameters for obtaining multifunctional composites with structural, thermal and / or electrical purposes. In this work, the multifunctional composites were processed with the use of hot compression molding, this being one of the contributions of this dissertation. After processing, the laminates were evaluated from mechanical tests (compression shear test (CST), impact at low speeds, DCB (Double Cantilever Beam test) and ENF (End Notched Flexure); as well as from thermal tests (DMA (Dynamic Mechanical Analysis) and TMA (Thermomechanical Analysis)), electrical tests and rheological analysis. The characterization of RF showed that the synthesis was performed satisfactorily and the production of RF/FC/CNT composites (0, 1.3, 2.5wt%) was successfully performed. From the results of the thermal analyzes it was possible to evaluate the behavior of the materials studied here with increasing temperature and to know their coefficients of linear thermal expansion (89 to $59 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), as well as the glass transition temperature (43 to 69°C). Mechanical assays showed that the reference material had an expected behavior compared to the phenolic resin and the addition of 1.3wt% CNT and 2.5wt% CNT showed the same or worse results than the pure, generated losses of static and fatigue mechanical properties.

KEYWORDS: furfuryl alcohol resin. carbon nanotubes. carbon fiber. multifunctional composites. hot compression molding.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Fluxograma de execução do trabalho.....	25
Figura 2.1 – Materiais empregados na aeronave Boeing 787.....	28
Figura 2.2 – Representação esquemática do reforço de tecido tipo <i>plain weave</i> com trama (X) e urdume (Y).....	31
Figura 2.3 – Desempenho mecânico das resinas termorrígidas mais utilizadas em função da temperatura de serviço.....	33
Figura 2.4 – Conversão do açúcar C5 e C6 nos dois precursores monoméricos furânicos básicos.....	35
Figura 2.5 – Mecanismo de dunlop e peters para catálise ácida do álcool furfurílico. ...	36
Figura 2.6 – Formação das sequências conjugadas na cadeia polimérica.....	37
Figura 2.7 – Reação de abertura de anel com a formação de estruturas γ -dicetona.....	37
Figura 2.8 – Ramificação na sequência linear do poli(álcool furfurílico).....	38
Figura 2.9 – Possíveis estruturas com ligações cruzadas presentes na polimerização do álcool furfurílico.....	39
Figura 2.10 – Reação de diels-alder do anel furano.....	39
Figura 2.11 – Estruturas provenientes de nanotubos de carbono: (A) Folha de grafite; (B) SWCNT; (C) DWCNT; (D) MWCNT.....	44
Figura 2.12 – Diagrama de formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite, determinando o vetor quiral C_h	45
Figura 2.13 – Geometria para os SWCNT: (A) <i>Armchair</i> ; (B) <i>Zig-Zag</i> ; (C) <i>Quiral</i>	46
Figura 2.14 – Reação de funcionalização dos MWCNT.....	49
Figura 2.15 – Etapas do processo de cura: (A) etapa inicial a partir de um monômero; (B) Segunda Etapa: Ocorre a formação de oligômeros; (C) Terceira Etapa: Ocorre o início a polimerização atingindo o ponto de gel; (D) Etapa Final: Cura.....	53
Figura 2.16 – Diagrama TTT.....	56
Figura 2.17 – Ciclo de cura e valores de viscosidade típicos de uma resina curada em duas etapas a 175°C (250°F).....	57

Figura 2.18 – Ilustração do processo de moldagem por compressão a quente.....	60
Figura 3.1 – Imagem do CNT com o uso da MET (microscopia eletrônica de transmissão).....	61
Figura 3.2 – Fluxograma do procedimento da síntese da resina furfurílica.	63
Figura 3.3 – Viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + PRO utilizado (A) e fuso SC4-27 e tubo (chamber) (B).	63
Figura 3.4 – Titulador Karl Fischer Titrino Plus 870 da Metrohm Pensalab.	65
Figura 3.5 – Espectros de FT-IR para resina furfurílica encontrada na literatura.	66
Figura 3.6 – Espectro de FT-IR para resina fenólica-resol encontrada na literatura.	66
Figura 3.7 – Teste realizado do catalisador.	67
Figura 3.8 – Fotografia do molde utilizado neste trabalho: (A) tampa; (B) base e tiras laterais.....	69
Figura 3.9 – Prensa de moldagem por compressão a quente com resfriamento controlado: (a) vista geral e (b) placas abertas.	70
Figura 3.10 – Ciclo de cura utilizado para a obtenção do compósito.....	71
Figura 3.11 – Escala de cores utilizada nos mapas C-Scan.....	73
Figura 3.12 – Equipamentos de microscopia: MEV (A) e MO (B).	74
Figura 3.13 – Equipamento de TMA da <i>SII nanotechnology</i> e o porta-amostra.....	75
Figura 3.14 – Máquina universal de ensaios mecânicos [A] e o multímetro [B].....	76
Figura 3.15 – Equipamento de cisalhamento por compressão (CST).	77
Figura 3.16 – Equipamento de ensaio universal usado para o ensaio de DCB.	80
Figura 3.17 – Gráfico utilizado para obtenção do fator de correção associado à pré-trinca (δ).....	81
Figura 3.18 – Monitoramento da abertura da trinca no momento da realização do ensaio por DCB.....	82
Figura 3.19 – Ensaio ENF para a medição da tenacidade à fratura interlaminar de compósitos.....	83
Figura 3.20 – Sistema do pêndulo de impacto.	85

Figura 3.21 – <i>Setup</i> do teste de impacto.....	86
Figura 3.22 – Indentadores utilizados neste trabalho.	86
Figura 3.23 – Máquina universal de testes usada para o ensaio de fadiga.	87
Figura 4.1 – Curva de TGA (em atmosfera de N ₂) obtida para resina furfurólica sintetizada e não curada.....	91
Figura 4.2 – Espectro de FT-IR obtido por transmitância da resina furfurólica sintetizada no presente trabalho.....	92
Figura 4.3 – Espectro de FT-IR oriundo da literatura obtido por transmitância da resina furfurólica de referência, ácida e neutra (OISHI, 2009).....	93
Figura 4.4 – Curvas de DSC das resinas RF pura; RF/1,3% CNT E RF/2,5% CNT.	96
Figura 4.5 – Curvas de DSC dos compósitos nanoestruturados de RF/FC; RF/FC/1,3% CNT e RF/FC/2,5% CNT, evidenciando a T _g	97
Figura 4.6 – Ciclo de cura utilizado na prensagem dos compósitos.	98
Figura 4.7 – Porcentagem de resíduos nos laminados de RF/FC/CNT (0, 1,3 e 2,5% em massa).	100
Figura 4.8 – Porcentagem do sinal transmitido por inspeção ultrassônica do compósito RF/FC.	101
Figura 4.9 – Porcentagem do sinal transmitido por inspeção ultrassônica do compósito RF/1,3% CNT/FC.....	102
Figura 4.10 – Porcentagem do sinal transmitido por inspeção ultrassônica do compósito RF/2,5% CNT/FC.....	102
Figura 4.11 – Imagem do MEV do compósito RF/FC 0% CNT.....	104
Figura 4.12 – Imagem do MEV do compósito RF/1,3% CNT/FC.....	105
Figura 4.13 – Imagem do MEV do compósito RF/2,5% CNT/FC.....	105
Figura 4.14 – Imagem 3D gerada pelo Leica do compósito RF/FC.....	106
Figura 4.15 – Curvas de TMA dos compósitos produzidos no presente trabalho (RF/FC; RF/1,3% CNT/FC e RF/2,5% CNT/FC).	107

Figura 4.16 – Curva de DMA do módulo E' dos compósitos produzidos no presente trabalho (RF/FC; RF/1,3% CNT/FC e RF/2,5% CNT/FC).	110
Figura 4.17 – Curva de DMA do módulo E'' dos compósitos produzidos no presente trabalho (RF/FC; RF/1,3% CNT/FC e RF/2,5% CNT/FC).	111
Figura 4.18 – Curva de DMA de tan δ dos compósitos produzidos no presente trabalho (RF/FC; RF/1,3% CNT/FC e RF/2,5% CNT/FC).	111
Figura 4.19 – Modelo de interação entre os nanotubos de carbono (a); e quando aditadas outras nanopartículas (b)	113
Figura 4.20 – Modelo para a resistividade elétrica em compósitos nanoestruturados.	115
Figura 4.21 – Distribuição de tensões de cisalhamento em uma amostra de resina epóxi/fibras de vidro: a) ILSS e b) CST.	117
Figura 4.22 – Curvas obtidas a partir dos ensaios de cisalhamento das amostras avaliadas neste estudo: a) ILSS e b) CST.	118
Figura 4.23 – Fractografia do compósito RF/FC após o ensaio de ILSS.	120
Figura 4.24 – Fractografia do compósito RF/FC após o ensaio de CST.	120
Figura 4.25 – Gráficos de força x deslocamento obtidos a partir do ensaio por DCB.	122
Figura 4.26 – Cdp após o ensaio de DCB.	123
Figura 4.27 – Micrografias após o ensaio de DCB das amostras RF/FC/ (0, 1,3 e 2,5% CNT).	123
Figura 4.28 – Micrografias após o ensaio de ENF das amostras RF/FC/(0, 1,3 e 2,5% CNT).	124
Figura 4.29 – Comparação entre resultados dos laminados RF/FC/CNT considerando energia de impacto de 5J: a) 0% CNT; b) 1,3% CNT e c) 2,5% CNT.	127
Figura 4.30 – Comparação entre resultados dos laminados RF/FC/CNT considerando energia de impacto de 10J: a) 0% CNT; b) 1,3% CNT e c) 2,5% CNT.	128
Figura 4.31 – Comparação entre resultados dos laminados RF/FC/CNT considerando energia de impacto de 20J: a) 0% CNT; b) 1,3% CNT E c) 2,5% CNT.	129
Figura 4.32 – Comparação entre resultados dos laminados termorrígidos.	130

Figura 4.33 – Comparação entre resultados dos laminados termorrígidos: a) Modelo genérico; b) Modo I; c) Modo II, d) Modo III, e) Modo IV e f) Modo V.	132
Figura 4.34 – Falhas que ocorreram após impacto nas amostras de RF/FC/CNT: a), b) e c) 5 J; d), e) e f) 10 J e g), h) e i) 20 J.....	133
Figura 4.35 – Área de dano em função da energia de impacto para laminados de RF/FC/CNT.	134
Figura 4.36 – Perfil de energia absorvida pelos laminados de RF/FC/CNT (a) e diagrama da porcentagem de energia absorvida (b).	135
Figura 4.37 – Distribuição dos ciclos de fadiga com 60% de carga.....	136
Figura 4.38 – Distribuição dos ciclos de fadiga com 70% de carga.....	136
Figura 4.39 – Amostra de RF/FC/0% CNT ensaiada com 60% de carga.	138
Figura 4.40 – Amostra de RF/FC/1,3% CNT ensaiada com 60% de carga.	139
Figura 4.41 – Amostra de RF/FC/2,5% CNT ensaiada com 60% de carga.	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas de fibras de reforço.....	30
Tabela 2 – Vantagens e desvantagens dos métodos de funcionalização dos CNT.....	51
Tabela 3 – Características da resina furfurólica sintetizada.	88
Tabela 4 – Atribuições propostas para as principais bandas presentes no espectro FT-IR da resina furfurólica obtidas da literatura e para a resina furfurólica sintetizada no presente trabalho.....	94
Tabela 5 – Temperatura, <i>onset</i> , de pico, final de cura e variação de entalpia da RF/CNT (0; 1,3; 2,5%) obtidas pelas curvas de DSC	95
Tabela 6 – Temperatura de transição vítrea da RF/CNT (0; 1,3; 2,5%) obtida por DSC.	97
Tabela 7 – Porcentagem de fibras de carbono e vazios nos laminados de RF/FC/CNT (0, 1,3 e 2,5% em massa).	99
Tabela 8 – Resultados obtidos da curva de TMA para os compósitos produzidos no presente trabalho (RF/FC; RF/FC/1,3% CNT e RF/FC/2,5% CNT).....	107
Tabela 9 – Resultados obtidos da curva de DMA dos compósitos produzidos no presente trabalho (RF/FC; RF/1,3% CNT/FC e RF/2,5% CNT/FC).....	110
Tabela 10 – Resultados de resistividade elétrica para os laminados de RF/FV	112
Tabela 11 – Resultados obtidos pelo ILSS e CST dos laminados de RF/FC.....	118
Tabela 12 – Resultados obtidos a partir dos ensaios de DCB e ENF para os laminados de RF/FC.	122
Tabela 13 – Modos de falhas em impacto para compósitos estruturais.	131

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
APTS	- Ácido p-toluenossulfônico
ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials</i>
cdp's	- Corpos de prova
CNT	- Nanotubos de Carbono
DCB	- <i>Double Cantilever Beam test</i> (Teste de feixe duplo cantilever)
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	- Análise Térmica Diferencial
DMA	- Análise Dinâmico-Mecânica
ENF	- <i>End Notched Flexure</i> (Ensaio de flexão com entalhe)
FEG	- Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
RF	- Resina Furfurílica
FT-IR	- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
HMTA	- Hexa-metileno-tetramina
MET	- Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MWCNT	- <i>Multiwall carbon nanotubes</i> (Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas)
NBR	- Norma Brasileira Registrada
MO	- Microscopia Óptica
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
rpm	- Rotações por minuto
SWCNT	- <i>Singlewall carbon nanotubes</i> (Nanotubos de Carbono de Parede Simples)
TGA	Termogravimetria
TMA	Análise Termomecânica
UNESP	Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	21
1.2	MOTIVAÇÃO	23
1.3	OBJETIVOS	23
1.4	APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	24
2	REVISÃO DA LITERATURA	26
2.1	COMPÓSITOS ESTRUTURAIS POLIMÉRICOS	26
2.1.1	Fibra de Carbono	28
2.1.2	MATRIZES TERMORRÍGIDAS	32
2.1.3	RESINA FURFURÍLICA	34
2.2	COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS MULTIFUNCIONAIS.....	40
2.2.1	Compósitos nanoestruturados	40
2.2.2	CNT	43
2.2.3	Funcionalização e dispersão dos Nanotubos de Carbono	48
2.2.4	Funcionalização covalente	48
2.2.5	Funcionalização não-covalente	50
2.3	MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A QUENTE	52
2.3.1	Processo de Cura	52
2.3.2	Moldagem por Compressão a Quente	57
3	MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1	MATERIAIS	61
3.2	METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA RESINA FURFURÍLICA	62
3.2.1	Síntese da resina furfurílica	62
3.2.2	Viscosimetria	63
3.2.3	Teor de umidade	64
3.2.4	FT-IR	65
3.2.5	Teste de Catalisador	67
3.2.6	Termogravimetria (TGA)	68
3.3	DISPERSÃO DOS CNT NA RF	68
3.4	OBTENÇÃO DO CICLO DE CURA	68

3.4.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	68
3.5	PROCESSAMENTO DO MATERIAL COMPÓSITO	69
3.6	AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO COMPÓSITO PROCESSADO.....	71
3.6.1	Digestão Ácida	71
3.6.2	Ultrassom	72
3.6.3	Microscopia	73
3.7	ANÁLISES TÉRMICAS	74
3.7.1	TMA	74
3.7.2	DMA	75
3.8	ENSAIOS ELÉTRICOS	76
3.9	ENSAIOS MECÂNICOS	77
3.9.1	Ensaio de Cisalhamento Interlaminar	77
3.9.2.1.	DCB	79
3.9.2.2.	ENF	83
3.9.3.	Ensaio de Impacto	84
3.9.4.	Ensaio de Fadiga	87
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	88
4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA RESINA FURFURÍLICA	88
4.1.1	Análise por Termogravimetria	90
4.1.2	FT-IR	92
4.2	PARÂMETROS DE CICLO DE CURA.....	94
4.2.1	Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial	95
4.3	AVALIAÇÃO INICIAL DA QUALIDADE DO LAMINADO PROCESSADO	99
4.3.1	Determinação do conteúdo de matriz/reforço e estabilidade térmica	99
4.3.2	Avaliação da qualidade do laminado por inspeção por ultrassom	101
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	103
4.4	AVALIAÇÃO TÉRMICA DOS LAMINADOS	106
4.4.1	Avaliação do coeficiente de expansão térmica linear	106
4.4.2	Comportamento Viscoelástico e Temperatura de Transição Vítre	109
4.5	AVALIAÇÃO ELÉTRICA DO COMPÓSITO	112
4.6	AVALIAÇÃO MECÂNICA DOS COMPÓSITOS.....	116
4.6.1	Ensaio de Cisalhamento Interlaminar	116

4.6.2	Avaliação da tenacidade de fratura via DCB e ENF	121
4.6.3	Impacto	125
4.6.4	Fadiga	136
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	140
5.1	CONCLUSÕES	140
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	141
5.3	PUBLICAÇÕES GERADAS COM O PRESENTE TRABALHO.....	142
	REFERÊNCIAS	144
	ANEXO A.....	158
	ANEXO B.....	160

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A constante busca por inovações tecnológicas vem contribuindo para a disponibilização de novos materiais mais adequados às atuais necessidades do homem. As contínuas pesquisas nessa área do conhecimento têm resultado em materiais com melhores características, podendo-se citar maior resistência à corrosão em meios agressivos, maior equilíbrio entre rigidez/resistência mecânica/resistência ao impacto, além de ampliar suas funções para que não tenham somente a função passiva de resistência mecânica, mas sim se comportem como materiais ativos, com funções integradas e não usuais, combinando resistência mecânica, por exemplo, com outras propriedades tais como: condutividades elétrica e térmica; propriedades magnéticas e ópticas; etc. Esses desenvolvimentos dão origem aos chamados novos materiais ou materiais avançados (REZENDE, 1991; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

A próxima geração de estruturas em compósitos tem como objetivo a obtenção de materiais ainda mais resistentes, mais leves, mais duráveis e mais inteligentes, sendo esta denominada como compósitos multifuncionais. Embora as propriedades mecânicas sejam geralmente definidas pelas naturezas da fibra e da matriz, e da arquitetura da fibra, uma nova janela se abriu visando melhorar, consideravelmente, não só as propriedades mecânicas de um laminado, mas as suas propriedades elétricas e térmicas, a partir da utilização da adição de uma pequena quantidade de nanopartículas estrategicamente adicionadas sobre e entre as fibras de reforço em materiais compósitos.

Pequenas adições de nanopartículas selecionadas introduzidas na matriz e na interface em materiais compósitos podem melhorar diversas propriedades tais como: resistência à barreira; inflamabilidade; e os comportamentos mecânico, reológico, elétrico e térmico. O desenvolvimento e implantação desta revolucionária tecnologia de materiais e processo vêm sendo ativamente explorado para aplicações em estruturas com um foco na criação de materiais multifuncionais com maior eficiência e eficácia (RIBEIRO, 2015).

Atualmente, propriedades tais como baixa massa específica associada com os excelentes valores de condutividades elétrica e térmica, biocompatibilidade, entre outras, proporcionadas pelos compósitos multifuncionais têm possibilitado aplicações

em diversas áreas do conhecimento, tais como: espacial, aeronáutica, nuclear, médica, automobilística, esportiva, eletrônica, química e siderúrgica (KNOP, 1985; COSTA et al., 1997).

Recentemente, um interesse crescente na utilização de compósitos multifuncionais processados a partir da utilização de matrizes poliméricas, fibras de carbono e nanotubos de carbono para diversas aplicações vem sendo observado, das quais destacam-se usos na área biomédica, pelo fato do tecido animal se aderir à sua superfície sem problemas de inflamação ou rejeição (RODRIGUES et al., 2002; FRIEDRICH et al., 2004); na área aeroespacial, por tratar-se de um material leve, resistente e de baixo coeficiente de dilatação térmica permitindo, por exemplo, a obtenção de sistemas ópticos aeroembarcados de muita precisão; nas áreas de catálise e eletrólise, devido a este material poder ancorar partículas metálicas e gerar porosidade muito bem controlada, requisitos necessários na área de catálise e, no último caso, por ser um bom condutor elétrico (RODRIGUES et al., 2002; GRENIER-LOUSTALOT et al., 1994; FRIEDRICH et al., 2004).

Dentre os diversos tipos de resinas termorrígidas, as mais utilizadas pela indústria para a produção de compósitos multifuncionais avançados são as fenólicas e as epóxis (BOTELHO, 1998; PAULA, 2004; LEBACH, 1949).

As resinas fenólicas são produzidas em grande escala há anos, pois possuem propriedades satisfatórias para diferentes finalidades e são relativamente de baixo custo. Entretanto, essas apresentam algumas desvantagens, como a obtenção de um material curado com elevada porosidade, valores moderados de tensão e compressão e baixa resistência química (REGHUNADHAN NAIR, 2004).

A resina furfurílica pode ser considerada uma bioresina, sendo uma alternativa sustentável para a produção de compósitos. Esta resina apresenta características similares à resina fenólica, bem como dureza mais elevada e boas resistências mecânica e química. Entretanto, há poucos trabalhos utilizando a resina furfurílica na produção de compósitos, provavelmente devido à dificuldade em controlar a sua reação de policondensação e sua comercialização em baixa escala.

Desta forma, a partir desta tese de doutorado, pretende-se desenvolver e caracterizar uma nova classe de compósitos multifuncionais a partir de uma resina proveniente de fontes renováveis associada a reforços de fibras de carbono e nanotubos de carbono.

1.2 MOTIVAÇÃO

Devido ao reduzido conhecimento acadêmico sobre as propriedades da resina furfurílica, quando utilizada como matriz polimérica em compósitos reforçados com fibras de carbono e, principalmente, de seus compósitos multifuncionais nanoestruturados, aliado ao baixo número de publicações científicas sobre este assunto, vê-se a necessidade da realização desta tese de doutorado. No Brasil, o desenvolvimento de compósitos multifuncionais com aplicações espaciais, principalmente envolvendo matrizes poliméricas de fontes renováveis, é uma novidade e, portanto, caracteriza-se como um trabalho de ponta envolvendo o estado da arte sobre o assunto.

Este estudo também contribui para o domínio da área de nanotecnologia, aliando as propriedades de um sistema de resina inovador aos nanotubos de carbono (CNT) com um processo de moldagem por compressão a quente, sem uso da bolsa de vácuo no processo de cura do material.

Desta forma, o presente trabalho apresenta como principais contribuições: a utilização de uma resina furfurílica em substituição às resinas derivadas do petróleo como matriz de um compósito reforçado com fibras de carbono para aplicações aeroespaciais; o desenvolvimento de compósitos multifuncionais envolvendo resina furfurílica, nanotubos de carbono e fibras de carbono; o processamento de compósitos termorrígidos multifuncionais por moldagem por compressão a quente, em substituição ao tradicional processamento envolvendo cura em autoclave e o levantamento de um banco de dados envolvendo ensaios mecânicos como impacto, mecânica da fratura e fadiga para compósitos com matriz de resina furfurílica.

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal o processamento de compósitos multifuncionais, a partir da utilização de resina furfurílica reforçada com nanotubos de carbono e fibras contínuas de carbono, visando avaliar estes compósitos com relação a ganhos de propriedades térmicas, elétricas e mecânicas, quando comparado com compósitos que vêm sendo tradicionalmente utilizados no setor aeroespacial.

Como objetivos específicos podem ser apresentados:

- Avaliar e aperfeiçoar o processo de síntese da resina furfurílica com qualidade para aplicações aeroespaciais;

- Desenvolver e entender o processo de dispersão de nanotubos de carbono na resina furfurílica, utilizando 1,3 e 2,5%, em volume de CNT;
- Avaliar a possibilidade e a eficiência da obtenção de compósitos termorrígidos envolvendo resina furfurílica, fibras de carbono e nanotubos de carbono via moldagem por compressão a quente;
- Avaliar os comportamentos térmico, morfológico, mecânico e elétrico para os compósitos aqui estudados criando um banco de dados a ser utilizado em eventuais análises de decisões;
- Analisar a possível utilização de resina furfurílica como matriz em compósitos utilizados em aplicações aeroespaciais.

1.4 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

O presente trabalho encontra-se planejado de forma a ser executado de maneira sistemática, adotando as etapas relacionadas na Figura 1.1. Além deste capítulo de introdução, esta tese é composta de outros 5 capítulos.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura abordando temas relevantes à elaboração deste trabalho de pesquisa. Este capítulo apresenta um breve histórico dos principais precursores da resina furfurílica, materiais nanoestruturados, compósitos multifuncionais, e uma revisão sobre a técnica de moldagem por compressão a quente.

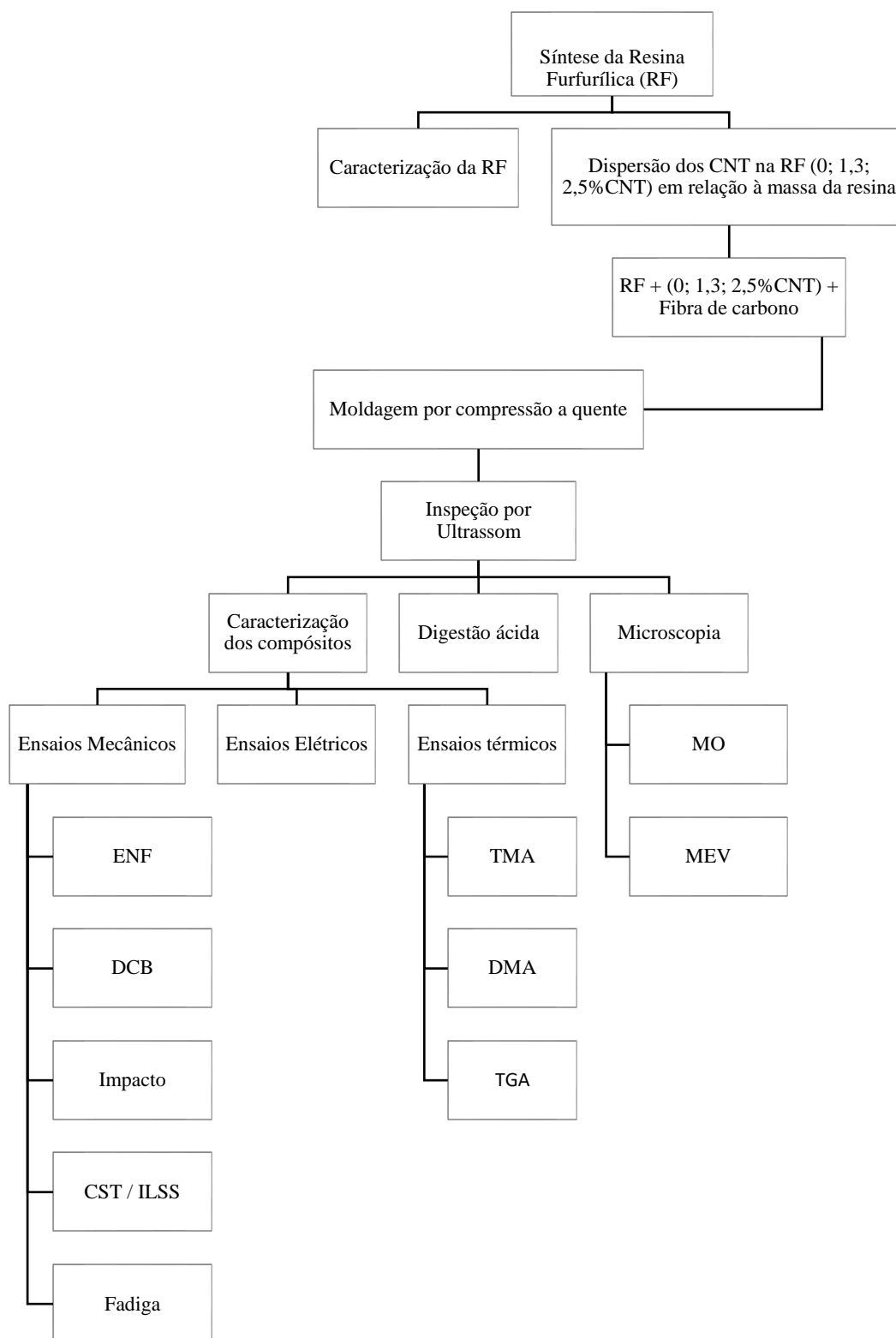
O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados na síntese e caracterização da resina furfurílica, assim como, o preparo das amostras nanoestruturadas com diferentes quantidades de CNT. Este capítulo descreve, também, as técnicas utilizadas para as caracterizações térmica, elétrica e mecânica dos compósitos multifuncionais obtidos.

O Capítulo 4, Resultados e Discussão, apresenta a discussão dos resultados obtidos por meio dos métodos de caracterização adotados para as resinas sintetizadas e compósitos produzidos.

No Capítulo 5 encontram-se as considerações finais deste trabalho, sendo este subdividido em: conclusões; sugestões para trabalhos futuros e produção técnico-científica gerada até o momento.

E ao final estão dois anexos com especificações mais detalhadas de alguns materiais e ensaios realizados nesta tese.

Figura 1.1 – Fluxograma de execução do trabalho.



Fonte: Elaborado pela Autora.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 COMPÓSITOS ESTRUTURAIS POLIMÉRICOS

Desde a última década, a utilização de compósitos em todas as áreas da engenharia vem crescendo cada vez mais. Isto se deve ao fato de que os compósitos possuem características únicas, sendo definidos como materiais em que dois ou mais constituintes são combinados a fim de se produzir um novo material, que possua propriedades superiores às aquelas encontradas em seus constituintes individualmente (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011).

Considerando compósitos poliméricos estruturais, as fibras contínuas em diferentes arranjos são utilizadas para reforçar uma matriz polimérica. Esse reforço contínuo é geralmente disposto na forma de fibras unidirecionais, cabos ou tecidos. As fibras são envolvidas pela matriz, que as mantém na posição e orientação desejada, e estas são as principais responsáveis pela resistência à aplicação de um determinado carregamento. As matrizes, por sua vez, atuam como meio de transferência dessa carga, muitas vezes sendo estas as principais responsáveis pela ductilidade e tenacidade do conjunto (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; BATISTA, 2015).

Os compósitos estruturais tiveram seu surgimento após a 2ª Guerra Mundial. Porém, a nova tecnologia só foi considerada como uma escolha viável para soluções em engenharia nos anos 60, quando passou a ser utilizada em aeronaves militares, como o Boeing B52. Atualmente, o seu emprego em estruturas de diversos tipos vem sendo ampliado rapidamente, sendo identificado um aumento de 12% ao ano (BATISTA, 2015 ; BOEING COMPANY, 2015).

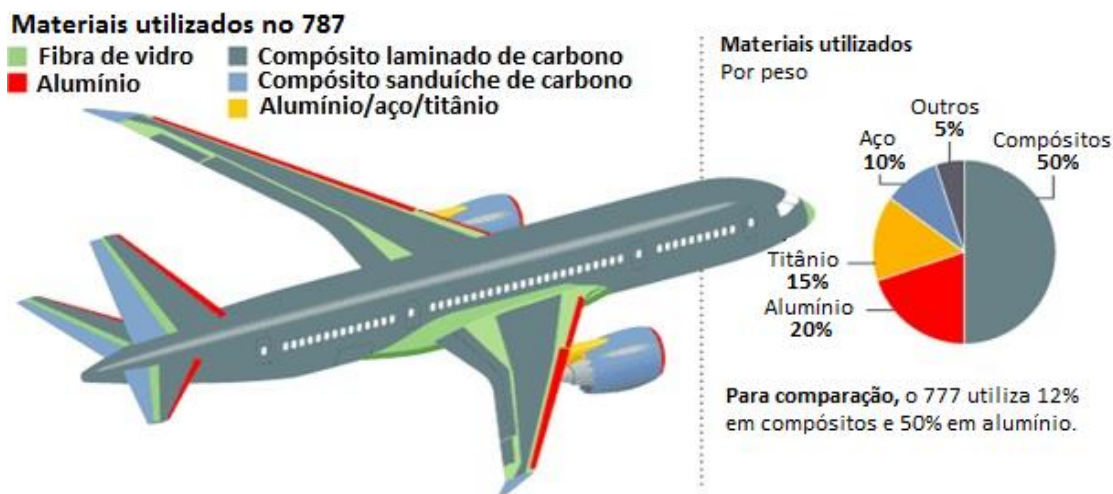
As diversas aplicações desses materiais incluem, por exemplo, produtos destinados para as indústrias automotiva (peças de automóveis esportivos e convencionais), aeroespacial e defesa (componentes de aviões, helicópteros, foguetes, mísseis, satélites, etc.), energética (dutos petroquímicos e pás de geradores de energia eólica), naval (casco de navios e tubulações), dentre outras. No entanto, o maior impacto desse crescimento tem sido sentido nas indústrias aeronáutica e espacial, que buscam constantemente componentes com massas específicas cada vez menores e que atendam aos requisitos de elevada resistência mecânica em serviço (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; BATISTA, 2015).

As principais vantagens de estruturas em compósitos poliméricos de alto desempenho incluem baixa massa específica ($0,9$ a $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$), elevados módulo e resistência em relação ao seu peso, boa tolerância a danos por fadiga e elevada resistência à corrosão e fadiga, comparada a ligas metálicas. 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 da 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 da redução no peso estrutural (PETERS, 1998; REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; BATISTA, 2012 ; BOEING COMPANY, 2015).

O Brasil tem ampliado a sua experiência na aplicação dos compósitos estruturais, principalmente no setor aeronáutico, utilizando este tipo de material em componentes externos e internos de aeronaves e, em menor escala, na estrutura de foguetes. Em 2010, as quatro principais produtoras de aeronaves, Boeing, Airbus, Bombardier e Embraer começaram a intensificar a implementação de materiais compósitos nos modelos de suas mais novas aeronaves, com o intuito de reduzir seu peso (BATISTA, 2015 ; BOEING COMPANY, 2015).

Atualmente, cerca de 20% do peso estrutural de uma aeronave brasileira é constituída de compósitos poliméricos estruturais à base de fibras de carbono ou vidro. No entanto, já existe a intenção de construção de novas aeronaves nacionais com até 50% do peso estrutural proveniente da utilização de materiais compósitos. Empresas como a Boeing e a Airbus já atingiram, recentemente, esse objetivo, com o Boeing 787 Dreamliner (Figura 2.1), que possui 50% do peso estrutural em materiais compósitos e o A350 XWB, com 53% (REZENDE, COSTA e BOTELHO, 2011; BATISTA, 2012; BOEING COMPANY, 2015 ; MODERAIRLINES, 2015).

Figura 2.1 – Materiais empregados na aeronave Boeing 787.



Fonte: Adaptado de (MODERAIRLINES, 2015).

2.1.1 Fibra de Carbono

A fibra de carbono, mais que qualquer outro reforço fibroso, 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, que atualmente vêm sendo utilizadas (BATISTA, 2015; USHA RAMA COLLEGE OF ENGINEERING AND TECHNOLOGY, 2017).

Estruturalmente, as fibras de carbono contêm uma mistura de carbono amorfo e grafítico. Seu elevado módulo de tração é resultante de sua forma grafítica, na qual os átomos de carbono são arranjados cristalograficamente em planos paralelos de hexágonos regulares. Os planos dos átomos de carbono são mantidos juntos por forças de van der Waals, e uma forte ligação covalente entre os átomos de carbono no plano (BATISTA, 2015).

As fibras de carbono são manufaturadas pela pirólise controlada de precursores orgânicos em forma de fibras. Uma grande variedade de fibras precursoras pode ser utilizada para produzir fibras de carbono, conferindo diferentes morfologias e características específicas. Os precursores mais comuns, entretanto, são a poliacrilonitrila (PAN), fibras de celulose (viscose rayon, algodão), e piches de petróleo e alcatrão de hulha (NETO e PARDINI, 2006).

A matéria-prima precursora PAN vem sendo utilizada extensivamente na produção de fibras de carbono, apesar de possuir um custo maior que o piche, exibindo, ainda, baixa resistência à compressão. Durante a etapa de carbonização para a obtenção da fibra de carbono com a precursora PAN, seu módulo de elasticidade pode chegar a valores na faixa de 220-250 GPa. Essas fibras são geralmente conhecidas como fibras de “alta resistência”. Na etapa posterior de seu processo de obtenção (grafitização), os valores do módulo de elasticidade podem chegar a 280-500 GPa, ou maiores. Neste caso, as fibras são conhecidas como fibras de alto módulo (BATISTA, 2015).

As fibras podem ser tecidas em diferentes arranjos, que podem influenciar no dobramento e na acomodação do tecido durante a moldagem por compressão a quente de um compósito polimérico. Basicamente, o comportamento do tecido, durante a prensagem e sua influência nas propriedades finais da peça, é afetado, principalmente, por três características do tecido: estilo de tecelagem; número e formato dos fios e matriz utilizada (COSTA, 2006; BATISTA, 2015).

Os tecidos geralmente consistem de dois conjuntos de cabos que são entrelaçados em determinados ângulos relativos. Os fios que ficam no comprimento do tecido são conhecidos como urdume (*warp*), enquanto os cabos que ficam de um lado a outro, na largura do tecido, são conhecidos como trama (*weft*) (COSTA, 2006; NETO e PARDINI, 2006; BATISTA, 2015).

Segundo Levy Neto e Pardini (2006), com o início da utilização de reforços de elevado desempenho na indústria aeroespacial, a fabricação de compósitos poliméricos avançados recebeu um impulso significativo na década de 1960. No processamento de compósitos, os reforços podem ser utilizados na forma de fibras descontínuas ou contínuas ou na forma particulada. Entretanto, os reforços para serem utilizados em compósitos estruturais devem ser aglutinados por uma matriz. A ideia básica do processamento de materiais compósitos é impregnar o reforço com uma determinada matriz, de tal forma que ao final do processo o componente sólido, com geometria definida, esteja praticamente em condições de ser utilizado (NETO e PARDINI, 2006; MAZUR, 2010).

As fibras são mais resistentes que a matriz e suportam a maior parte da carga aplicada, no entanto, as tensões aplicadas cessam nas extremidades das fibras (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011). Para que exista uma boa interação na interface fibra/matriz geralmente é necessária a presença de grupos funcionais atuando nesta região (BATISTA, 2015). Dentre as formas de utilização das fibras em

compósitos poliméricos avançados, as fibras contínuas são os materiais mais empregados como reforço. As fibras contínuas apresentam máxima transferência de carga, quando apresentam comprimento igual à maior dimensão de uma peça. Em geral, o reforço é constituído de cabos de fibras com milhares de monofilamentos de diâmetros da ordem de 5 a 20 μm , dependendo do tipo de fibra, possibilitando, assim, sua fabricação em máquina têxtil (BANDEIRA, 2011; CALLISTER JR, 2006; MAZUR, 2010).

Os principais materiais utilizados como reforços são as fibras de vidro, aramida e carbono, sendo que as fibras de carbono disponíveis comercialmente possuem valores superiores de módulo de elasticidade, dentre estas (Tabela 1). Estas fibras apresentam, também, baixos valores de massa específica ($\sim 1,8 \text{ g.cm}^{-3}$), excelente resistência à fadiga, amortecimento a vibrações, elevada resistência térmica, boa estabilidade dimensional, boa resistência elétrica e são quimicamente inertes (CALLISTER JR, 2006; MAZUR, 2010).

Tabela 1 – Propriedades mecânicas de fibras de reforço.

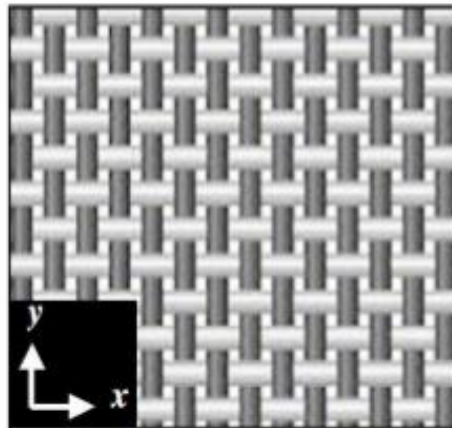
PROPRIEDADES	VIDRO	ARAMIDA	CARBONO
MASSA ESPECÍFICA (g/cm^3)	2,45	1,47	1,77
Módulo de Elasticidade Longitudinal E_l (GPa)	71,0	14,0	224,0
Módulo de Elasticidade Transversal E_t (GPa)	71,0	4,2	14,0
Coefficiente de Poisson	0,22	0,35	0,20
Módulo de Cisalhamento (GPa)	30,0	12,0	14,0
Resistência à Tração Longitudinal (MPa)	3500	2800	2100
Alongamento até ruptura (%)	3,5	2,3	0,6
Coefficiente de Expansão Térmica (10^{-6} K^{-1})	6	-4	-1

Fonte: Adaptado de (BRITO JUNIOR, 2007).

A forma mais comum de reforço têxtil para compósitos são os tecidos que, por sua vez, são constituídos de uma estrutura bi ou multidirecional. O processo de tecelagem é uma das formas mais antigas de processamento de materiais e consiste basicamente no entrecruzamento em posições mutuamente perpendiculares, alternadas nas posições superior e inferior, que obedecem a um determinado padrão das mechas de fibras arremetidas em um tear (BANDEIRA, 2015).

A orientação bidirecional é constituída por duas direções principais: urdume (comprimento do rolo de tecido, direção 0°) e trama (largura do rolo de tecido, direção 90°) (Figura 2.2) (BANDEIRA, 2015). Esta estrutura é caracterizada pelo espaçamento entre as mechas adjacentes, a porcentagem de fibras em cada direção e pelo grau de empacotamento das mechas (BOTELHO, 2002; MAZUR, 2010).

Figura 2.2 – Representação esquemática do reforço de tecido tipo *plain weave* com trama (x) e urdume (y).



Fonte: (MAZUR, 2010).

O arranjo multidirecional de fibras de reforço permite a manufatura de compósitos com propriedades isotrópicas pela utilização adequada de orientação e interconexão de cabos e fibras de reforço. Isto permite um aumento na tenacidade à fratura, devido ao bloqueio da propagação de trincas, bem como o favorecimento de outros processos que consomem energia durante a fratura (BOTELHO, 2002; MAZUR, 2010).

Os compósitos laminados obtidos com tecidos têm uma região entre lâminas (interlaminar) de menor resistência, dessa forma, a aplicação desse tipo de compósito em estruturas deve sempre levar essa limitação em consideração (NETO e PARDINI, 2006; MAZUR, 2010).

A multifuncionalidade engloba a diversidade destes compósitos estruturais, como aplicações térmicas, elétricas e mecânicas combinadas. Para auxiliar essas ações os nanotubos de carbono entram como aliados, facilitando a multifuncionalidade nos compósitos.

2.1.2 MATRIZES TERMORRÍGIDAS

Como matrizes poliméricas de materiais compósitos, as resinas termorrígidas, aquelas que sofrem transformação irreversível, são atualmente as mais utilizadas (75%). Tal percentagem deve-se ao seu relativo baixo custo, facilidade de processamento, excelente molhabilidade nos reforços, bom balanço de propriedades e grande variedade de grades disponíveis (CALLISTER, 2006; WANG et al., 2011).

Estes materiais são compostos por macromoléculas altamente ligadas umas às outras resultando em um polímero infusível e insolúvel a solventes comuns. A reação de polimerização, responsável pela transformação, comumente é chamada de cura. Após passar pela reação de cura, estes materiais formam uma estrutura de rede tridimensional de ligações cruzadas não podendo ser desfeita pela adição de calor e, portanto, esses materiais não podem ser moldados após a cura (OISHI, 2013).

Pode-se definir o processo de cura, como aquele que conduz à mudança de propriedades de uma resina por meio de um processo de reação química, aumento da viscosidade, gelação ou gelificação (transformação de um estado líquido para um estado gel) (NETO e PARDINI, 2006).

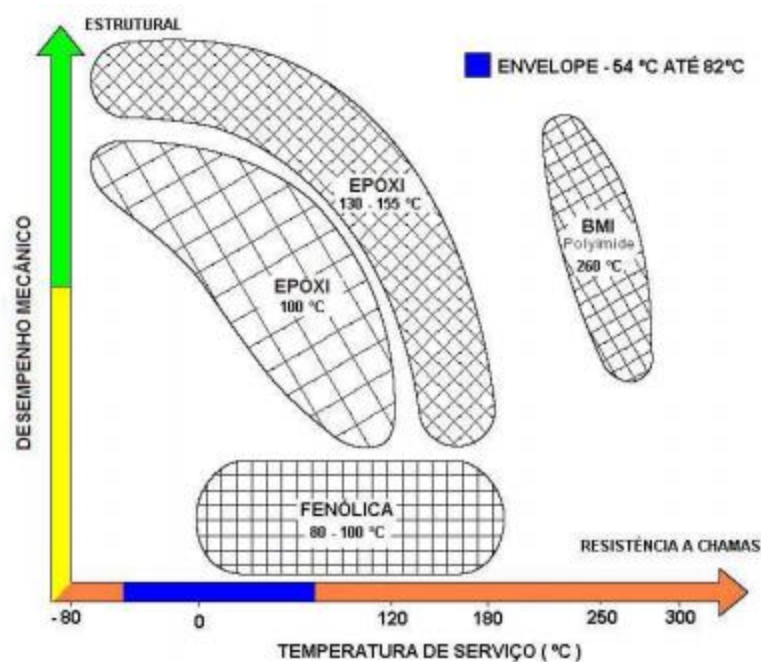
As reações de cura são processos fundamentalmente exotérmicos, os quais necessitam de um conhecimento da cinética química para que seja possível otimizar o ciclo de cura. Desse modo, as propriedades finais do polímero termorrígido são geralmente embasadas em parâmetros que definem o ciclo de cura, sendo estes: número de patamares isotérmicos de temperatura; taxa de aquecimento entre patamares; pressão na qual a cura deve ocorrer e o tempo total do ciclo de cura (NETO e PARDINI, 2006).

Apesar do aparecimento de novas classes de polímeros termorrígidos de alto desempenho e vários outros materiais da nova geração, com vantagens em alguns aspectos, as resinas fenólicas continuam retendo os interesses industrial e comercial há um século, desde a sua introdução. As resinas fenólicas são preferidas em uma vasta área de aplicações, abrangendo desde materiais de consumo convencionais e artefatos de construção civil até componentes para a indústria aeroespacial de alta tecnologia. Este reconhecimento vem do fato de que estas resinas têm muitas características desejáveis, quando comparadas às demais disponíveis no mercado, tais como, resistência mecânica superior, resistência ao calor e estabilidade dimensional, assim como, boa resistência a vários solventes, ácidos e água. Estas são resistentes à chama e emitem pouca fumaça quando incineradas (CONEJO, 2015).

Embora as resinas fenólicas não substituam as resinas epóxis e poliimidadas em muitas áreas da engenharia, seus compósitos ainda atendem à maioria dos requisitos em aplicações termoestruturais na indústria aeroespacial, devido às boas resistências ao calor e chama, excelentes propriedades ablativas e baixo custo (REGHUNADHAN NAIR, 2004).

A resina furfurílica encontra-se como uma fonte alternativa ao petróleo, de base sustentável e com as mesmas aplicações finais possíveis (DEKA; MISRA; MOHANTY, 2013). A ideia deste trabalho é enquadrá-la dentro desse quadro de desempenho mecânico como mostrado na Figura 2.3, onde se tem o comparativo das resinas mais utilizadas na indústria nas últimas décadas.

Figura 2.3 – Desempenho mecânico das resinas termorrígidas mais utilizadas em função da temperatura de serviço.



Fonte: (HEXCEL COMPOSITES, 1997).

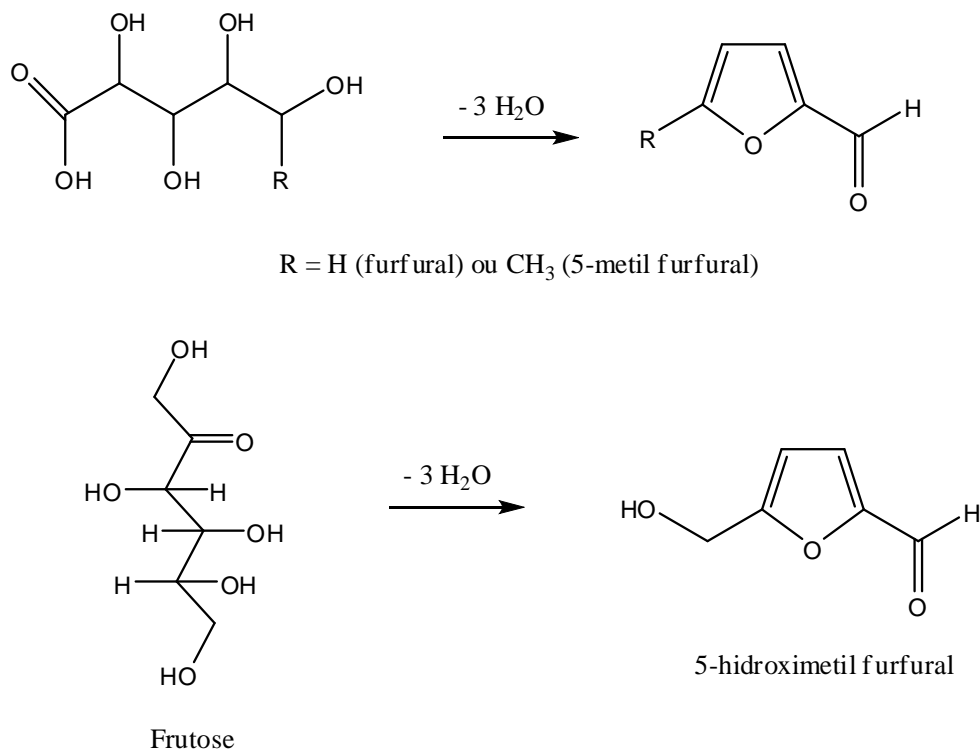
2.1.3 RESINA FURFURÍLICA

A resina furfurílica é um polímero da classe dos furanos, os quais ganharam importância por serem obtidos a partir de fontes renováveis de origem agrícola, substituindo a matéria-prima fóssil, que vem sofrendo um progressivo esgotamento (GANDINI; BELGACEM, 1997). Os monômeros furânicos são uma alternativa estratégica na elaboração de novos materiais poliméricos com aplicações em potencial, pois podem fornecer estruturas poliméricas originais, possuindo um comportamento químico muito peculiar (CHOURA et al., 1996).

A maioria dos derivados furânicos é preparada a partir de duas estruturas básicas, que constituem a primeira geração (furfural e hidroximetil-furfural) e podem ser obtidas a partir de sacarídeos, os quais estão presentes na natureza na forma de monômeros, oligômeros e/ou polímeros. O furfural é derivado das pentoses e o hidroximetil-furfural das hexoses (Figura 2.4). Atualmente, cerca de 85% do furfural é convertido industrialmente em álcool furfurílico por um simples processo de redução (CONEJO, 2015). O álcool furfurílico é um líquido transparente de coloração amarela, com temperatura de ebulição de 170°C, sendo um produto tóxico e carcinogênico. Este produto químico encontra um vasto potencial de aplicação, a maioria para moldes de fundição, materiais resistentes à corrosão, precursores para composição de materiais carbonosos, adesivos, área farmacêutica, fungicida, inseticida, solvente e resinas furânicas (CHOURA et al., 1996; GANDINI; BELGACEM, 1997; GANDINI, 2008; OLIVA-TELES et al., 2005). Deste modo, o álcool furfurílico é o mais importante derivado furânico atualmente disponível no mercado (CHOURA et al., 1996; GANDINI; BELGACEM, 1997).

A resina furfurílica não tem sido produzida comercialmente em larga escala, devido à dificuldade encontrada em controlar as reações de condensação inicial e da polimerização final e, também, devido ao custo relativamente elevado do produto. A reação de policondensação do álcool furfurílico é extremamente exotérmica e, para evitar uma reação muito violenta, deve-se controlar a temperatura da reação de polimerização ou utilizar ácidos fracos como catalisador (LEBACH, 1949). Deste modo, o complexo processo de polimerização do álcool furfurílico é promovido por um catalisador ácido que leva à formação de um material polimérico de coloração marrom escura (CHOURA et al., 1996).

Figura 2.4 – Conversão do açúcar C5 e C6 nos dois precursores monoméricos furânicos básicos.



Fonte: OISHI, 2009.

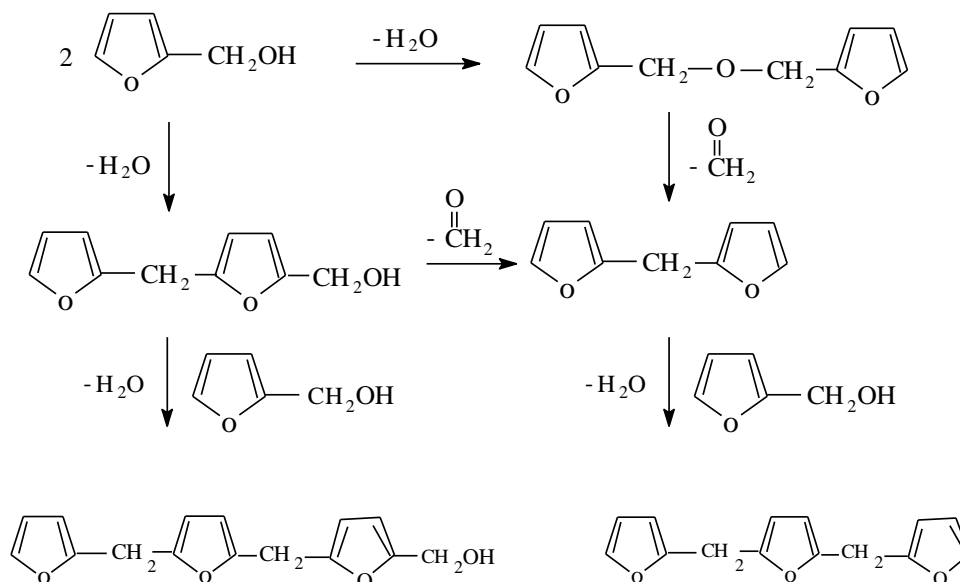
O primeiro mecanismo de síntese da resina furfúrica foi proposto por Dunlop e Peters (1953) e tem sido amplamente aceito desde então. Este mecanismo consiste na reação de condensação entre o grupo OH, derivado das moléculas do furfurool, com o hidrogênio ativo do C5 de um anel furano adjacente (estrutura cabeça-cauda), formando o álcool difurfúrico. Outra reação menos frequente é a condensação entre dois grupos OH adjacentes (estrutura cabeça-cabeça) para formar o éter difurfúrico que, em condições muito ácidas, tem a tendência de perder formaldeído transformando-se no metano difurfúrico. Este fenômeno, juntamente com a cinética mais propensa à condensação cabeça-cauda, resulta em estruturas macromoleculares nas quais pontes metilênicas são mais frequentes (Figura 2.5) (BOTELHO, 1998; CHOURA et al., 1996; GANDINI; BELGACEM, 1997).

Se estas duas reações representassem a maioria dos eventos na policondensação do álcool furfúrico, o produto correspondente seria um material termoplástico incolor, resultado de uma macromolécula linear sem nenhum cromóforo. De fato, a formação da cor e a ramificação são características inevitáveis no processo de polimerização e todas

as tentativas para preparar um polímero linear incolor não têm obtido sucesso até o momento (MONTERO et al., 2006; GANDINI; BELGACEM, 1997).

Choura e colaboradores (1996) realizaram uma completa investigação a partir da revisão de trabalhos mais antigos e propuseram a origem das sequências conjugadas de polímeros formados pela autocondensação via catálise ácida do álcool furfurílico (CHOURA et al, 1996). Praticamente, em paralelo com o mecanismo proposto por Dunlop e Peters, uma sequência de íons hidretos, abstrações de prótons e migrações produzem segmentos cromóforos conjugados, que derivam dos segmentos não conjugados iniciais (Figura 2.6) (BARSBEG; THYGESEN, 2008; BERTARIONE et al., 2008).

Figura 2.5 – Mecanismo de Dunlop e Peters para catálise ácida do álcool furfurílico.

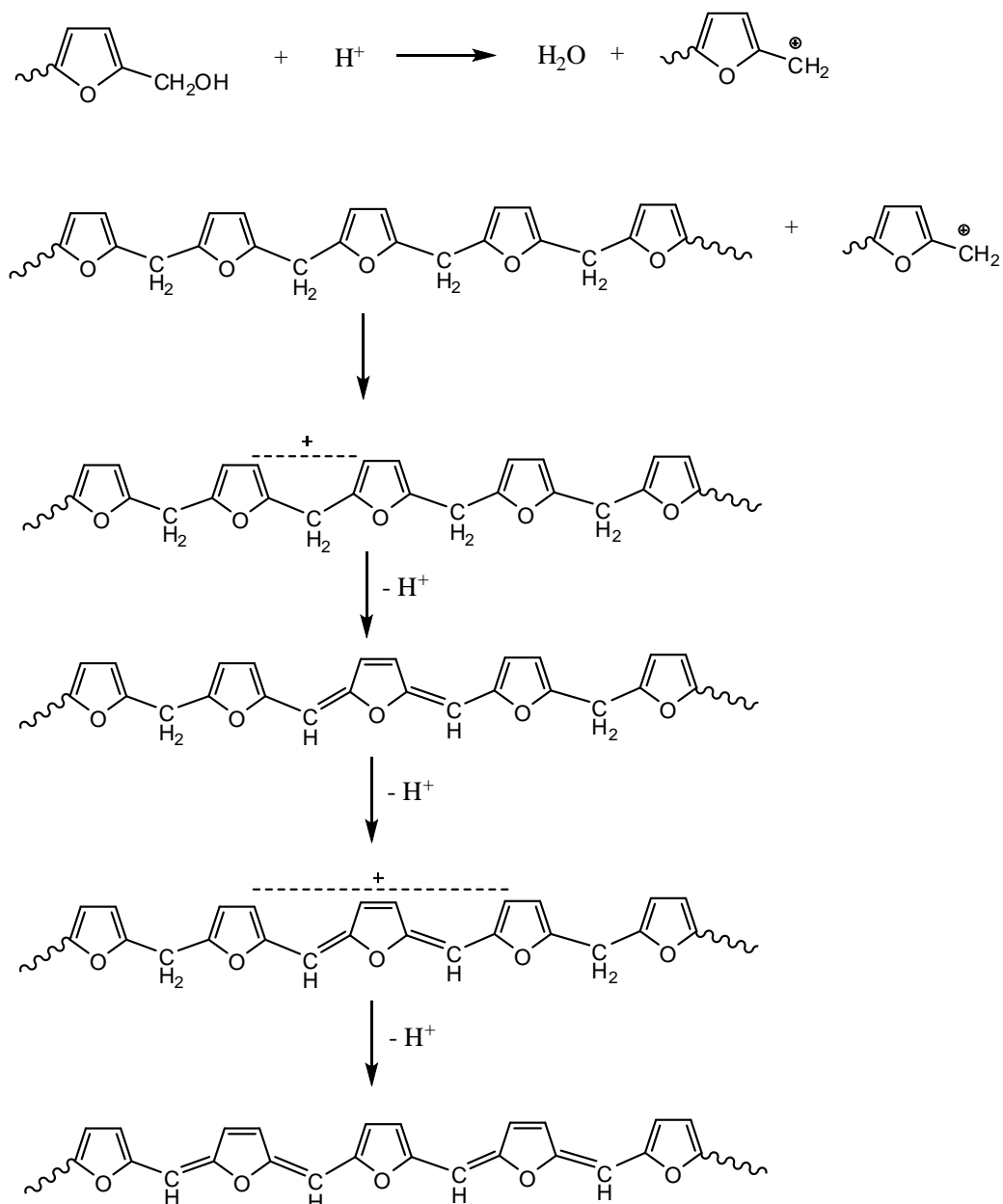


Fonte: BOTELHO, 1998.

O mecanismo proposto, a partir da identificação por espectroscopia de RMN ¹H (ressonância magnética nuclear) das sequências observadas na Figura 2.6, mostra-se improvável. Os sinais refletem a possível presença de prótons metileno, conforme apresentado na Figura 2.6 (MONTERO et al., 2006).

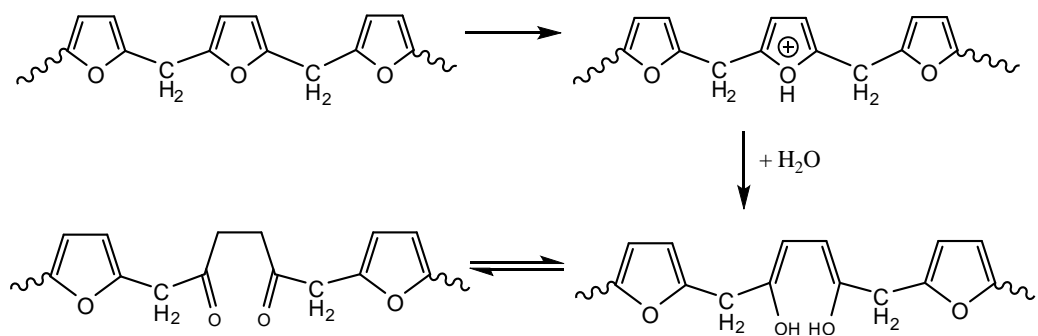
Deve-se mencionar que a reação lateral que leva à formação da cor da resina não é a única a ocorrer durante este processo. Espécies protônicas podem atacar os átomos de oxigênio do anel furano levando à abertura do anel, com a formação de estruturas γ -dicetona (Figura 2.7) (BERTARIONE et al., 2008).

Figura 2.6 – Formação das seqüências conjugadas na cadeia polimérica.



Fonte: BERTARIONE et al., 2008.

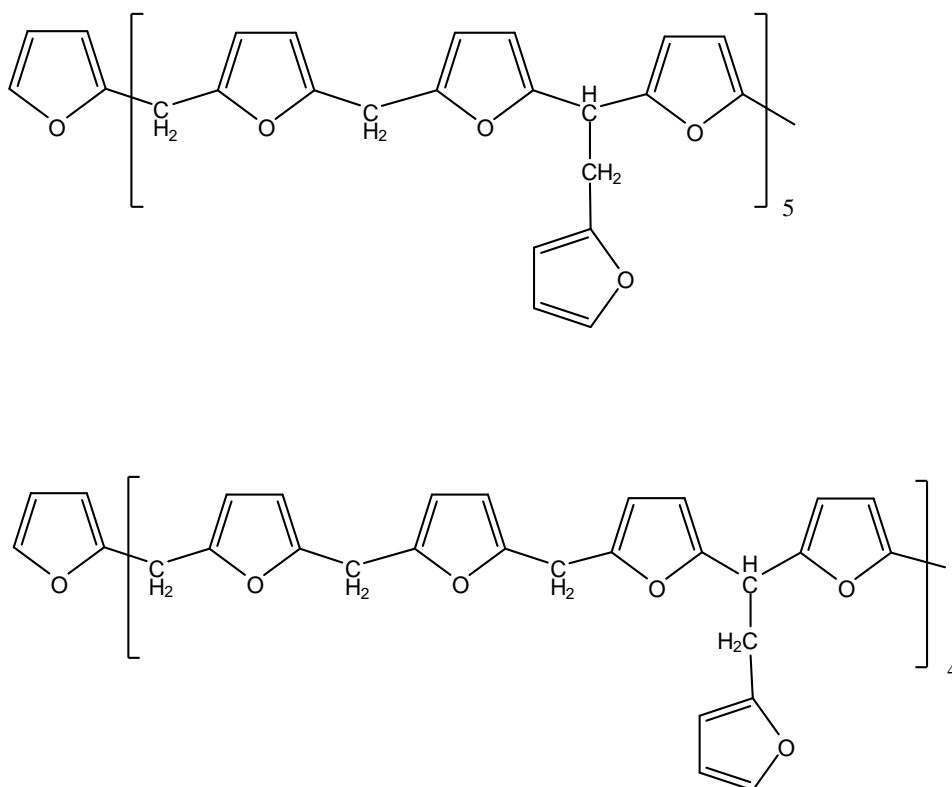
Figura 2.7 – Reação de abertura de anel com a formação de estruturas γ -dicetona.



Fonte: BERTARIONE et al., 2008.

Um estudo por RMN do poli(álcool furfurílico) preparado com ácido p-toluenossulfônico mostrou que a razão de ramificações por sequências lineares na estrutura principal do polímero variou de 1:2 a 1:3, ou seja, a cada duas ou três pontes metilênicas ocorre uma ramificação, como é apresentado na Figura 2.8 (PRINCIPE et al., 1999).

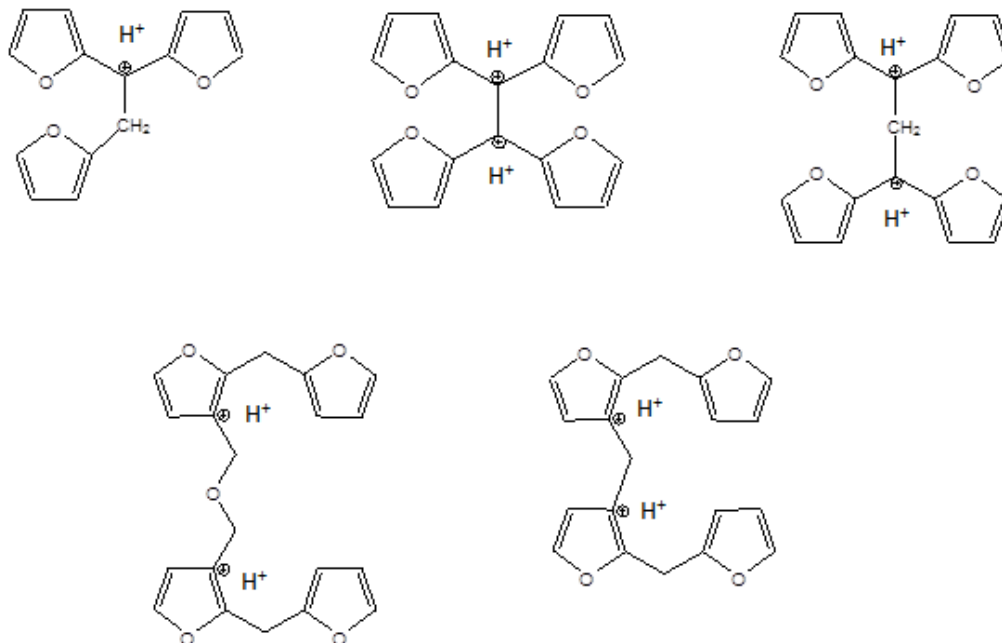
Figura 2.8 – Ramificação na sequência linear do poli(álcool furfurílico).



Fonte: PRINCIPE et al., 1999.

Trabalhos anteriores sugerem que o formaldeído liberado durante a reação de condensação da resina furfurílica pode reagir com as ligações metilênicas e os carbonos 3 e 4 dos anéis furânicos e resultam em várias estruturas com ligações cruzadas, como as apresentadas na Figura 2.9 (ZHANG; SOLOMON, 1997; MA, 1995 A; MA, 1995 B; GUICO, 2010).

Figura 2.9 – Possíveis estruturas com ligações cruzadas presentes na polimerização do álcool furfúrico.

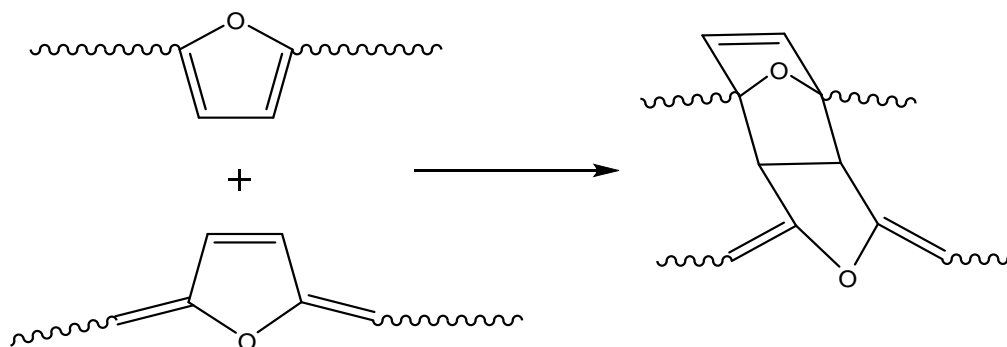


Fonte: ZHANG; SOLOMON, 1997.

Outro mecanismo proposto para esta reação consiste na formação da ligação cruzada entre dois segmentos de álcool furfúrico, com a formação de gel por meio de reação de Diels-Alder de um segmento conjugado com um segmento não-conjugado (Figura 2.10). Entretanto, até este momento, este processo completo ainda não está inteiramente compreendido em todos os detalhes (BARSBEG; THYGESEN, 2008).

Um estudo detalhado do mecanismo de cura da resina furfúrica é fundamental para a modificação da estrutura química das ligações cruzadas da resina e para aumentar as suas aplicações (ZHANG; SOLOMON, 1997).

Figura 2.10 – Reação de Diels-Alder do anel furano.



Fonte: BARSBEG; THYGESEN, 2008.

A polimerização do álcool furfurílico usando um ácido de Brønsted ou Lewis foi estudada anteriormente, utilizando-se diferentes condições experimentais (GONZÁLEZ et al., 1992a, 1992b). Variações na temperatura, solvente, presença de ar e concentração do iniciador não aumentaram significativamente a estrutura linear do polímero. Entretanto, o aumento da concentração do ácido ou da temperatura produz a diminuição das ligações éter (GONZÁLEZ et al, 1992a, 1992b). González e colaboradores (2002) estudaram a polimerização do álcool furfurílico com iodo em diclorometano. A estrutura obtida do polímero com iodo não mostrou diferenças significativas de acordo com os espectros de FT-IR e RMN, comparando-a com aquelas obtidas pelo uso de um ácido de Brønsted ou Lewis como iniciador (CONEJO, 2015).

A resina furfurílica possui a tendência em reter o ácido empregado como catalisador, desse modo, a neutralização do material polimerizado é dificultada. Polímeros provenientes de um meio pouco neutralizado tornam-se insolúveis em aproximadamente 2 horas, após serem isolados e secados; enquanto polímeros obtidos após uma boa neutralização (acima de 90%) mantêm sua solubilidade por pelo menos um mês. Observa-se, também, que a exclusão do ar com a secagem da resina furfurílica em linha de alto vácuo evita a reticulação em ambas as condições (neutralizados e não neutralizados), o que indica que o polímero se torna insolúvel por oxidação, porém este processo é acelerado na presença de ácidos (PRINCIPE et al., 2000; OISHI 2009; CONEJO, 2015).

2.2 COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS MULTIFUNCIONAIS

2.2.1 Compósitos nanoestruturados

Com a promessa de ter um impacto de longo alcance na sociedade moderna, os compósitos 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 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 (RIBEIRO, 2015).

Dentro deste contexto, os nanotubos de carbono (CNT) vêm sendo considerados como um dos reforços mais adequados para a obtenção de compósitos nanoestruturados. Os nanotubos de carbono podem ser definidos como uma estrutura cilíndrica formada por átomos de carbono estruturados como uma camada de grafite, com comprimentos na ordem de micrometros e diâmetros da ordem de nanômetros. Dentre suas principais características pode-se citar o seu comportamento variando entre metal ou semicondutor, visto que as propriedades eletrônicas vêm recebendo maior atenção da comunidade científica nos últimos anos. Embora os nanotubos de carbono sejam constituídos puramente de átomos de carbono, suas propriedades físicas podem variar significativamente dependendo sensivelmente da estrutura morfológica (RIBEIRO, 2011).

Desde que foram observados por Sumio Iijima durante seus estudos da superfície dos eletrodos de grafite utilizado na síntese de fulerenos (IJIMA, 1991), diversos trabalhos têm demonstrado as excelentes propriedades mecânicas e elétricas dessas estruturas. Do ponto de vista teórico, espera-se que os CNT apresentem propriedades mecânicas como módulo de elasticidade e resistência mecânica de 10 a 100 vezes superiores ao do aço com apenas 1/6 do peso. Além disso, os CNT apresentam excelentes propriedades elétricas com uma capacidade de transporte de corrente elétrica 1000 vezes superior a do cobre (AJAYAN, 1999; RIBEIRO, 2015).

Diante dessa premissa, os compósitos nanoestruturados poliméricos devem ser considerados em diversas áreas de aplicação na indústria. A adição de CNT pode trazer melhorias nas propriedades térmicas da matriz, sendo útil como conectores, materiais de interface térmica e dissipadores de calor. Por outro lado, o alinhamento dos CNT com a imposição de um campo eletromagnético proporciona um aumento na condutividade elétrica, de forma que possam ser aplicados no setor de embalagens e aquecedores autorreguláveis. Por fim, os nanotubos de carbono podem proporcionar materiais com aplicações estruturais e, aliado à sua baixa massa específica, são adequados para serem utilizados em estruturas aeroespaciais, onde a redução de peso é um dos principais objetivos visando, principalmente, a redução da utilização de combustível durante um voo, por exemplo (ANAZAWA et al., 2002; DÍEZ-PASCUAL et al., 2009; VALTER et al., 2002).

A melhoria nas propriedades resultantes da incorporação de nanorreforços nas matrizes poliméricas se deve, principalmente, à elevada área (razão de aspecto) superficial associada à natureza química das nanopartículas de reforço. A área superficial pode alterar as propriedades da matriz, sendo responsável pela interação química entre o reforço e o polímero. A dinâmica molecular do polímero pode ser influenciada por essa interação química, podendo resultar em mudanças nas suas propriedades físicas, principalmente no comportamento térmico, elétrico e/ou mecânico do compósito nanoestruturado (KLABUNDE, 2001; RIBEIRO, 2011). Desta forma, a elevada área superficial de contato das nanopartículas em conjunto com a íntima ligação que ocorre entre nanopartículas e o polímero, possibilita que os compósitos nanoestruturados venham a ter um promissor campo de aplicação com melhores características, quando comparados com os polímeros puros e com os compósitos tradicionais.

O sucesso na utilização dos CNT na obtenção de compósitos nanoestruturados depende, basicamente, do processo de dispersão do nanorreforço através da matriz polimérica. Devido à sua elevada área superficial e a existência de interações de van der Waals, os nanotubos de carbono geralmente existem na forma de pequenos aglomerados o que afeta, de maneira negativa, as propriedades mecânicas do produto final obtido. Além disso, a processabilidade de compósitos reforçados com CNT não é uma tarefa fácil, visto que sua elevada razão de aspecto é responsável por um aumento substancial na viscosidade do polímero empregado afetando, assim, seu processo de dispersão. Tal comportamento vem sendo considerado como o grande desafio na obtenção de compósitos poliméricos reforçados com CNT, pois sua utilização fica geralmente limitada a teores menores que 5% em volume na matriz polimérica (RIBEIRO, 2015).

A estrutura e a natureza da interface reforço/matriz desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas e físicas dos materiais compósitos, pois é através desta interface que ocorre a transferência de carga da matriz para o reforço. Com o intuito de otimizar a adesão interfacial entre polímero-CNT, várias propostas de modificação da superfície dos tubos vêm sendo apresentadas, das quais se pode citar a funcionalização covalente e a funcionalização não-covalente. Na primeira, grupos funcionais são adicionados a parede dos tubos, proporcionando uma melhor transferência de carga da matriz para o reforço. Além disso, este procedimento altera a estrutura dos CNT, podendo haver mudanças nas propriedades mecânicas e elétricas do compósito final.

A funcionalização não-covalente está associada às forças de van der Waals, ligações π - π ou a interações eletrostáticas entre as moléculas poliméricas e a superfície dos CNT. A vantagem na utilização deste método é que a estrutura dos tubos não é modificada e, portanto, ambas as propriedades elétricas e mecânicas permanecem inalteradas. No entanto, a transferência de carga da matriz para o reforço é prejudicada devido às fracas interações entre a matriz polimérica e os CNT. Estudos anteriores (YANG, J et al., 2009) demonstraram que polímeros contendo anéis aromáticos podem vir a ter uma forte interação com os CNT através das ligações π - π , e como a resina furfúrica possui esse anéis esta se torna uma excelente candidata para este estudo, já que sua forte interação pode contribuir positivamente nos ganhos do compósito final (RIBEIRO, 2015).

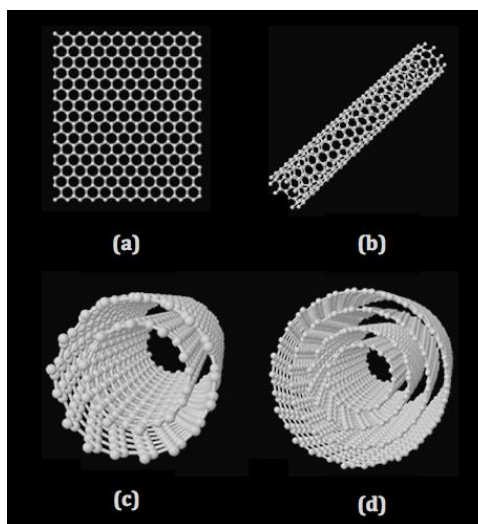
A qualidade da dispersão dos CNT tem uma forte influência nas propriedades mecânicas do nanocompósito. No entanto, algumas propriedades são mais sensíveis à dispersão do reforço do que outras. A melhoria no valor do módulo de elasticidade, por exemplo, depende das propriedades intrínsecas da matriz e do preenchimento, bem como das interações entre elas e é, até certo ponto, dependente do estado de dispersão. Por outro lado, as propriedades finais são mais sensíveis a defeitos (BOTELHO et al, 2012).

2.2.2 CNT

Os nanotubos de carbono são definidos por átomos de carbono dispostos em camadas planas, semelhantes a lâminas, sobrepostas umas às outras. Essas lâminas apresentam uma estrutura que lembra a “tela de galinheiro” (Figura 2.11a), ou seja, uma rede formada por inúmeros hexágonos em cujos vértices se encontram os átomos de carbono (RIBEIRO, 2015). Pode-se definir um nanotubo de carbono como um cilindro muito longo formado por uma folha de grafite enrolada, ou seja, uma rede de átomos de carbono sp^2 , na forma hexagonal com diâmetros na ordem de nanômetros (nm) e comprimentos na ordem de micrometros (μm). Embora sejam similares ao grafite em termos de composição química, os CNT são altamente isotrópicos, sendo sua topologia o fator determinante na diferenciação de outras estruturas de carbono, conferindo a estes materiais propriedades diferenciadas (RIBEIRO, 2015).

Do ponto de vista estrutural, há três tipos de CNTs que podem apresentar elevada perfeição: os nanotubos de parede simples (SWCNT) são definidos como uma única folha de grafite enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico (Figura 2.11b). Os nanotubos de parede dupla (DWCNT) consistem em duas folhas de grafite concêntricas enroladas sobre si (Figura 2.11c), ao passo que, os nanotubos de paredes múltiplas (MWCNTs) consistem em três ou mais folhas de grafite enroladas, constituindo vários cilindros concêntricos (Figura 2.11d). Os DWCNT têm sua própria categoria devido à boa possibilidade de sintetizá-los com elevado grau de pureza. A Figura 2.11 (b, c e d) ilustra a estrutura para os três tipos de nanotubos atualmente disponíveis no mercado.

Figura 2.11 – Estruturas provenientes de nanotubos de carbono: (a) folha de grafite; (b) SWCNT; (c) DWCNT; (d) MWCNT.



Fonte: (MA et al., 2010).

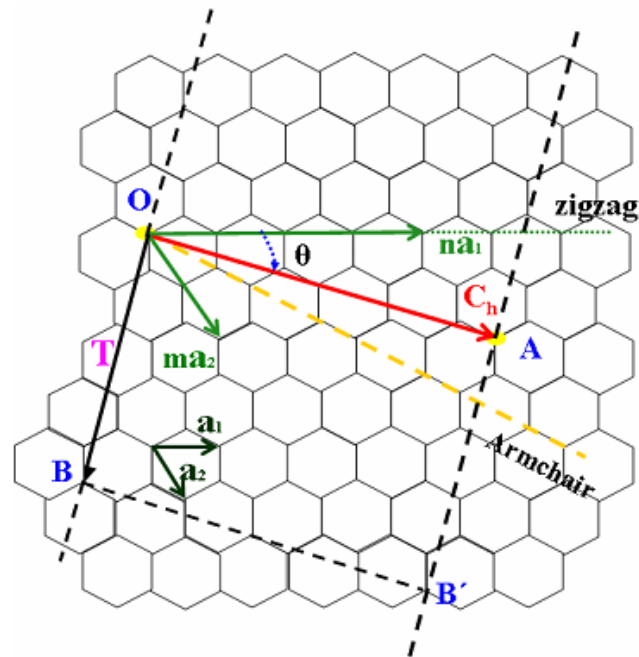
Para a obtenção de um nanotubo, o processo de dobrar uma folha de grafite, pode ser realizado ao longo de diversas direções, podendo originar estruturas com diferentes diâmetros e simetrias. Desta forma, tais nanoestruturas são definidas por um vetor e ângulo quiral. O vetor quiral pode ser expresso em termos dos vetores a_1 e a_2 como também apresentado por (ROMERO, 2002):

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (2.1)$$

Onde: n e m são números inteiros (índices de Hamada).

O ângulo quiral θ pode ser definido como o ângulo entre os vetores C_h e a_1 (Figura 2.12), podendo seu valor variar entre 0° e 30° . Logo, tem-se 3 situações para o valor de θ (Figura 2.13):

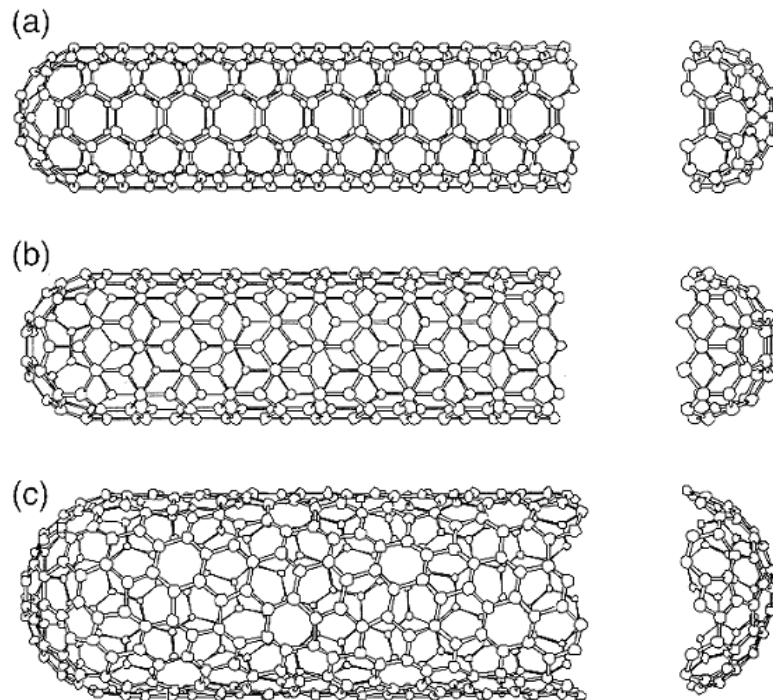
Figura 2.12 – Diagrama de formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite, determinando o vetor quiral C_h .



Fonte: (IBEH et al., 2006).

- a) Para $\theta = 0$, $m = 0$. Logo, tem-se um nanotubo $(n, 0)$, os quais são conhecidos *por zigzag*.
- b) Para $\theta = 30^\circ$, $m = n$. Logo, tem-se um nanotubo (n, n) , os quais são conhecidos *por armchair*.
- c) Para $0 < \theta < 30^\circ$, $n \neq m \neq 0$. Logo, tem-se um nanotubo (n, m) , os quais são conhecidos como *quirais*.

Figura 2.13 – Geometria para os SWCNT: (a) *armchair*; (b) *zig-zag*; (c) *quiral*.



Fonte: (ROMERO, 2002).

Uma vez conhecidos os números inteiros (n , m), o diâmetro dos tubos d e o ângulo quiral θ podem ser determinados a partir das Equações 2.2 e 2.3, respectivamente (ROMERO, 2002).

$$d = \frac{a_{c-c}\sqrt{3(n^2+mn+m^2)}}{\pi} \quad (2.2)$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad (2.3)$$

Onde a_{c-c} é a distância entre 2 átomos de carbono, sendo esta de 1,421 Å.

Além do vetor quiral, é necessário o conhecimento do vetor translação T , cuja direção é paralela ao eixo do tubo e normal a C_h . O vetor T define a célula unitária de um nanotubo unidimensional, que pode ser definido pela Equação 2.4 (SCHAFFER et al., 2007):

$$T = \frac{[(2m+n)a_1 - (2n+m)a_2]}{d_R} \quad (2.4)$$

Onde seu módulo é dado pela equação 2.5:

$$T = \frac{\sqrt{3C_h}}{d_R} \quad (2.5)$$

Como o comprimento do vetor quiral C_h é dado na Equação 2.2, o d_R , pode ser definido pela seguinte relação (ROMERO, 2002):

$$d_R = \begin{cases} d, & \text{se } n-m \text{ não é múltiplo de } 3d. \\ 3d, & \text{se } n-m \text{ é múltiplo de } 3d. \end{cases} \quad (2.6)$$

Onde d_R é o máximo comum divisor de n e m .

Logo, o número de hexágonos N , por célula unitária de um nanotubo quiral definido pelos vetores ortogonais T e C_h , resulta em (ROMERO, 2002):

$$N = \frac{2(n^2 + m + m^2)}{d_R} \quad (2.7)$$

Os nanotubos de carbono, especialmente os SWCNT, apresentam excelentes propriedades eletrônicas, influenciadas pelo seu diâmetro e quiralidade, pois a forma com que a folha de grafeno é enrolada influencia diretamente na posição das bandas de valência e condução das nanoestruturas. Em termos dos índices (n, m) , um nanotubo é metálico quando $n-m$ é múltiplo de 3, caso contrário é semicondutor. Todos os nanotubos *armchair* são metálicos, enquanto que os *zig-zag* e quiral podem ser metálicos ou semicondutores (DRESSELHAUS et al., 2001; ROMERO, 2002; RIBEIRO, 2015).

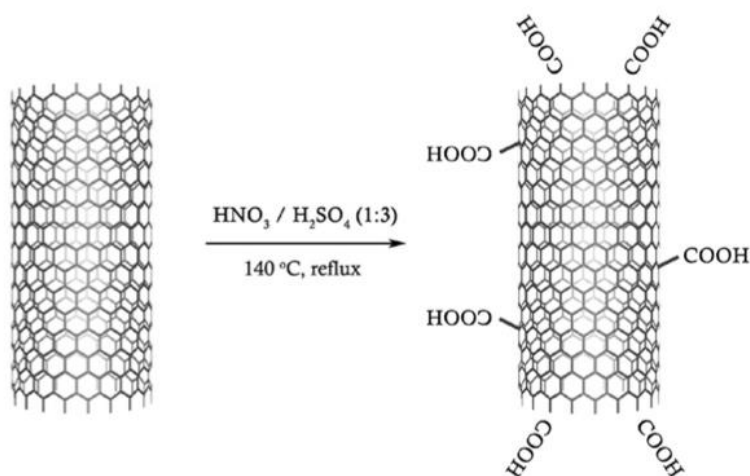
2.2.3 Funcionalização e dispersão dos Nanotubos de Carbono

Na última década a modificação química dos CNT vem sendo alvo de intensas pesquisas dentro da comunidade científica. Como citado anteriormente, os CNT apresentam-se de forma aglomerada ocasionada pelas interações de van der Waals que dificultam sua dispersão na matriz polimérica. Portanto, um dos grandes desafios no desenvolvimento de compósitos poliméricos nanoestruturados é atingir uma dispersão satisfatória do reforço na matriz, de forma a maximizar as propriedades do produto final. Dentro deste conceito, o processo de funcionalização aparece como uma maneira de prevenir a aglomeração do CNT, fortalecendo a adesão interfacial entre polímero e reforço. A funcionalização pode ser basicamente dividida em dois grupos: funcionalização não-covalente e covalente, sendo ambas descritas a seguir (RIBEIRO, 2015).

2.2.4 Funcionalização covalente

A funcionalização covalente consiste na incorporação de grupos funcionais nas paredes dos nanotubos, de forma a alterar quimicamente a superfície dos CNT, proporcionando uma melhor afinidade entre reforço e matriz. O método mais utilizado no processo de funcionalização covalente é a partir do tratamento dos CNT pelo uso de ácidos inorgânicos. Neste procedimento o reforço é submetido a refluxo em uma solução de ácido nítrico ou em uma mistura com o ácido sulfúrico, podendo haver a possibilidade do uso de ultrasonificação de alta potência. O tratamento geralmente resulta na redução do comprimento dos CNT e na formação de grupos funcionais reativos, tais como, hidroxila (OH), carbonila (CO) e carboxílica (COOH). A oxidação dos tubos começa na sua extremidade e gradualmente move-se em direção ao centro, com a remoção sucessiva de suas camadas (BOSE et al., 2010; PARK et al., 2006; SAHOO et al., 2010; VIGOLO et al., 2009; YANG et al., 2010). A Figura 2.14 ilustra o processo de funcionalização covalente com a adição de grupos COOH na estrutura dos MWCNT.

Figura 2.14 – Reação de funcionalização dos MWCNT.



Fonte: (BIKIARIS, *et al*, 2010).

O efeito da funcionalização pode ser estudado a partir da comparação entre compósitos nanoestruturados obtidos com CNT puros e funcionalizados. De acordo com a literatura (THOMAS *et al.*, 2012a), a adição de 1% em massa de MWCNT em polipropileno isotático (iPP) resultou em uma melhora discreta nas propriedades mecânicas da matriz, com um aumento de 30% no módulo de elasticidade e de 7% na resistência mecânica, respectivamente. No entanto, quando MWCNT funcionalizados foram considerados, uma melhora sensível foi observada, com um aumento de 107 e 22% das mesmas propriedades (RIBEIRO, 2015).

A estabilidade térmica é outro parâmetro que merece destaque quando CNT funcionalizados são empregados. Estudos anteriores (DÍEZ-PASCUAL, A. M. *et al.*, 2010) mostram que compósitos de poli (éter-éter cetona) (PEEK) reforçados com 1% em massa de SWCNT funcionalizados apresentaram um aumento de 64°C na temperatura máxima de degradação, ao passo que, quando nanotubos puros foram empregados esse aumento foi de 20°C. Assim sendo, o processo de funcionalização desempenha um papel importante na obtenção de compósitos poliméricos reforçados com nanotubos de carbono, promovendo a desaglomeração dos CNT, otimizando a interface entre reforço e matriz e maximizando as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos nanoestruturados.

No entanto, alguns problemas no uso da funcionalização covalente têm sido relatados. O uso de ácidos inorgânicos concentrados aliados ao processo de ultrasonificação é responsável pela criação de defeitos nas paredes dos tubos e, em alguns casos extremos, os CNT são fragmentados em partes muito pequenas. Este procedimento pode levar a uma degradação das propriedades mecânicas do compósito final, bem como no rompimento das ligações π - π entre os nanotubos. O rompimento das ligações π - π espalha os elétrons e fônons, levando a uma redução nas propriedades elétricas e térmicas do material final (BOSE et al., 2010; DISFANI; JAFARI, 2013). Portanto, estudos adicionais ainda são necessários de modo a desenvolver um procedimento que não danifique a estrutura dos tubos e mantenha as propriedades dos CNT inalteradas.

2.2.5 Funcionalização não-covalente

A funcionalização não-covalente dos CNT é de grande importância na obtenção de compósitos nanoestruturados, pois geralmente esta técnica não compromete as propriedades físicas do reforço, uma vez que estrutura sp^2 e a conjugação dos átomos de carbono do nanotubo são conservadas. Além disso, a solubilidade dos CNT na matriz polimérica é melhorada, facilitando a processabilidade do compósito (SAHOO et al., 2010). Dentre as principais técnicas de funcionalização não-covalente pode-se citar o encapsulamento a partir do uso de polímeros e de surfactantes.

A funcionalização não-covalente pelo uso de surfactantes é uma técnica que permite a transferência dos CNT para uma fase aquosa na presença de moléculas ativas como o dodecil sulfato de sódio (SDS) ou o cloreto de benzalcônio. A adsorção física do surfactante na superfície dos tubos reduz a tensão superficial dos CNT prevenindo a formação de agregados. A eficácia deste método depende fortemente das propriedades do surfactante e da natureza da matriz polimérica (ALPATOVA et al., 2010; YUREKLI et al., 2004).

O encapsulamento polimérico é empregado quando os CNT são dispostos em suspensão na presença de polímeros que contenham anéis aromáticos, como poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) ou poliestireno. A interação entre matriz e reforço é facilitada ocorrendo através das ligações π - π e das forças de van der Waals (WU et al., 2007; YI et al., 2008).

Embora seja uma alternativa à funcionalização covalente, a grande desvantagem da funcionalização não-covalente é que as forças de adesão entre o polímero e o reforço são relativamente fracas, levando a uma transferência deficiente de carga entre o reforço e a matriz. A Tabela 2 apresenta uma comparação entre as técnicas de funcionalização covalente e não-covalente, bem como as vantagens e desvantagens de cada método.

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens dos métodos de funcionalização dos CNT.

Funcionalização	Método	Princípio	Danos a estrutura dos CNT	Interação CNT/matriz	Reaglomeração dos CNT na matriz
Covalente	Adição de grupos funcionais	Mudança na hibridização (sp^2 - sp^3)	✓	Forte	✓
Não-Covalente	Surfactantes	Adsorção física	✗	Fraca	✗
	Encapsulamento Polimérico	Forças de van der Waals; Ligações π - π	✗	Variável	✗

Fonte: (MA et al., 2010).

2.3 MOLDAGEM POR COMPRESSÃO A QUENTE

2.3.1 Processo de Cura

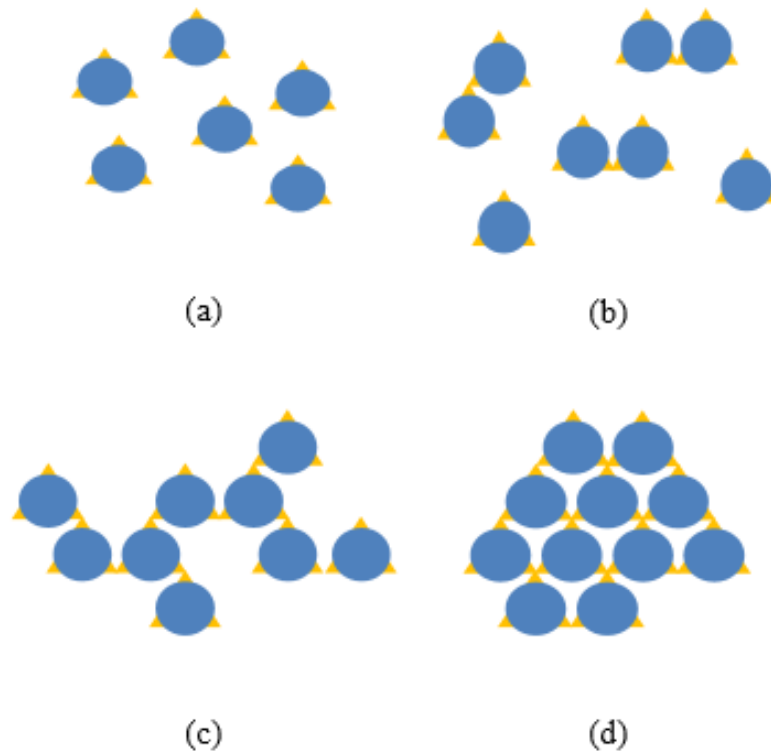
Cura se refere à formação de ligações cruzadas nos polímeros termorrígidos. Para estes polímeros, a reação de cura está diretamente relacionada com a obtenção de peças, já que antes deste processo os polímeros termorrígidos se encontram no estado líquido ou em pó. Por isso, moldes com boa estabilidade às variações de temperatura durante o processo de cura, bem como a velocidade e o tempo de cura são parâmetros fundamentais para a obtenção de compósitos de boa qualidade e baixo custo (FERRARI, 2005; BANDEIRA, 2015).

Todo o processo visa assegurar que as diferentes camadas se unam de forma apropriada, com a matriz intacta e capaz de manter o reforço, logo, este ciclo deve ser cuidadosamente regulado para obter os melhores resultados possíveis (FERRARI, 2005). O processo de cura pode ser dividido em quatro estágios (Figura 2.15 a, b, c e d).

No primeiro estágio (Figura 2.15 a), a resina, ainda na forma de monômero, possui um baixo grau de conversão. Com o acréscimo da temperatura ou tempo tem-se o início do segundo estágio (Figura 2.15 b), ou seja, da formação de oligômeros em pontos separados da massa reativa. Com a continuidade do processo, as cadeias lineares crescem rapidamente, se ramificam e se unem, caracterizando o terceiro estágio (Figura 2.15 c). Posteriormente, no quarto estágio (Figura 2.15 d), ocorrerá a formação de ligações cruzadas (11 a 50% das ligações totais) entre as cadeias laterais e, conseqüentemente, um aumento da massa molar do sistema (FERRARI, 2005).

Quando a cura está completa, ocorre uma restrição dos movimentos rotacionais e translacionais entre as cadeias, devido às ligações químicas primárias (covalentes) presentes. Estas ligações necessitam de uma elevada quantidade de energia para serem rompidas, o que acarreta, usualmente, o rompimento das ligações da cadeia polimérica e a conseqüente degradação do mesmo (FERRARI, 2005). Os sistemas de pré-polímero reativo apresentam duas transições estruturais.

Figura 2.15 – Etapas do processo de cura: (a) etapa inicial a partir de um monômero; (b) segunda etapa: ocorre a formação de oligômeros; (c) terceira etapa: ocorre o início a polimerização atingindo o ponto de gel; (d) etapa final: cura.



Fonte: Adaptado de (FERRARI, 2005).

O parâmetro fundamental para o controle da heterogeneidade da densidade de ligações cruzadas do processo como um todo é a difusão. Este parâmetro afeta as propriedades finais dos compósitos (FERRARI, 2005; GILLHAM, 1982; PRIME, 1981). O processo de cura tem início, geralmente, por ativação térmica, luz ou radiação e pode ser realizado com auxílio de autoclave, prensas, estufas, radiação ultravioleta (UV) ou por qualquer outro método que permita a aplicação de pressão e calor de forma uniforme e controlada para a obtenção de peças com boa qualidade final (FERRARI, 2005).

Independente do ciclo de cura escolhido, o mesmo deve proporcionar uma série de condições básicas que permita a obtenção de peças com qualidades físico-químicas aceitáveis, tais como:

- Eliminação de vazios – vazios correspondem a falhas na estrutura do compósito onde, normalmente, há o aprisionamento de ar. Estes pontos facilitam a

propagação de trincas, prejudicando as características mecânicas da peça final obtida (FERRARI, 2005).

- Remoção de solventes – em alguns casos, para diminuir a viscosidade e facilitar a impregnação do reforço, a matriz é dissolvida em solvente apropriado. No entanto, se este solvente permanecer durante o processo de cura, pode vir a criar vazios que afetam as propriedades mecânicas do sistema (FERRARI, 2005).
- Impregnação do reforço – quanto maior o grau de recobrimento do reforço, melhor o desempenho do compósito. Um recobrimento adequado do reforço pode ser facilitado por uma baixa viscosidade da matriz, reduzindo a porosidade das peças após a cura (FERRARI, 2005).
- Consolidação – visa assegurar que as partes que formam o compósito se unam para suportar os esforços aplicados sobre o material. No caso de *prepregs*, a espessura inicial é de aproximadamente 21% maior que a espessura da peça que se deseja obter. A aplicação de pressão acrescida da baixa viscosidade da matriz reduz a espessura até o ponto desejado com conseqüente diminuição do número de vazios (FERRARI, 2005).
- Remoção de resina – este tópico não é válido para *prepregs* denominados *neat resin*, que possuem o conteúdo fixo de resina e são utilizados em estruturas monolíticas, não sendo necessária a utilização de tecidos absorvedores para retirar o excesso de resina. Para as demais resinas, a fim de garantir que durante o processo haja um recobrimento adequado de todo o reforço, é acrescido um excesso de 5 a 7% de resina no material inicial. No entanto, este excesso deve ser removido; para isso, materiais absorvedores, que aproveitam a mudança de viscosidade durante o ciclo de cura, são utilizados (ANCELOTTI JR, 2011; FERRARI, 2005).

Um ciclo de cura inadequado pode causar uma série de variações na estrutura do material e, conseqüentemente, uma distribuição heterogênea das propriedades do compósito.

Com isso, uma diminuição da vida útil, devido às solicitações sofridas durante seu uso, é observada. No entanto, isto pode ser evitado pelo uso de um processo de obtenção adequado de compósitos, bem como um ciclo de cura apropriado (FERRARI, 2005).

O gráfico da Figura 2.16 representa um diagrama transformação-tempo-temperatura (TTT) para um processo de cura isotérmico, baseando-se na representação dos diferentes estados da resina durante sua vida. Estas diferentes fases são denominadas: líquida, elastomérica, vítrea não gelificada, vítrea gelificada e região de degradação térmica do material (FERRARI, 2005; PRIME, 1981).

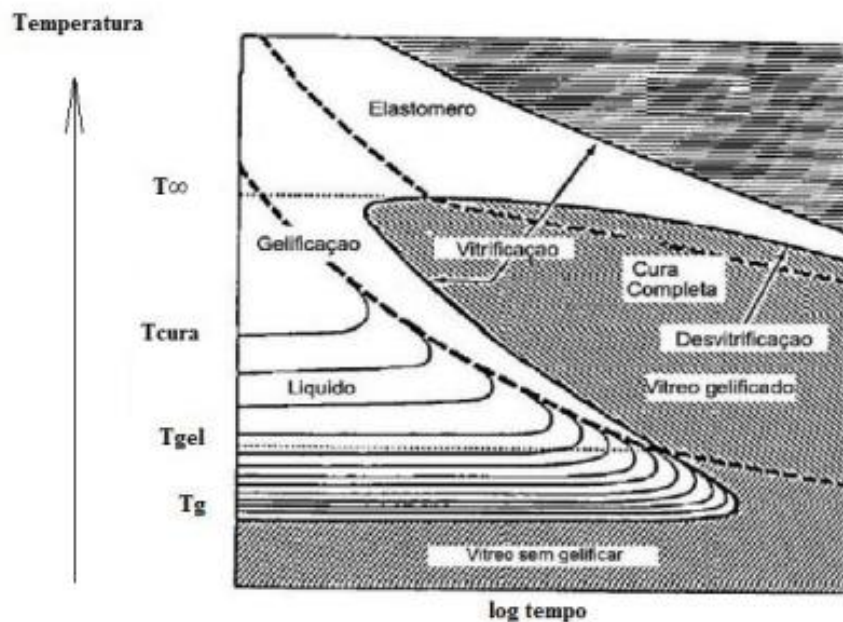
A escolha da temperatura mais adequada de cura depende das características da matriz. No entanto, traçando-se uma linha horizontal paralela ao longo do tempo, a partir da temperatura de cura desejada, é possível acompanhar as transformações das diferentes zonas num aquecimento isotérmico (FERRARI, 2005; PRIME, 1981).

No gráfico da Figura 2.16, a temperatura de transição vítrea é representada por T_o . Abaixo desta temperatura o material encontra-se em uma fase vítrea não gelificada com mobilidade reduzida das cadeias e, conseqüente, baixo número de colisões efetivas, acarretando em baixo grau reacional. Devido a estas características, temperaturas inferiores a T_o são mais adequadas para armazenamento das resinas (FERRARI, 2005; PRIME, 1981).

A temperatura de gelificação (T_{gel}) caracteriza a temperatura mínima necessária para o início do processo de cura. A cura pode ser realizada até a T_∞ , no entanto, curas completas (100%) são difíceis de serem obtidas, devido aos sítios reacionais isolados formados durante o processo. Nesta faixa de temperaturas (entre T_{gel} e T_∞), a gelificação e a vitrificação ocorrem simultaneamente e o líquido apresenta inicialmente um comportamento viscoelástico, sendo este comportamento alterado posteriormente para um comportamento borrachoso e depois para um comportamento vítreo (FERRARI, 2005; PRIME, 1981).

No intervalo compreendido entre as regiões de T_{gel} e T_o , a resina encontra-se em estado líquido, onde esta pode reagir continuamente sem gelificar. Esta região é adequada para a cura, visto que a mobilidade entre as cadeias é máxima, apresentando cerca de 1011 colisões por segundo (FERRARI, 2005; PRIME, 1981).

Figura 2.16 – Diagrama TTT.



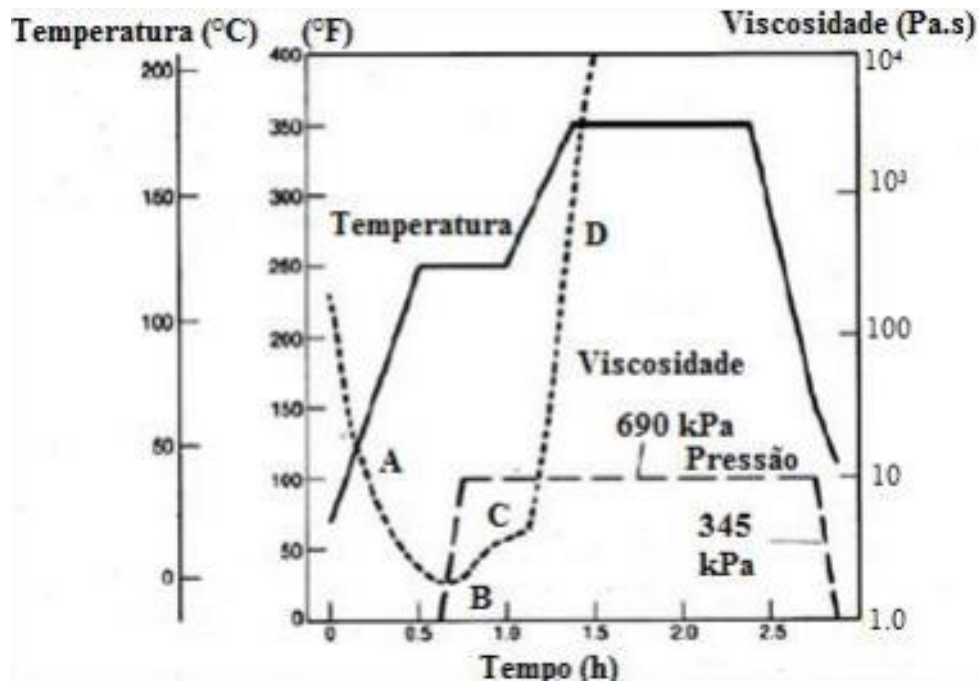
Fonte: adaptado de (FERRARI, 2005).

Temperaturas superiores às da região elastomérica representam a temperatura de degradação da resina (FERRARI, 2005; PRIME, 1981). O ciclo de cura apresentado na Figura 2.17 apresenta os patamares de temperatura, de pressão e os valores de viscosidade de um sistema típico para uma resina utilizada em um pré-impregnado (FERRARI, 2005).

O ponto A da curva de viscosidade apresenta a diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura. A partir desse ponto, a resina começa a reagir formando oligômeros e, posteriormente, durante o período da primeira isoterma, há a formação de reticulações e o consequente aumento da viscosidade (ponto B) (FERRARI, 2005).

Posteriormente, a temperatura é elevada para acelerar a reação e a curva de viscosidade apresenta uma diminuição em sua inclinação (ponto C) evidenciando a diminuição da viscosidade da reação em função da temperatura e a consequente formação de produto (FERRARI, 2005). Após este ponto, a viscosidade aumenta rapidamente até atingir o ponto de gel (ponto D) (FERRARI, 2005).

Figura 2.17 – Ciclo de cura e valores de viscosidade típicos de uma resina curada em duas etapas a 175°C (250°F).



Fonte: adaptado de (FERRARI, 2005).

A pressão deve ser aplicada na resina líquida, ou seja, quando a resina apresentar seus menores índices de viscosidade, sendo conseqüentemente, importante que a resina atinja o estado líquido antes de sofrer o processo de gelificação (FERRARI, 2005).

2.3.2 Moldagem por Compressão a Quente

O processo de moldagem por compressão a quente é uma das técnicas mais utilizadas atualmente no processamento de compósitos estruturais, devido à sua versatilidade e à possibilidade de incorporar fibras longas ou picadas no compósito polimérico. No entanto, existem vários processos que permitem aplicação de calor e pressão para curar e para obter compósitos poliméricos; dentre os mais comuns, podem ser citados a cura em autoclave, estufas e radiação UV, entre outras (BATISTA, 2015).

Em todos os casos, o aquecimento e a pressão devem ser controlados e uniformemente distribuídos sobre toda a superfície da peça para que não hajam falhas no processo de cura, e conseqüentemente, no produto final (FERRARI, 2005; MAZUR, 2010; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

Esse processo é também conhecido como a técnica que fornece compósitos, como chapas moldadas (SMC - *Sheet Molding Compound*), cuja principal utilização é a de precursora na fabricação de peças nas indústrias automotiva, aeronáutica, entre outras (REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

Os compósitos poliméricos obtidos via moldagem por compressão a quente podem ser processados a partir do empilhamento de várias camadas de pré-impregnados ou *semipregs*, dentro de um molde metálico previamente preparado, que são posteriormente submetidos à ação de calor e pressão. A espessura do material resultante é previamente calculada, levando-se em consideração o número de camadas empilhadas (NETO e PARDINI, 2006; MAZUR, 2010; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

Para a obtenção do pré-impregnado, o reforço, constituído por fibras em diferentes arranjos (com orientação definida ou não), é colocado em contato com o polímero que pode ser termorrígido ou termoplástico, que por sua vez, pode estar na forma de filmes, pós, grânulos, fundido/líquido ou em solução. Considerando os compósitos poliméricos estruturais de uso aeronáutico, o reforço é constituído, geralmente, por filamentos contínuos de fibras de carbono, na forma de cabos ou tecidos (MAZUR, 2010; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

Durante o processo de obtenção de compósitos pré-impregnados ou *semipregs* via moldagem por compressão a quente, podem ocorrer quatro mecanismos básicos, que são (MAZUR, 2010; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011):

- Percolação do polímero fundido/líquido através e ao longo das fibras;
- Escoamento do polímero fundido/líquido transversal às fibras;
- Cisalhamento intralaminar ao longo da direção das fibras;
- Deslizamento interlaminar em que as camadas podem ter diferentes orientações.

Os pré-impregnados ou os *semipregs* são, então, empilhados, posicionando um número adequado de camadas, de modo que o laminado final, ou a peça propriamente dita, tenha espessura adequada para atender as especificações de serviço. Nesta etapa, as camadas sobrepostas são submetidas a um novo ciclo de consolidação, de modo a obter o laminado ou o artefato, quando se trata de matriz termoplástica (MAZUR, 2010; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

Considerando pré-impregnados termorrígidos, o processo de cura é realizado no laminado formado pela sobreposição das camadas de lâminas impregnadas com a resina. A bolsa de vácuo e o selante são importantes para a obtenção do material final com boa qualidade. Sua principal função é homogeneizar o fluxo de resina entre as camadas do laminado e evitar a formação de bolhas, devido à saída de voláteis ou ar, garantindo uma boa compactação do laminado (MAZUR, 2010; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

De acordo com FERRARI (2005), quando a resina termorrígida é aquecida e começa a fluir, o sistema pode ser dividido em três diferentes fases (FERRARI, 2005):

- Gás – proveniente dos voláteis desprendidos ou por ar preso. Estes gases devem ser eliminados ou absorvidos pela fase líquida para evitar a formação de vazios (FERRARI, 2005);

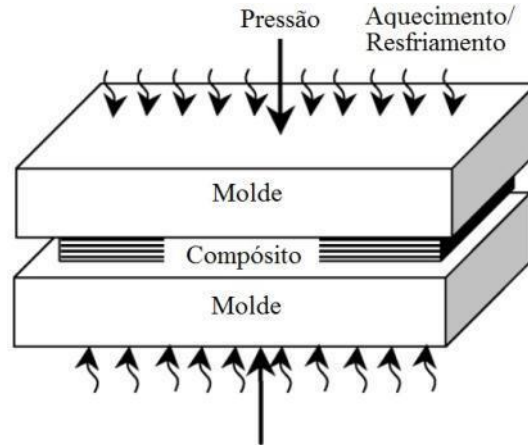
- Líquido – composto pela própria resina que deve apresentar distribuição uniforme, mantendo ou produzindo o teor de resina desejado e favorecendo a molhabilidade* (*tradução livre do termo em inglês *wettability*, uma vez que o termo em português que melhor se adequa seria molhamento) (CÂNDIDO, 2001; BOTELHO, SCHERBAKOFF, REZENDE, 2001; FERRARI, 2005).

- Sólido – composto pelo reforço. Esta fase tem por finalidade manter a orientação desejada influenciando no fluxo de gás da resina (FERRARI, 2005).

No entanto, deve-se levar em conta que a polimerização completa, ou a cura de uma resina, é um processo bastante complexo, o qual envolve a mudança das propriedades químicas e físicas de uma determinada formulação de resina/endurecedor e que o processo pode sofrer influência de vários fatores, tais como: o tipo da resina usada; tempo de cura; temperatura de cura; pressão aplicada; processo; design e tipo de reforço (FERRARI, 2005; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

Uma ilustração do processo de moldagem por compressão a quente utilizado neste trabalho pode ser observada na Figura 2.18.

Figura 2.18 – Ilustração do processo de moldagem por compressão a quente.



Fonte: Adaptada de (SONMEZ e EYOL, 2002).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

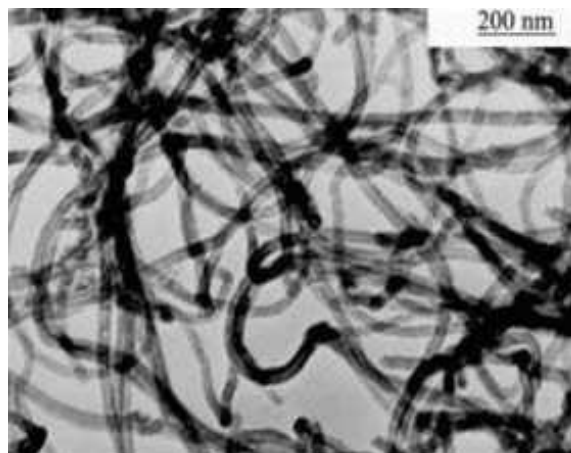
Este capítulo objetiva apresentar, de forma sistemática, o desenvolvimento experimental desta tese de doutorado, como esquematizado na Figura 1.1 já apresentada no início do trabalho.

3.1 MATERIAIS

Todos os reagentes utilizados neste estudo foram de grau analítico e foram utilizados sem tratamento prévio. As soluções aquosas foram preparadas com água destilada. Os reagentes utilizados na síntese e na caracterização das amostras de resinas furfurílica foram: álcool furfurílico G.C., da Fluka; ácido sulfúrico P.A.; formaldeído P.A.; ácido clorídrico P.A.; metanol anidro; Karl Fischer sem piridina (5 mg H₂O/mL), todos da empresa Vetec; ácido p-toluenossulfônico (APTS) P.A. da empresa Cromoline; hidróxido de sódio P.A. da empresa Nuclear e metanol UV/HPLC da empresa JTBaker.

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), utilizados neste trabalho, foram fornecidos pela empresa SR Grupo, já funcionalizados com o grupo funcional -COOH, e possuem uma pureza superior a 95 %, com diâmetro externo de 50 nm e interno entre 5-15 nm, comprimento de 10-20 µm (demais informações encontram-se disponíveis no Anexo A (FICHA, 2014)) e uma imagem representativa dos MWCNT por MET é apresentada na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Imagem do CNT com o uso da MET (Microscopia eletrônica de transmissão).



Fonte: FICHA, 2014 (ANEXO A).

As fibras de carbono foram fornecidas na forma de tecido tipo *plain weave* pela empresa americana *Hexcel Composites*. Estas apresentam 3000 monofilamentos por cabo e diâmetros médios de 8 μm , possivelmente recobertos com um fino filme de resina epóxi (*sizing*), e gramatura de 129 g/m^2 .

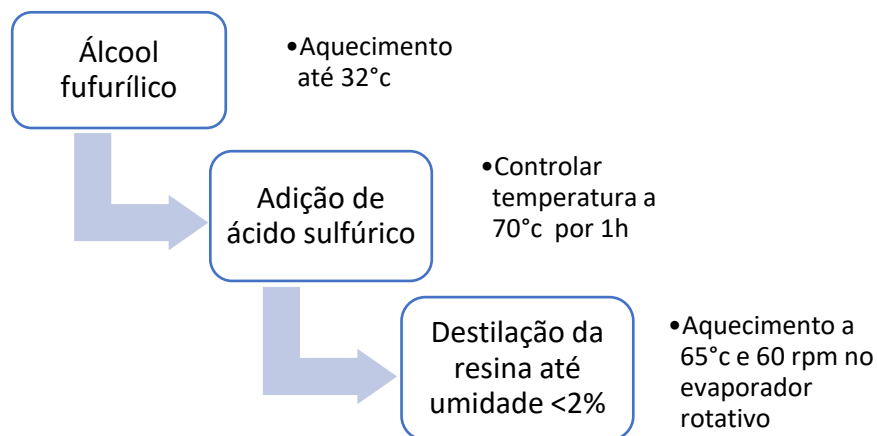
O desmoldante utilizado foi o Polidesmo 55 da Silaex® Química Ltda, sendo este um desmoldante concentrado líquido à base de resinas especiais de silicone, que possui resistência térmica até 400 °C para solventes aromáticos, alifáticos e álcool isopropílico.

3.2 METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA RESINA FURFURÍLICA

3.2.1 Síntese da resina furfurílica

A reação de polimerização do álcool furfurílico para a síntese da resina furfurílica foi baseada na literatura (OISHI, 2013; PRINCIPE, 2000). Em um balão de 3 bocas, aqueceu-se 600 mL de álcool furfurílico até 32 °C sob agitação magnética. Ao atingir esta temperatura, o aquecimento foi desligado e adicionou-se 85 mL de ácido sulfúrico diluído. Devido à reação ser exotérmica, a temperatura aumentou sem a necessidade de aquecimento extra, e então a reação foi controlada para não ultrapassar a temperatura de 70 °C por meio do resfriamento do banho. Após aproximadamente 1 h, a reação foi encerrada e a resina foi destilada em um evaporador rotativo a 65 °C até que a umidade ficasse abaixo de 2 %, o polímero foi avaliado como obtido (forma ácida) por viscosimetria, teor de umidade e FT-IR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier). Um fluxograma simplificado do procedimento de síntese da resina furfurílica encontra-se apresentado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Fluxograma do procedimento da síntese da resina furfurólica.

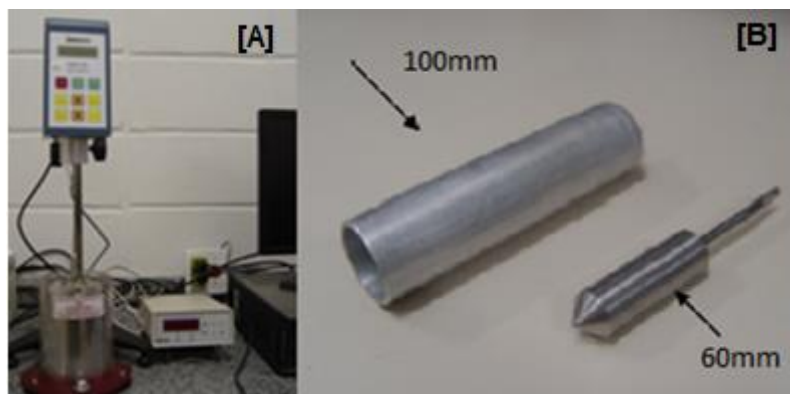


Fonte: Elaborada pela autora.

3.2.2 Viscosimetria

A determinação da viscosidade dinâmica das amostras avaliadas neste estudo foi realizada à temperatura ambiente, utilizando-se um viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro (Figura 3.3 A), adaptado com o fuso SC4-27 e com o tubo (*chamber*) de alumínio (Figura 3.3 B), acoplado a um sistema de aquecimento com temperatura programável até 300°C. Este equipamento encontra-se disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá. O volume de resina utilizado foi de, aproximadamente, 10 mL. A velocidade de rotação do fuso foi variada de 10 a 90 rpm, objetivando-se avaliar os parâmetros mais adequados para a obtenção da viscosidade dinâmica da resina em temperatura ambiente.

Figura 3.3 – Viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro utilizado (A) e Fuso SC4-27 e tubo (*chamber*) (B).



Fonte: Elaborada pela autora.

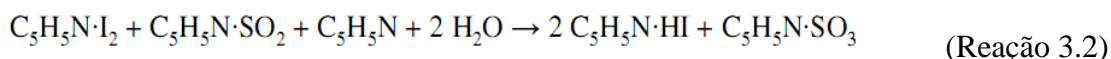
3.2.3 Teor de umidade

A reação de Karl Fischer se baseia na oxidação do dióxido de enxofre por iodo na presença de água (Reação 3.1). Trata-se da mesma reação utilizada para titular dióxido de enxofre com iodo, porém para o presente caso, o determinante do ponto final não é o SO₂ e sim a água (SKOOG et al, 2006).

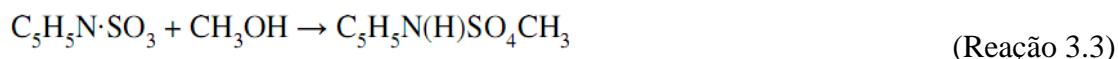


Esta reação vem sendo utilizada para a determinação de água, sendo sensível na presença do dióxido de enxofre em excesso, quando ácidos produzidos são neutralizados por uma base (SKOOG et al, 2006).

A reação é geralmente realizada em metanol (meio anidro) e para que a reação se complete é necessário deslocar o equilíbrio para direita, neutralizando o ácido formado (Reação 3.2) (SKOOG et al, 2006).



O excesso de metanol favorece a formação do radical sulfato de metil alcalino, como observado a partir da Reação 3.3 (SKOOG et al, 2006):



A insuficiência de metanol no meio reacional pode levar à reação paralela abaixo (Reação 3.4), gerando um consumo de água e, conseqüentemente, introduzindo erros na análise (SKOOG et al, 2006).



Desta forma, a avaliação do teor de umidade das resinas aqui estudadas foi determinada a partir da utilização de um titulador Karl Fischer Titrimo plus 870 da Metrohm Pensalab (Figura 3.4), disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá. Para este procedimento foram utilizados um reagente Karl Fischer sem piridina (5mg H₂O/mL) e álcool metílico anidro.

Figura 3.4 – Titulador Karl Fischer Titrino plus 870 da Metrohm Pensalab.



Fonte: Elaborada pela autora.

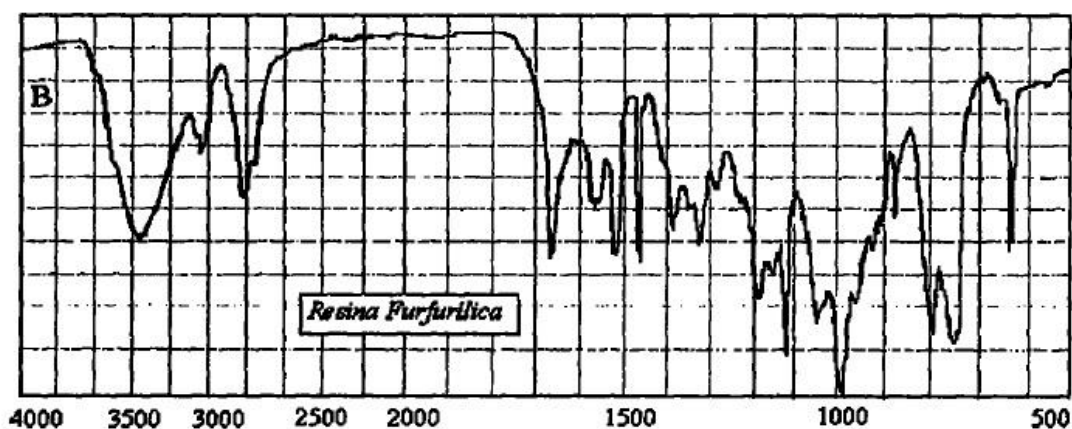
3.2.4 FT-IR

A espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) consiste em uma técnica amplamente utilizada na identificação de compostos orgânicos. Esta se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, às quais correspondem a níveis de energia da molécula (denominado, nesse caso, de níveis vibracionais). A radiação infravermelha provoca vibração de átomos ou grupos de átomos em um determinado composto e estas vibrações podem ter amplitudes e velocidades diferentes (SILVERSTEIN et al., 1994; LOPES; FASCIO, 2004).

O espectro obtido no infravermelho fornece um agregado muito rico de bandas de absorção. Embora o espectro seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. A análise das bandas características de determinados grupos funcionais permite a obtenção de informações estruturais úteis para a identificação da estrutura da molécula (SILVERSTEIN et al., 1994; LOPES; FASCIO, 2004).

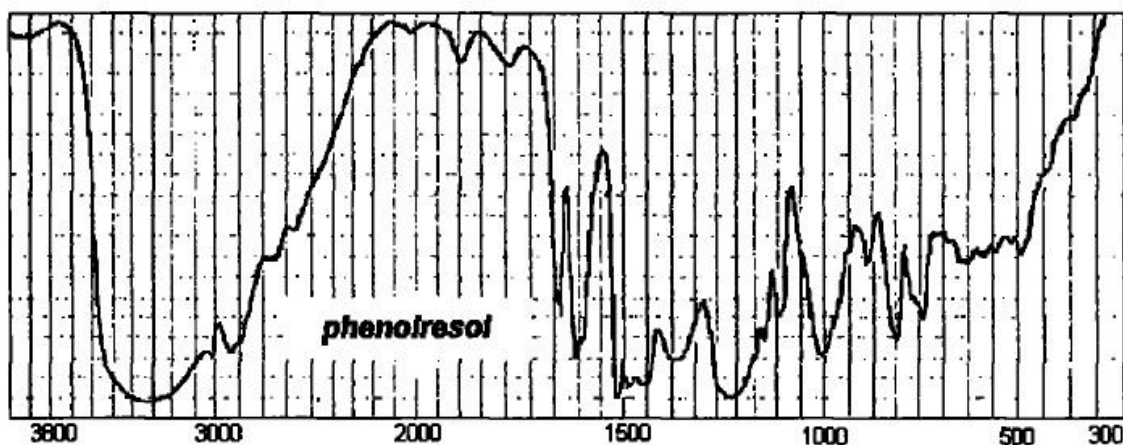
Para este trabalho, as análises de FT-IR foram realizadas em um espectrômetro da marca PerkinElmer, modelo Spectrum 100, pelo uso da técnica de refletância total atenuada universal (UATR). O equipamento utilizado encontra-se disponível no Departamento de Física e Química da UNESP/Guaratinguetá, as amostras são colocadas em cima do cristal sem necessidade de nenhum preparo prévio. Nas Figuras 3.5 e 3.6 podem-se observar os espectros de FT-IR para as resinas furfurílica e fenólica-resol, respectivamente, encontrados na literatura (BOTELHO et al., 2011).

Figura 3.5 – Espectros de FT-IR para resina furfurílica encontrada na literatura.



Fonte: BOTELHO et al., 2011.

Figura 3.6 – Espectro de FT-IR para resina fenólica-resol encontrada na literatura.



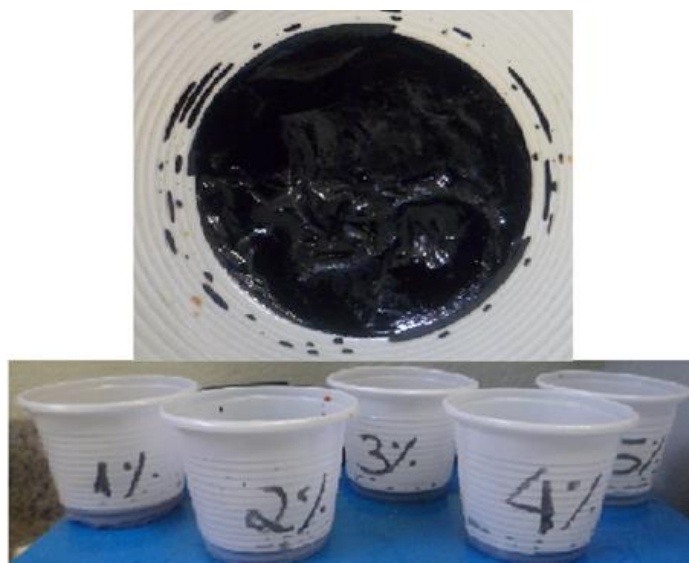
Fonte: BOTELHO et al., 2011.

3.2.5 Teste de Catalisador

Antes de se obter os corpos de prova curados foi necessário realizar um teste de catalisador. Para a cura da resina furfurílica utilizou-se uma solução aquosa de ácido p-toluenossulfônico (APTS), 60 % m/v. O teste foi realizado em recipientes descartáveis adicionando-se de 1 a 5 % em massa de catalisador em uma pequena quantidade de resina (aproximadamente 5 g).

Esse teste consiste em inspecionar o aspecto da resina 24 h após a adição do catalisador, onde a quantidade de catalisador mais adequada para a cura é encontrada quando a resina furfurílica apresenta o aspecto levemente borrachoso após esse tempo de polimerização (CONEJO, 2015). Utilizando-se deste procedimento, para a resina furfurílica estudada neste trabalho, o percentual de catalisador escolhido foi de 2 % em massa. A Figura 3.7 apresenta o teste realizado do catalisador.

Figura 3.7 – Teste realizado do Catalisador.



Fonte: Elaborada pela autora.

Esta avaliação é necessária a fim de controlar a velocidade da reação de cura que, dependendo da quantidade de catalisador, pode tornar-se muito exotérmica levando à obtenção de um material polimérico com elevadas tensões internas e/ou poroso (OISHI, 2009).

3.2.6 Termogravimetria (TGA)

Análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se um equipamento TG/DTA modelo 6200 da marca *SII Nanotechnology*. A análise foi realizada da temperatura ambiente até 1000 °C, na taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio de 100 mL/min, com massa de amostra de 8 mg em porta-amostra de platina e material de referência, a alumina.

3.3 DISPERSÃO DOS CNT NA RF

A dispersão dos CNT (1,3 e 2,5 % em relação à massa da RF) foi realizada inicialmente em acetona (15 mL) e depois adicionados na resina furfurílica (150 g) com o auxílio de uma ponteira ultrassônica da *Sonics & Materials*, modelo VC 750, utilizando 25 % de sua amplitude máxima de operação (750 W, 20 kHz), durante um intervalo de tempo de 2 minutos. Utilizando-se desta metodologia, foram produzidas dispersões nas seguintes concentrações em massa de CNT: 0,0; 1,3 e 2,5 % em relação a massa da matriz (resina furfurílica), para cada compósito com 15 camadas produzido para este trabalho. Essa quantidade de nanotubos foi baseada no estudo realizado por LEE (2012) que produziu compósitos interlaminares poliméricos com CNT para aplicação estrutural.

3.4 OBTENÇÃO DO CICLO DE CURA

Para este trabalho, a avaliação do ciclo de cura a ser utilizado foi baseada no conhecimento prévio das características térmicas (DSC e TGA) e viscosimétricas da resina furfurílica com CNT.

3.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

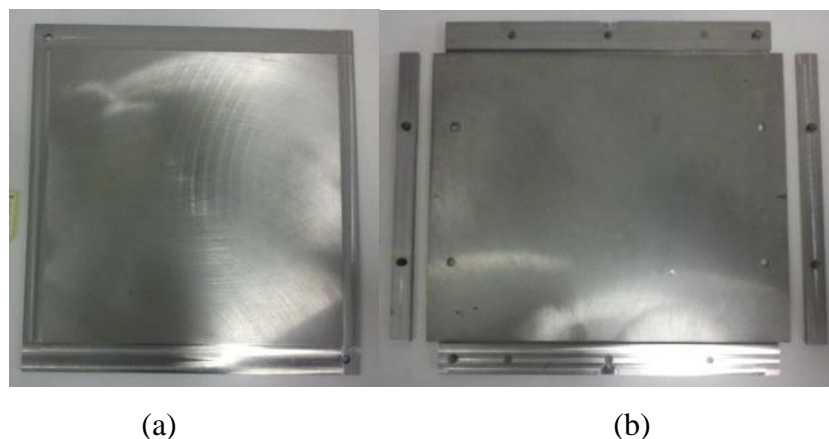
Análises por DSC foram realizadas para a obtenção das temperaturas e entalpias de cura utilizando um equipamento da *TA Instruments*, modelo DSC Q20. Essa técnica foi empregada com o objetivo de identificar os melhores parâmetros de processamento.

Durante as análises, foi utilizada uma massa não maior que 3 mg de amostra, em porta-amostra hermético de alumínio, em atmosfera inerte com fluxo de nitrogênio de 40 mL/min. A razão de aquecimento utilizada foi de 10°C/min, de 25 a 300°C.

3.5 PROCESSAMENTO DO MATERIAL COMPÓSITO

Compósitos de resina furfurílica reforçados com fibras de carbono e com CNT (RF/FC e RF/FC/1,3 e 2,5% CNT) foram produzidos via moldagem por compressão a quente. Para processar laminados com dimensões de 300 mm x 300 mm x 3 mm, que atendessem aos requisitos de temperatura, pressão e condução de calor exigidos no processamento, um molde de aço inox foi utilizado para este trabalho. A fotografia do molde é apresentada na Figura 3.8.

Figura 3.8 – Fotografia do molde utilizado neste trabalho: (a) tampa; (b) base e tiras laterais.

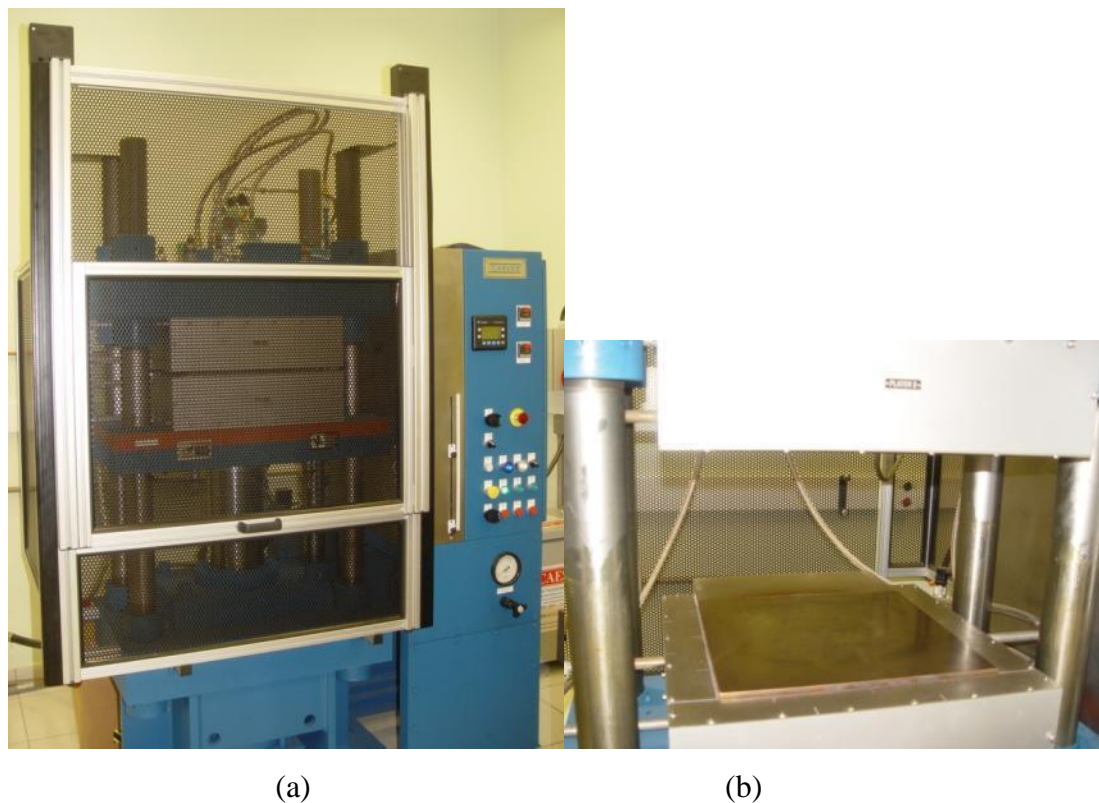


Fonte: BATISTA, 2015.

Os laminados foram preparados a partir do empilhamento alternado de 15 camadas de tecidos de fibra de carbono e 14 camadas de resina furfurílica sem e com CNT (já disperso na resina, que foram espalhadas manualmente pela fibra de carbono) no interior do molde, previamente preparado com desmoldante, de modo a se obter um laminado com 60 % de reforço contínuo em volume. Não se variou a orientação dos tecidos (estilo *plain weave*) no empilhamento. Para a realização deste trabalho, optou-se pela utilização de um desmoldante líquido, composto por resina de silicone, denominado de Polidesmo 55. A consolidação do material foi realizada em uma prensa

com aquecimento e resfriamento controlados, da marca Carver, série Monarch, modelo CMV100H-15-X, do DMT/UNESP, apresentada na Figura 3.9.

Figura 3.9 – Prensa de moldagem por compressão a quente com resfriamento controlado: (a) Vista geral e (b) Placas abertas.



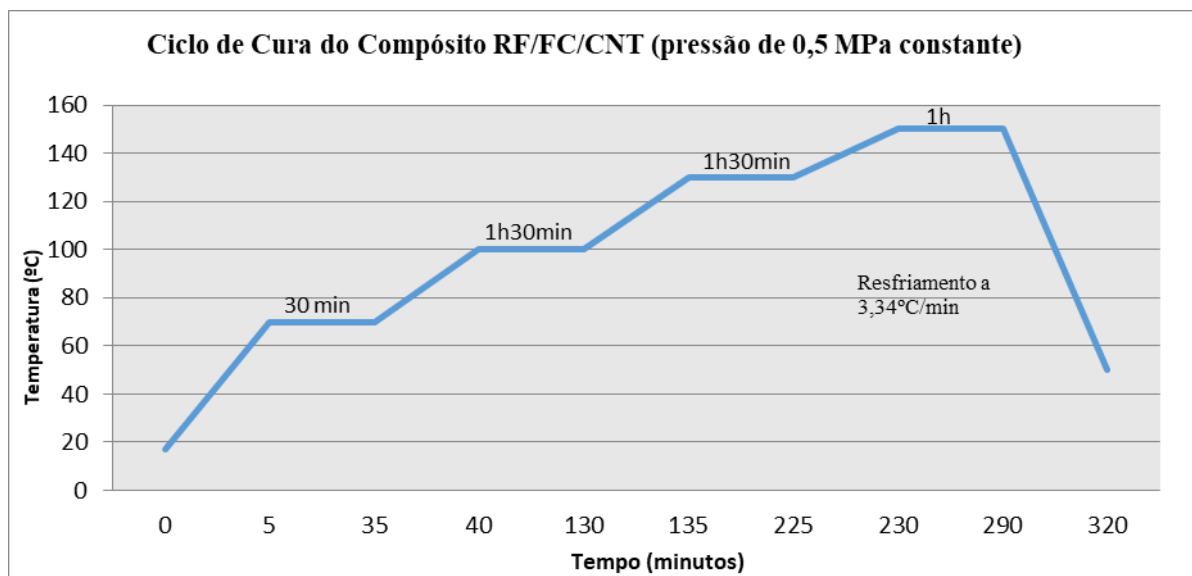
Fonte: BATISTA, 2015.

Os laminados foram preparados por laminação manual, onde camadas de tecidos de fibras de carbono foram alternadas com camadas da resina pura ou enriquecidas por nanotubos de carbono. As variáveis mais adequadas de pressão, taxa de aquecimento, patamares de aquecimento e taxa de resfriamento foram avaliadas ao longo deste projeto de pesquisa, com base em estudos de moldagem por compressão a quente realizados em matrizes termoplásticas e termorrígidas.

Com este propósito, amostras com dimensões de 70 x 70 mm foram processadas variando-se os parâmetros de pressão (inicialmente 1,5 MPa que vazou toda a resina, até chegar em 0,5 MPa que foi satisfatório para compressão do laminado), e temperatura (no qual foram mantidos patamares como os utilizados na estufa a vácuo, o que minimiza a quantidade de vazios e poros). A partir desse estudo foi obtido o ciclo de prensagem apresentado na Figura 3.10, onde o resfriamento se dá da maneira mais

rápida possível para o equipamento (passando água na tubulação e resfriando o compósito para que a temperatura limite não degrade o material).

Figura 3.10 – Ciclo de cura utilizado para a obtenção do compósito.



Fonte: Elaborada pela autora.

3.6 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO COMPÓSITO PROCESSADO

3.6.1 Digestão Ácida

O volume de fibras contínuas dos compósitos multifuncionais processados com resina furfurílica/CNT/fibras de carbono foi determinado via digestão ácida da matriz polimérica em um meio líquido previamente selecionado, de modo que o ataque consuma a matriz polimérica restando apenas os reforços, FC + CNT. A digestão química da matriz é um método padronizado pela norma ASTM D 3171, que permite determinar o conteúdo de reforço de um laminado. Este procedimento consiste em um método simples para degradar a resina em um sistema de digestão a quente sem atacar fortemente as fibras. Neste trabalho, o ácido sulfúrico concentrado foi utilizado como reagente para o processo de digestão dos laminados, especificado pelo Procedimento B da norma anteriormente citada.

Para este ensaio, utilizou-se 5 corpos de prova 10 mm x 10 mm x 3 mm, que foram pesados em balança analítica e imersos individualmente em tubos de 250 mL com ácido sulfúrico concentrado (20 a 25 mL). Após esta primeira etapa, cada tubo foi aquecido

até o ácido fumegar. Este processo ocorreu entre duas a três horas controlando-se a temperatura da solução.

Quando a solução se tornou escura (devido à degradação da matriz polimérica), adicionou-se a solução de água oxigenada 50% (60 mL), de forma cuidadosa por cerca de 5 min, a fim de clarear a solução e garantir completa oxidação da matriz polimérica do compósito. Após isso, as fibras de carbono soltas, resultantes da digestão ácida foram filtradas, lavadas com água destilada e secadas em estufa a 100°C, durante uma hora, para que depois fossem pesadas. Mediante os resultados obtidos foi determinado o conteúdo volumétrico das fibras de carbono.

3.6.2 Ultrassom

A inspeção da qualidade do laminado produzido foi realizada com o auxílio do microscópio de inspeção acústica – método C-scan utilizando um equipamento da empresa MATEC, modelo PSS-600 disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da Unesp, Campus Guaratinguetá. A análise foi realizada por imersão em água onde foram verificadas as possíveis descontinuidades no compósito, acúmulo de resina, existência de falhas, delaminações ou poros, dentre outras.

Os laminados processados foram analisados utilizando-se a técnica de pulso-eco com uma velocidade de varredura de 150 mm/s e frequência de 2,25 MHz.

A atenuação total (A_T) que o ultrassom mede para cada laminado avaliado foi obtida pela Equação 3.5 (BATISTA, 2015):

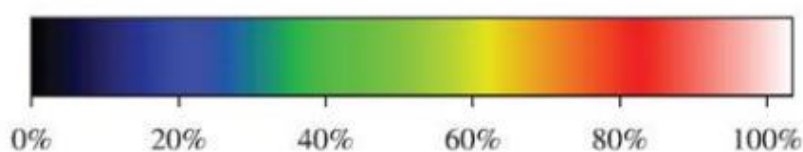
$$-20 \log\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = A_f + A_b + A_t = A_T \quad (3.5)$$

Sendo: V_1 sinal emitido e V_2 sinal recebido, ambos medidos em volts (V); A_f é a atenuação na superfície frontal da amostra, A_b é a atenuação na superfície posterior, A_t é a atenuação por transmissão através da espessura e A_T é a atenuação total da amostra. Todas as atenuações são medidas em dB.

Assim, os sinais de atenuação obtidos durante a inspeção são convertidos em imagem, no qual a atenuação do sinal vai de 0 % (preto) até 100% (branco), ou seja, a escala varia de um compósito de má qualidade (cor preta) até um de boa qualidade (cor branca).

Para a realização do ensaio de ultrassom, utilizou-se uma placa do compósito laminado com as dimensões de 300mm x 300mm x 3mm. A Figura 3.11 representa a escala de cores do sinal de atenuação utilizada para analisar os mapas C-Scan, no qual em 100% todo sinal é emitido (eco), representando que a região não possui vazios (alta densidade). Em 0%, significa alta atenuação (baixa densidade), proporcional à impedância acústica.

Figura 3.11 – Escala de cores utilizada nos mapas C-Scan.



Fonte: Elaborada pela Autora

3.6.3 Microscopia

Com o intuito de se avaliar a qualidade da interface entre as camadas de fibra de carbono dos compósitos multifuncionais foram utilizadas análises por microscopias óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV). Estas foram realizadas no LAIMat (Laboratório de Imagens de Materiais) do DMT.

Os laminados com e sem CNT foram caracterizados pelo uso da microscopia eletrônica de varredura, utilizando um equipamento Zeiss modelo EVO LS15 (Figura 3.12 A). As condições utilizadas foram: 2 kV, abertura de 30 μm , ampliação de 10000x, usando detector de elétrons secundários e as amostras metalizadas em equipamento Quorum Technologies Q150R/ES, usando ânodo de Au.

Também foi utilizado um microscópio óptico motorizado da marca Zeiss AXIO Imager Z2m (Figura 3.12 B), realizando a técnica de reconstrução por extensão de foco, em campo claro, utilizando uma objetiva LD EC Epiplan-Neofluar 50x/0.55HD DIC M27, disponível no Laboratório de Imagens da FEG/UNESP.

Para analisar a posição, alinhamento e topografia das camadas foi realizada a análise 3D com o uso do LEICA DCM 3D, com objetiva de 5x confocal e led azul para 405nm, também disponível no LAIMat.

Figura 3.12 – Equipamentos de microscopia: MEV (A) e MO (B).



Fonte: Elaborada pela Autora

3.7 ANÁLISES TÉRMICAS

3.7.1 TMA

Os compósitos processados neste estudo foram analisados em um TMA/SS 6100 (*Thermo Mechanical Analysis*), marca *SII - Nanotechnology Inc. – Seiko*, modelo EXSTAR6000, *SW Muse Standard Analysis Versão 6.2U*, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT) da UNESP, Campus de Guaratinguetá (Figura 3.13). Este equipamento foi calibrado em altura, temperatura e força, de acordo com as especificações do fornecedor, e checado periodicamente com padrões. O objetivo deste teste foi a obtenção das temperaturas de transição vítrea, e do coeficiente de expansão térmica linear.

As análises foram realizadas segundo a norma ASTM E831, para conhecer o comportamento do coeficiente de expansão térmica linear dos compósitos RF/FC com e sem CNT. As amostras (3 de cada quantidade com e sem CNT) foram cortadas em fresas e lixadas para a obtenção de dimensões repetitivas de 8,0 mm x 8,0 mm x 3,0 mm (comprimento x largura x espessura) e deixadas expostas a um ambiente com temperatura, umidade e luz controladas, por um período não inferior a 24h. A norma sugere que a mesma amostra seja aquecida duas vezes, ou seja, seja aquecida, resfriada e aquecida novamente para eliminar tensões térmicas que possam interferir na determinação do coeficiente de expansão térmica linear (α).

Os corpos de prova foram analisados em triplicata, utilizando-se o modo de expansão sob as seguintes condições: modo de medida: expansão; medidas dinâmicas na faixa de 25 a 300 °C; taxa de aquecimento de 3 °C/min; força de 100 mN; atmosfera de N₂ (100 mL/min).

Figura 3.13 – Equipamento de TMA da *SII Nanotechnology* e o porta-amostra.



Fonte: Elaborada pela autora.

3.7.2 DMA

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas utilizando-se três amostras (de cada tipo) de dimensões aproximadas de 50 mm x 10 mm x 3 mm. Para esta análise utilizou-se um analisador dinâmico-mecânico, da *SII Nanotechnology Exstar 6000*, série DMS 6100, disponível no DMT/UNESP.

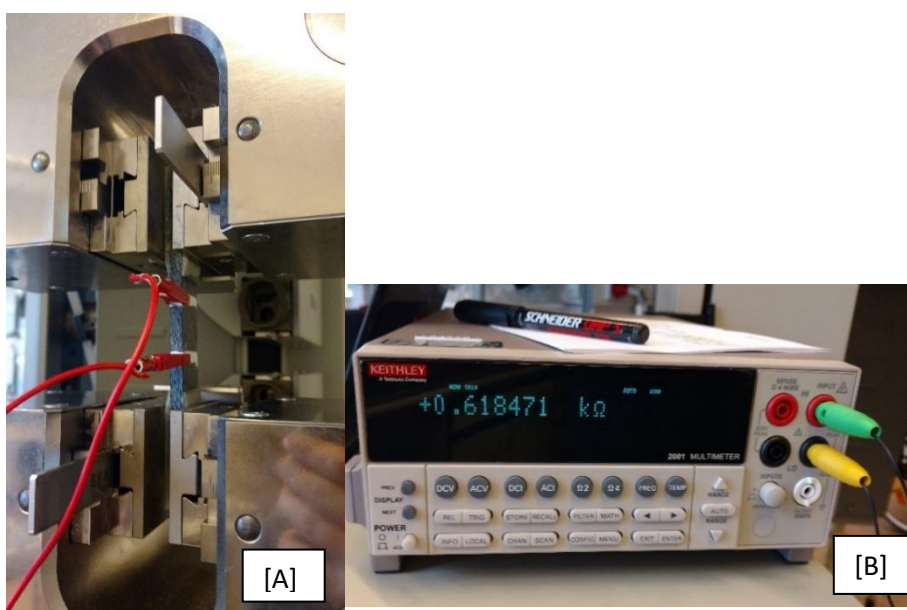
O analisador operou em modo de varredura por flexão (*dual cantilever*), atmosfera de nitrogênio (100 mL/min), amplitude de oscilação de 10 µm, frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 3 °C/min e faixa de temperaturas de 30 até 180 °C. A partir dessas análises, foram avaliadas as mudanças viscoelásticas das amostras processadas.

3.8 ENSAIOS ELÉTRICOS

Durante o desenvolvimento desta tese, foram realizadas medidas elétricas de condutividade volumétrica com o intuito de avaliar o ganho desta propriedade promovido pela introdução dos nanotubos de carbono. Com este objetivo, medidas elétricas foram realizadas de acordo com a norma ASTM D-257, com faixa de medida entre 10^1 e 10^{14} Ω/cm . A superfície foi polida e limpa com isopropanol, visando melhorar a qualidade entre o contato da amostra e do eletrodo.

Uma vez que a fibra de carbono se caracteriza como sendo naturalmente um bom condutor, e desta forma poderia influenciar na avaliação de ganhos de condutividade proporcionado pela introdução de nanotubos de carbono na matriz polimérica, foram preparadas novas amostras com fibra de vidro (FV) em substituição a fibra de carbono. A avaliação desse material, desde a nova síntese da resina furfurílica até o compósito final, foi realizada na Alemanha durante o estágio no IPF (*Leibniz Institute of Polymer Research Dresden*). Portanto, a avaliação foi realizada em compósitos RF/FV/1,3%CNT e RF/FV/2,5%CNT. Na Figura 3.14 pode-se observar uma amostra conectada a uma máquina universal de ensaios mecânicos Zwick / Roell (Figura 3.14[A]) onde ao mesmo tempo se realizou as medições elétricas com o auxílio de garras ligadas a um multímetro da marca Keithley modelo 2001 (Figura 3.14[B]) e um ensaio de tração para avaliar esse compósito.

Figura 3.14 – Máquina universal de ensaios mecânicos [A] e o multímetro [B].



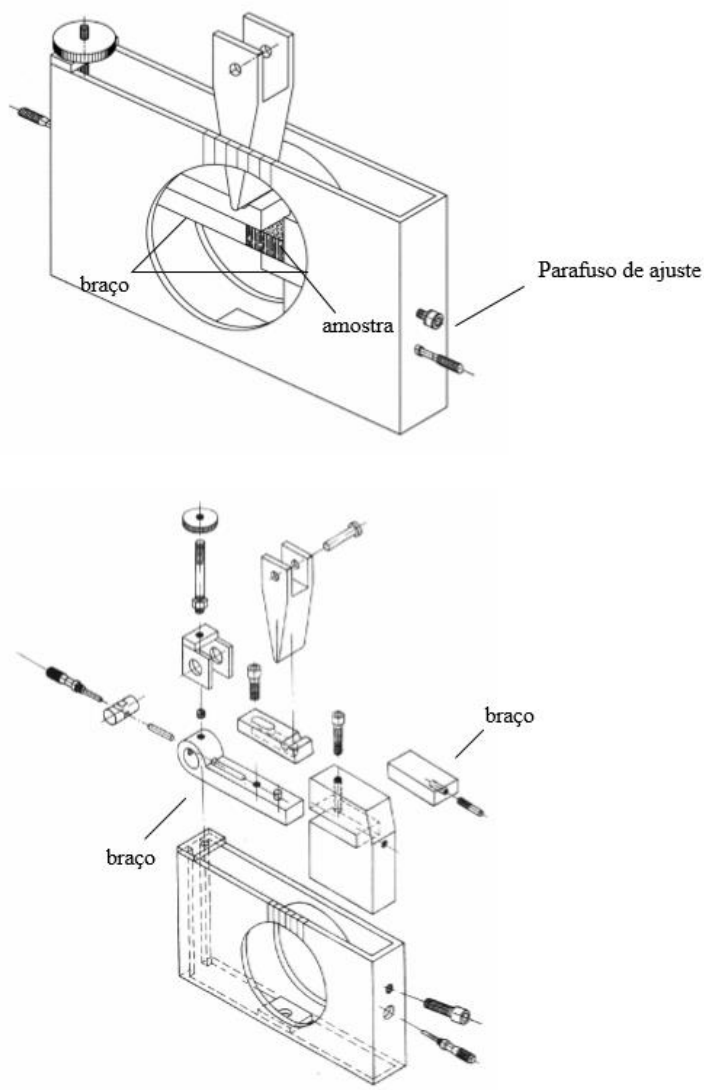
Fonte: Elaborada pela autora.

3.9 ENSAIOS MECÂNICOS

3.9.1 Ensaios de Cisalhamento Interlaminar

Ensaios de cisalhamento interlaminar foram realizados na Alemanha, utilizando o ensaio de “*shear compression test*”. Como principal vantagem para a utilização deste ensaio destaca-se que uma vez que os esforços são submetidos diretamente na interface entre duas lâminas, ocorre um cisalhamento puro, desta forma, o cisalhamento não é “mascarado” (SCHNEIDER; LAUKE; BECKERT, 2001). Para a realização deste ensaio foi utilizado o dispositivo apresentado na Figura 3.15.

Figura 3.15 – Equipamento de Cisalhamento por Compressão (CST).



Fonte: (BOTELHO, 2002).

O cisalhamento interlaminar aparente é calculado de acordo com as Equações 3.6 e 3.7:

$$\sigma_{app} = P_{eff} / (l \times b) \quad (3.6)$$

$$P_{eff} = P_{tot} \times z / (R_d + d_i) \quad (3.7)$$

Onde:

σ_{app} - Cisalhamento interlaminar aparente [MPa];

P_{eff} - Carga efetiva [kgf];

l - Comprimento efetivo [mm];

b - Espessura da amostra [mm];

P_{tot} - Força aplicada [kgf];

z - Distância horizontal do pivô do braço móvel [mm];

R_d - Raio do braço móvel [°]; e

d_i - Metade da largura da amostra que está submetida ao esforço de compressão [mm] (definindo a região onde a fratura irá se propagar). (BOTELHO, REZENDE, 2002).

Adicionalmente, foram realizados ensaios de cisalhamento interlaminar ILSS. O método utilizado para a realização do ensaio ILSS consiste em solicitar um corpo de prova a um esforço de flexão em três pontos.

Nesta tese, os ensaios de cisalhamento interlaminar foram realizados de forma a atender aos requisitos da norma ASTM D 2344. Assim, corpos de prova foram cortados de modo que as fibras fossem posicionadas em direções a 0° em relação ao comprimento do corte e, posteriormente, lixados para atingirem as dimensões específicas, de forma a minimizar os efeitos dos esforços de flexão, em ambos ensaios foram utilizados 8 cpd's de cada tipo.

Estes ensaios foram realizados no Brasil em uma máquina universal de ensaios mecânicos da Shimadzu, modelo AG-X, disponível no Laboratório de Ensaios Mecânicos do DMT da FEG/UNESP, com uma célula de carga de 10 kN. Ensaios adicionais para avaliar o sucesso dos anteriores foram realizados na Alemanha em uma máquina universal de ensaios mecânicos da Zwick / Roell, disponível no IPF em Dresden, com uma célula de carga de 10kN. A velocidade de ensaio em ambos os casos foi de 1 mm/min.

A resistência ao cisalhamento (F^{sbs}) durante o ensaio de ILSS pode ser determinado de acordo com a Equação 3.8, conforme requisitos da norma ASTM D 2344.

$$F^{sbs} = 0,75 \times \frac{P_m}{b \times h}, \quad (3.8)$$

Onde, P_m representa a carga máxima observada durante o ensaio e, b e h representam a largura e a espessura do corpo de prova, respectivamente.

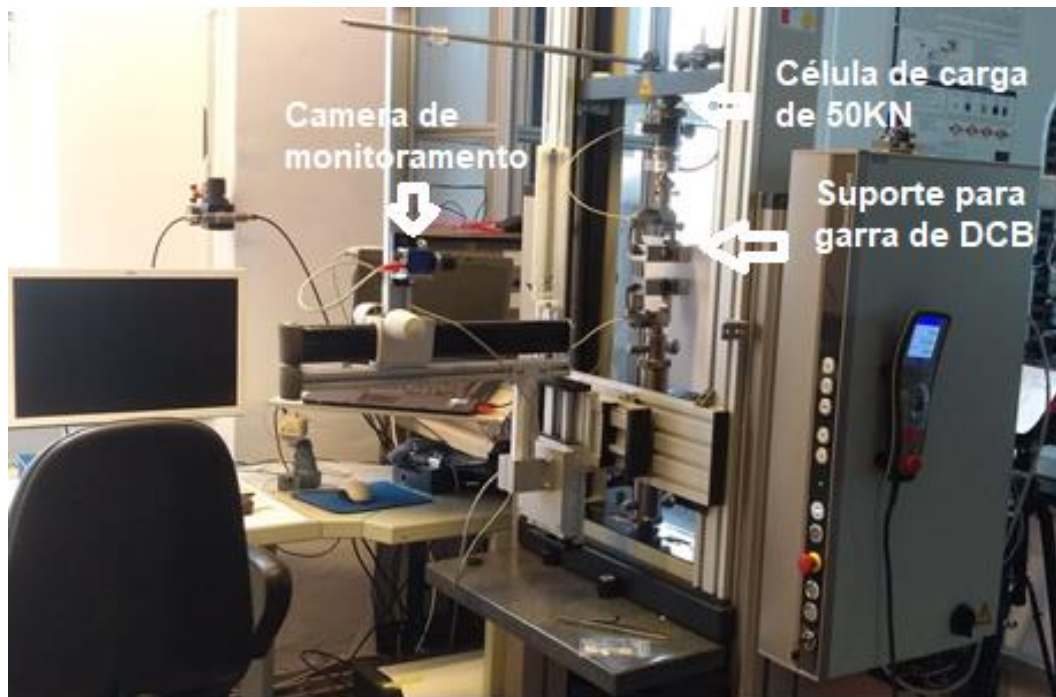
3.9.2. Ensaios de Mecânica da Fratura

Com o intuito de avaliar eventuais ganhos de tenacidade à fratura, assim como entender os mecanismos envolvendo a propagação de falhas interlaminares com a adição de nanotubos de carbono em compósitos de resina furfurílica/fibras de carbono, neste trabalho ensaios envolvendo DCB (*Double Cantilever Beam test*) e ENF (*End Notched Flexure test*) foram utilizados.

3.9.2.1. DCB

O ensaio de DCB foi realizado na Alemanha, no IPF, de acordo com a norma ASTM 5528, onde o material deve apresentar uma pré-trinca, tendo uma de suas extremidades conectadas às garras do equipamento de ensaio universal como representado na Figura 3.16. Durante os esforços por tração, os carregamentos gerados são monitorados por intermédio de um extensômetro e de uma câmera, durante todo o ensaio. Para este ensaio foram preparados 6 cdp's de cada material, com e sem CNT.

Figura 3.16 – Equipamento de ensaio universal usado para o ensaio de DCB.

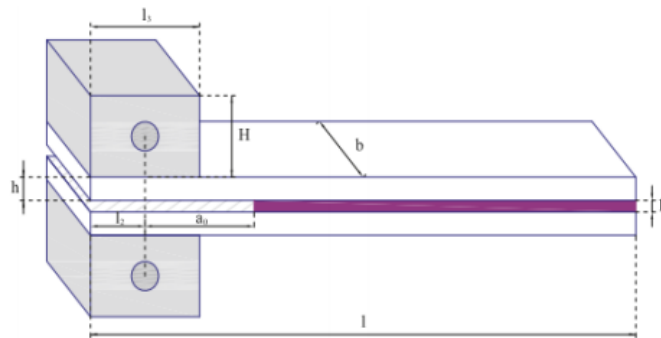


Fonte: Elaborada pela autora.

A delaminação interlaminar é um modo de falha recorrente e extremamente danoso para materiais compósitos, o que reforça a necessidade de uma análise desse tipo (ATKINSON; KIELY, 1998; ALIF; CARLSSON; BOOGH, 1998).

Visando avaliar se realmente a fratura imposta durante o ensaio ocorre de forma interlaminar, após o ensaio DCB foi realizada uma análise morfológica da fratura do laminado, associada a uma análise criteriosa do gráfico de carga por deslocamento obtido no ensaio. Esse método foi realizado à temperatura ambiente em conformidade com a norma ASTM D5528, a qual especifica as dimensões como relatadas a seguir: $a_0 = 50$ mm, $h = 2$ mm, $l = 125$ mm, $b = 25$ mm. A Figura 3.17 esquematiza um corpo de prova DCB com os blocos já fixados na amostra. Esses blocos são fixados às garras da máquina para emprego da força.

Figura 3.17 – Esquema do corpo de prova do ensaio DCB para a medição do modo I de tenacidade à fratura interlaminar de compósitos.



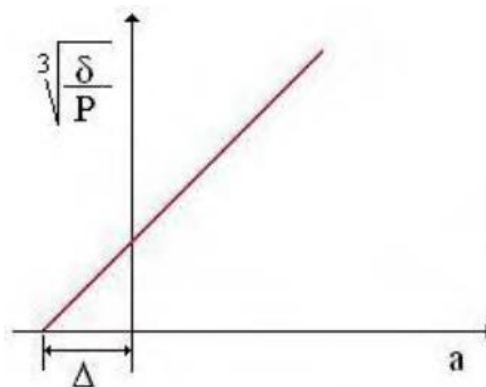
Fonte: VALOROSO et al., 2013.

O cálculo da taxa de energia liberada para a fratura (G_I) foi calculada de acordo com a Equação 3.9:

$$G_I = \frac{3P\delta}{2b(a + |\Delta|)} \quad (3.9)$$

Onde, P = força (N), δ = deslocamento no ponto de carregamento (m), b = largura da amostra (m), a = comprimento da trinca (m) e Δ = fator de correção associado à pré-trinca (m). O fator de correção é adicionado para G_I não ser superestimado, uma vez que durante o ensaio uma pequena rotação frente à delaminação pode ocorrer. O valor de Δ é calculado de acordo com a Figura 3.17.

Figura 3.17 – Gráfico utilizado para obtenção do fator de correção associado à pré-trinca (Δ).

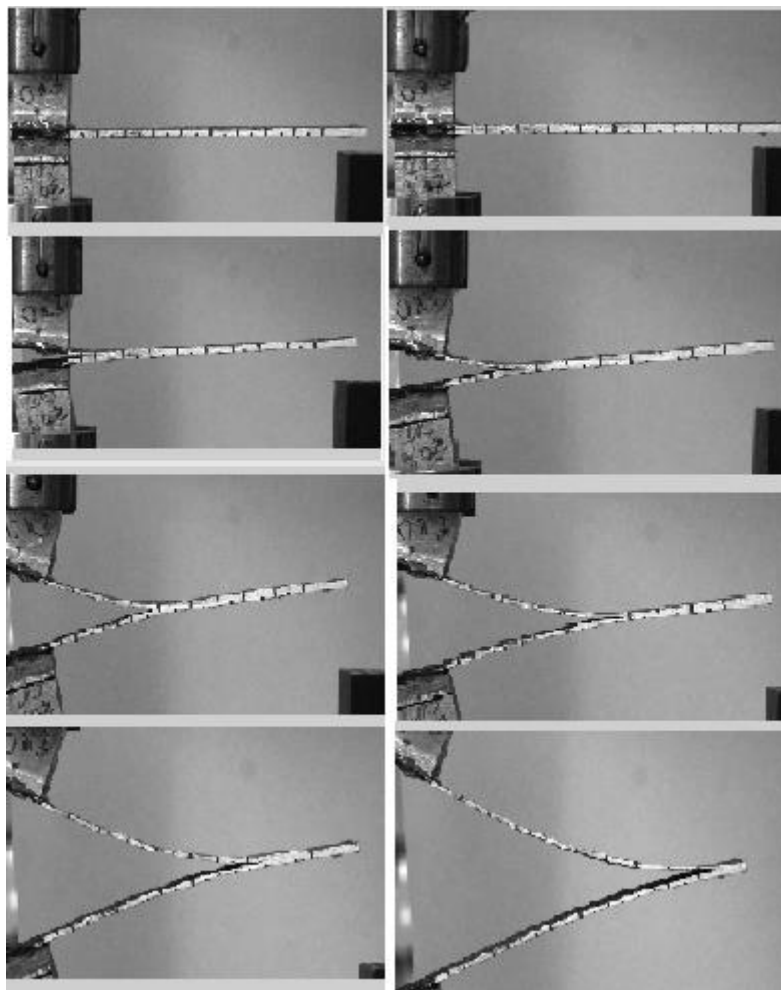


Fonte: CAMPOS, 2010.

Esse ensaio foi realizado em uma máquina universal de ensaios mecânicos Zwick/Roell no IPF de Dresden/Alemanha. A velocidade do ensaio empregada foi de 2 mm/min, utilizando uma célula de carga de 50 kN.

Para facilitar a análise dos resultados, o ensaio foi filmado com a câmera fotográfica, Zeiss AxioCam, com o objetivo de monitorar a velocidade ou aceleração do crescimento da trinca. A Figura 3.18 exibe a propagação da trinca, durante a realização do ensaio por DCB.

Figura 3.18 – Monitoramento da abertura da trinca no momento da realização do ensaio por DCB.



Fonte: Produção do próprio autor.

Os parâmetros necessários para realização dos cálculos de G_I , de acordo com a Equação 3.6, como força e deslocamento transversal da garra, são provenientes do registro do próprio programa integrado à máquina para prática do ensaio, em conformidade com a unidade de tempo programada, que neste caso foi de 10 segundos.

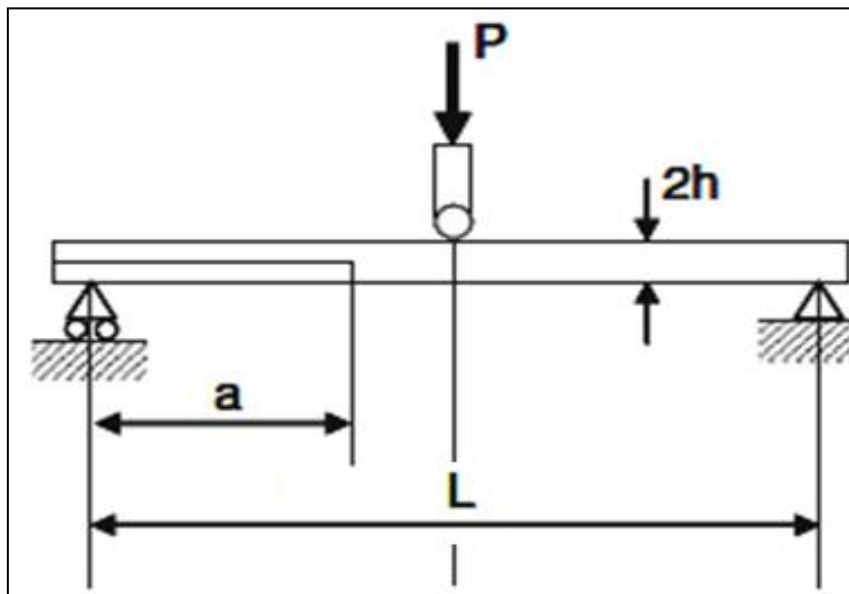
Essa unidade de tempo ajustada foi determinada conforme relatos da literatura (CAMPOS, 2010) considerando que abaixo desse valor a quantidade de pontos é muito elevada inviabilizando a análise, e acima desse valor, a análise não seria minuciosa. Além disso, o programa monitora todo o ensaio.

3.9.2.2. ENF

Visando complementar os ensaios realizados por DCB, ensaios de ENF (*End Notch Flexure*) foram realizados nos laboratórios da Universidade da Califórnia (USA), envolvendo os compósitos estudados neste trabalho.

Para esta tese, o ensaio ENF foi realizado à temperatura ambiente, visando a obtenção do modo de falha II de fratura interlaminar. O ensaio foi realizado com base na norma ASTM D7905, com as seguintes medidas dos corpos de prova: $a = 45$ mm, $L = 100$ mm, $2h = \sim 4$ mm, largura 25 mm sendo o comprimento total da amostra de 125 mm. A Figura 3.19 ilustra a geometria do corpo de prova para o ensaio ENF, onde foram analisados 8 corpos de prova de cada variação.

Figura 3.19 – Ensaio ENF para a medição da tenacidade à fratura interlaminar de compósitos.



Fonte: Esquema adaptado de WANG et al. (2011).

O ensaio por ENF foi realizado em uma máquina de ensaio universal INSTRON, a uma velocidade de 1 mm/min, utilizando uma célula de carga de 5 kN. A taxa de energia da tenacidade à fratura interlaminar liberada em modo II (G_{IIc}), foi calculada segundo a Equação 3.10:

$$G_{IIc} = \frac{9 \cdot a^2 \cdot P \cdot \delta}{2b \cdot (2L^3 + 3a^3)} \quad (3.10)$$

Onde: a = comprimento da trinca (m), P = força (N), δ = deslocamento (m), b = largura do corpo de prova (m), e L = distância entre os apoios (m). Assim como foi realizado para o ensaio por DCB, para avaliar a trinca gerada em cada amostra, foi utilizada uma tinta branca na lateral da amostra e uma escala de 10 em 10 mm. Uma câmera de vídeo foi também utilizada com objetivo de registrar a propagação da falha durante o ensaio mecânico.

3.9.3. Ensaio de Impacto

Ensaio de impacto a baixa velocidade (até 5 m/s) também foram realizados na Universidade da Califórnia. Com este propósito, foi preparado um dispositivo para a fixação de amostras com dimensões de 105 mm x 120 mm x 2-3 mm de espessura, de acordo com a ASTM D7136, onde foram usadas 3 amostras de cada tipo para cada nível de energia. Para esta análise uma série de testes de impacto foi realizada usando um sistema de impacto por pêndulo (Figura 3.20).

Este sistema é constituído de um dispositivo de aço com diâmetro de 50,8 mm, totalizando massas de 5,08 a 5,85 kg, dependendo da velocidade que se pretende atingir, estruturado no final de uma haste leve de fibra de vidro. Neste sistema, foi adicionada uma célula de carga. Um sistema digital denominado US Digital A-2 constituído de uma roda que permitia levantar este sistema em diferentes ângulos (com passos que iam de 0 a 3600) foi incorporado no sistema de pêndulo, desta forma, era possível movimentar o pêndulo em ângulos com precisão de 0,1° (este sistema encontra-se detalhado no Anexo B deste trabalho). Além disso, um sistema a laser foi instalado nas proximidades da amostra, de forma a calcular a velocidade do pêndulo no momento de impacto, permitindo assim o cálculo das energias envolvidas. Um esquema do suporte utilizado para a amostra é apresentado na Figura 3.21.

Figura 3.20 – Sistema do pêndulo de impacto.



Fonte: DELANEY, 2013.

Quatro diferentes tipos de indentadores foram previamente testados, sendo estes feitos de aço. Os raios destes indentadores foram: 12,7; 25,4; 50,8; e 76,2 mm (Figura 3.22). Estes indentadores apresentaram massas de 23,5, 462,2, 262,3 e 168,4 g, respectivamente. O primeiro foi montado em um transdutor DYTRAN 1050V6 com massa de 34,2 gramas; os demais em um transdutor DYTRAN 1060V5, com massa de 461,3 gramas.

Porém, de acordo com o aspecto de falha gerado por estes diferentes indentadores em amostras previamente analisadas, optou-se pela utilização do R12,7.

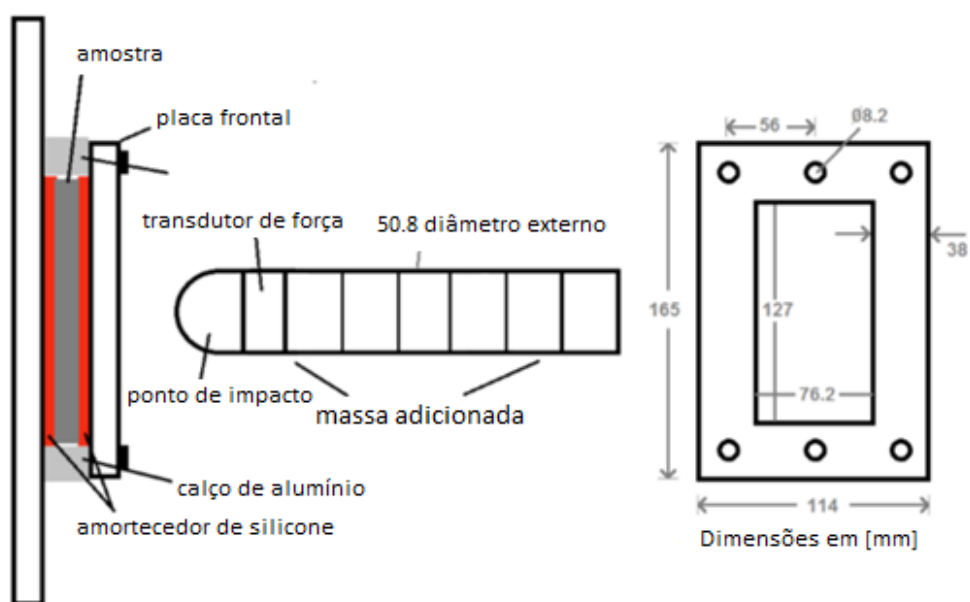
Antes de cada impacto, a energia potencial desejada foi calculada, como apresentado no Anexo B deste trabalho. Para este trabalho de pesquisa, as energias de impacto utilizadas foram 5, 10 e 20 J.

Após cada ensaio, os danos foram examinados com a utilização de análises por ultrassom. Para isso utilizou-se um sistema de pulso-eco Scan A, com um sensor de 5 MHz conectado a um sistema denominado automation Pocket UT versão V1.81, disponível na Universidade da Califórnia. Se após este pré-teste for detectada a presença de falhas, então era utilizado adicionalmente um sistema C-Scan utilizando um transmissor de 5Mhz. Com esta finalidade foi utilizado um equipamento NDT Automation 36" Lab Ultrason C-Scan System, modelo UPKII-T36. A profundidade do

impacto também foi analisada por um equipamento da Mitutoyo model o ID-S1012E depth indicator, com resolução de 0,01 mm.

Para cada ensaio de impacto realizado foram coletadas diversas informações levando-se principalmente em consideração a velocidade, a energia e o tempo de impacto. Para isso, logo após o impacto, dados contendo a força do transdutor e informações do sistema de laser foram armazenados levando-se em consideração a tensão de até 2V. Estes dados foram convertidos em gráficos de carga em função do tempo de impacto.

Figura 3.21 – *Setup* do teste de impacto.



Fonte: DELANEY, 2013.

Figura 3.22 – Indentadores utilizados neste trabalho.



Fonte: DELANEY, 2013.

3.9.4. Ensaios de Fadiga

Com o propósito de complementar a caracterização mecânica, ensaios de fadiga foram realizados na Alemanha, no laboratório de ensaios mecânicos do IPF, segundo a norma ASTM D 3479, no modo de tração-tração, a temperatura ambiente (23°C). Para este ensaio, foram empregados os seguintes parâmetros: célula de carga de 100 kN, razão de carga de 0,1, e frequência de 5 Hz. Inicialmente, cargas envolvendo 70% da tensão máxima obtida no ensaio de tração foram aplicadas, depois de 60% da carga máxima. Este ensaio foi realizado em uma máquina universal de testes MTS 810, disponível no IPF, conforme ilustrado na Figura 3.23.

Figura 3.23 – Máquina universal de testes usada para o ensaio de fadiga.



Fonte: Elaborada pela autora.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA RESINA FURFURÍLICA

Durante o desenvolvimento deste trabalho, a resina furfurílica foi sintetizada conforme apresentado no item Materiais e Métodos. O sucesso desta síntese foi primeiramente avaliado a partir de sua caracterização físico-química. A Tabela 3 apresenta os principais resultados provenientes desta caracterização.

Tabela 3 – Características da resina furfurílica sintetizada.

Análise	Resultado
pH	2,5
Viscosidade antes da destilação	730 mPa.s
Viscosidade após a destilação	820 mPa.s
Densidade	1,2 g/cm ³
Umidade	1,8%

Fonte: Elaborada pela autora.

Como pode ser observado, o pH obtido para a resina furfurílica sintetizada foi de 2,5, ou seja, foi produzida uma resina ácida, o que indica que esta não foi neutralizada e nenhum tipo de base, como por exemplo o NaOH (hidróxido de sódio), foi utilizado. Esta neutralização pode ser realizada com o objetivo de aumentar o prazo de validade da resina, fazendo com que ela tenha uma durabilidade maior à temperatura ambiente e principalmente se mantida sob vácuo ou refrigeração.

No presente trabalho, esta neutralização não foi realizada porque a resina, logo após ser sintetizada e caracterizada, foi utilizada para processar os compósitos, não tendo necessidade de se adicionar mais um componente que poderia influenciar no processo de cura e dispersão dos CNTs na resina. Toda a etapa de síntese até o processamento de todos os compósitos ocorreu em apenas 12 dias.

Como pode também ser observado na Tabela 3, a viscosidade obtida para a resina furfurílica sintetizada, no presente trabalho, foi de 820 mPa.s. Este valor encontra-se adequado para garantir uma boa impregnação do reforço dos compósitos que serão produzidos bem como permitir uma boa compactação do laminado sem a

presença de delaminações ou regiões pobres em resina. Tal fato foi confirmado experimentalmente, a partir de ensaios realizados com um molde de 70 mm x 70 mm, onde além de analisar qual a pressão mais adequada a ser aplicada para que o compósito fosse corretamente prensado sem escoamento da resina, foi também analisada a capacidade de “molhabilidade” do tecido de fibra de carbono.

Observou-se, neste estudo, que a viscosidade da RF não pode ultrapassar 1000 mPa.s ou ser menor que 600 mPa.s para que no processamento do compósito seja possível impregnar todas as camadas de reforço com eficiência e, também, garantir que a resina não escoe do molde após a aplicação e durante a moldagem por compressão a quente. Com isto, observou-se que com uma viscosidade menor que 600 mPa.s não foi possível realizar uma impregnação adequada, porém, com uma viscosidade acima de 1000 mPa.s, a resina escoava pelo molde, deixando o compósito “seco” e com delaminação. Portanto, na etapa de síntese da resina furfurílica é muito importante controlar a viscosidade da mesma. Este controle foi realizado pelo tempo de reação de polimerização já pré-estabelecido em estudos anteriores (OISHI, 2009).

Durante o desenvolvimento deste trabalho também foi observado que a destilação é uma etapa necessária e essencial para reduzir a porosidade no material. A presença de água é proveniente da solução diluída de ácido sulfúrico utilizada como catalisador e da água oriunda do processo de condensação. Desse modo, a resina tem que ser reaquecida até 65 °C por aproximadamente 1h e a viscosidade da mesma, durante este processo, tende a aumentar. Nesta etapa, é necessário se atentar muito na destilação para que seja retirada a maior quantidade possível de água residual, mas também não deixar a RF com uma viscosidade muito elevada (maior que 2000 mPa.s) e, conseqüentemente, atrapalhar na impregnação do reforço.

A partir da Tabela 3 verifica-se que a umidade presente na resina furfurílica foi de 1,8%. A presença de umidade é um fator crucial na qualidade das resinas termorrígidas. Em especial a RF não deve possuir mais de 2% de umidade, se isso ocorrer, haverá a formação de bolhas durante o processo de cura o que irá ocasionar a presença de defeitos e poros formados ao longo da cura (CONEJO, 2015).

Como mostra a Tabela 3, a densidade obtida para a resina furfurílica sintetizada foi de 1,2 g/cm³. A densidade da resina foi medida com o uso do densímetro para que se pudesse calcular a fração de reforço e matriz quantitativamente, de modo a se obter um compósito com 60/40 v/v, respectivamente, ou pelo menos o mais próximo disso. Esta fração em volume desejada foi baseada na fração adequada para se obter um compósito

polimérico dentro das especificações da indústria aeronáutica (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Comparando-se os parâmetros de pH, viscosidade e porcentagem de umidade da resina furfurílica encontrados no presente trabalho, verifica-se que estes estão dentro dos valores estabelecidos em estudo anterior (OISHI, 2012) para a obtenção de materiais com menor porosidade e melhor qualidade, ou seja, a resina deve apresentar viscosidade em torno de 1000 mPa.s, umidade menor que 2% e não ser neutralizada.

Com base nas discussões anteriores, os resultados obtidos na caracterização da RF, como se pode observar na Tabela 3, foram adequados para a continuidade do presente trabalho e realização do processamento dos compósitos.

4.1.1 Análise por Termogravimetria

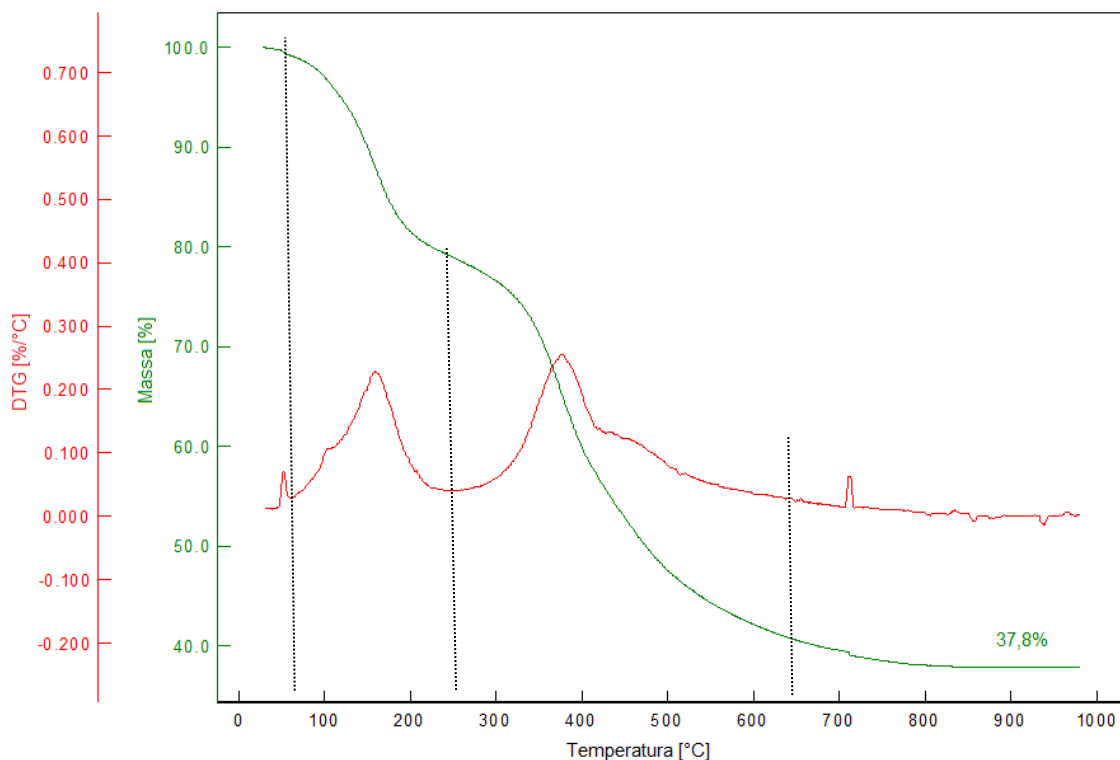
A Figura 4.1 mostra a curva característica da análise termogravimétrica (TGA) realizada em atmosfera de nitrogênio, da resina furfurílica, sintetizada e não curada estudada neste trabalho. Estas curvas apresentam a perda de massa em função da elevação da temperatura das amostras. Usualmente, este estudo é importante para o conhecimento do perfil de perda de massa das amostras com o aumento da temperatura e para determinar os teores de materiais voláteis e de resíduos, este último composto de carbono fixo e cinzas.

Como pode ser observado pela Figura 4.1, a resina apresenta uma perda de massa praticamente contínua a partir do início da análise até aproximadamente 90°C. Esta perda de ~3% provavelmente está relacionada com a saída de voláteis e umidade. A segunda perda de massa (~20%), que ocorre entre 90°C e 250°C, provavelmente encontra-se relacionada com a saída de monômeros residuais da síntese. Além disso, nesta etapa também ocorre a cura da resina, o que promove a saída de voláteis e umidade residuais que se encontravam presos no interior da estrutura da resina, além da água que está sendo gerada na cura. A terceira perda pode ser encontrada entre 250°C e 650°C (sendo esta de ~20%), a qual encontra-se relacionada com a decomposição térmica da resina furfurílica. Verifica-se um resíduo de 37,8% em 950°C, que por sua vez está relacionado com o teor de carbono fixo da resina, somado às cinzas geradas pela decomposição térmica.

OISHI (2009) encontrou em seus trabalhos curvas de termogravimetria semelhantes às obtidas no presente estudo, na qual se verifica que ocorrem perdas de

massa principalmente entre 30 e 200°C devido, provavelmente, à desidratação da matriz polimérica e, entre 400 a 600°C, atribuídas às perdas de CO, CO₂, CH₄ e H₂O, provenientes do processo de decomposição da resina furfurílica (JENKINS; KAWAMURA, 1976). Em temperaturas superiores a 450°C há uma possível reação das pontes metilênicas com a água residual, formando grupos cetona, com a liberação de uma quantidade significativa de hidrogênio (OISHI, 2009; JENKINS; KAWAMURA, 1976). O resíduo descrito nesta mesma literatura ficou entre 48,1% e 51,3% superior ao encontrado no presente trabalho, mas que pode ser explicado pela presença de materiais inorgânicos, como o sódio, usado na neutralização da resina furfurílica. Sendo assim, pode-se afirmar que o teor de carbono fixo (relacionado com o resíduo obtido) encontrado no presente trabalho encontra-se dentro do descrito pela literatura (BOTELHO, SCHERBAKOFF, REZENDE, 2001; GAEFKE et al., 2007; SHINDO, IZUMINO, 1994; OISHI, 2009).

Figura 4.1 – Curva de TGA (em atmosfera de N₂) obtida para resina furfurílica sintetizada e não curada.



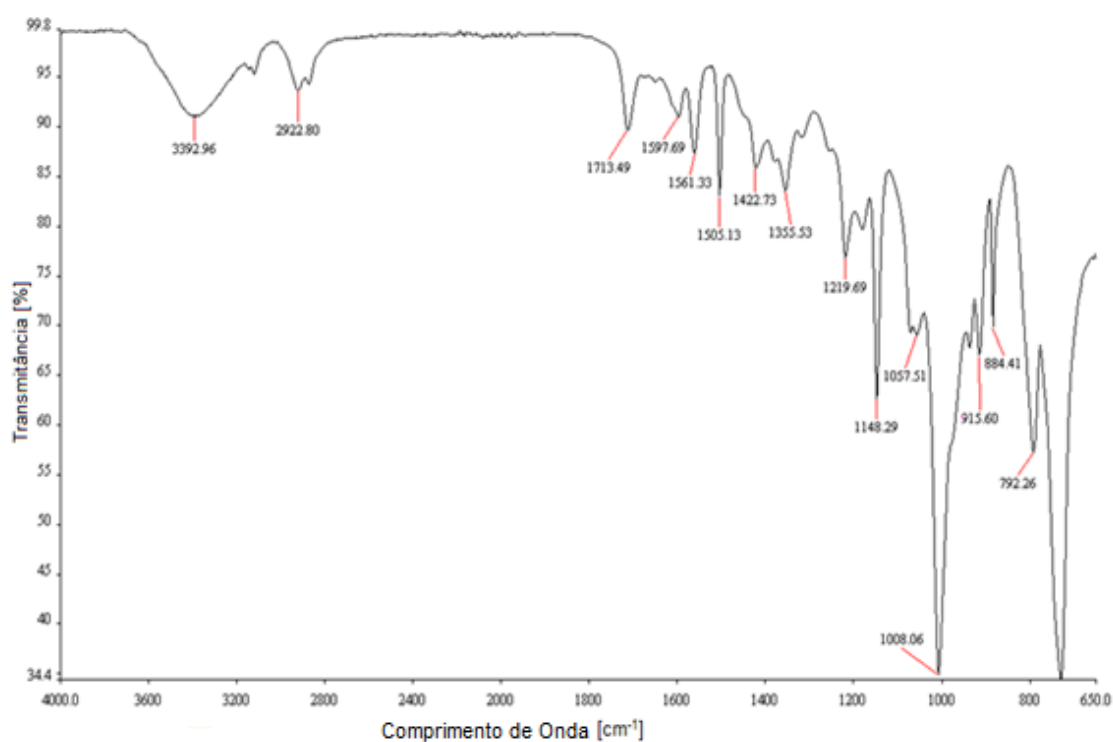
Fonte: Elaborada pela autora.

4.1.2 FT-IR

Com o objetivo de caracterizar as resinas sintetizadas e compará-las com espectros de resinas furfurílicas disponíveis na literatura (OISHI, 2009), utilizou-se a análise de FT-IR (Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier).

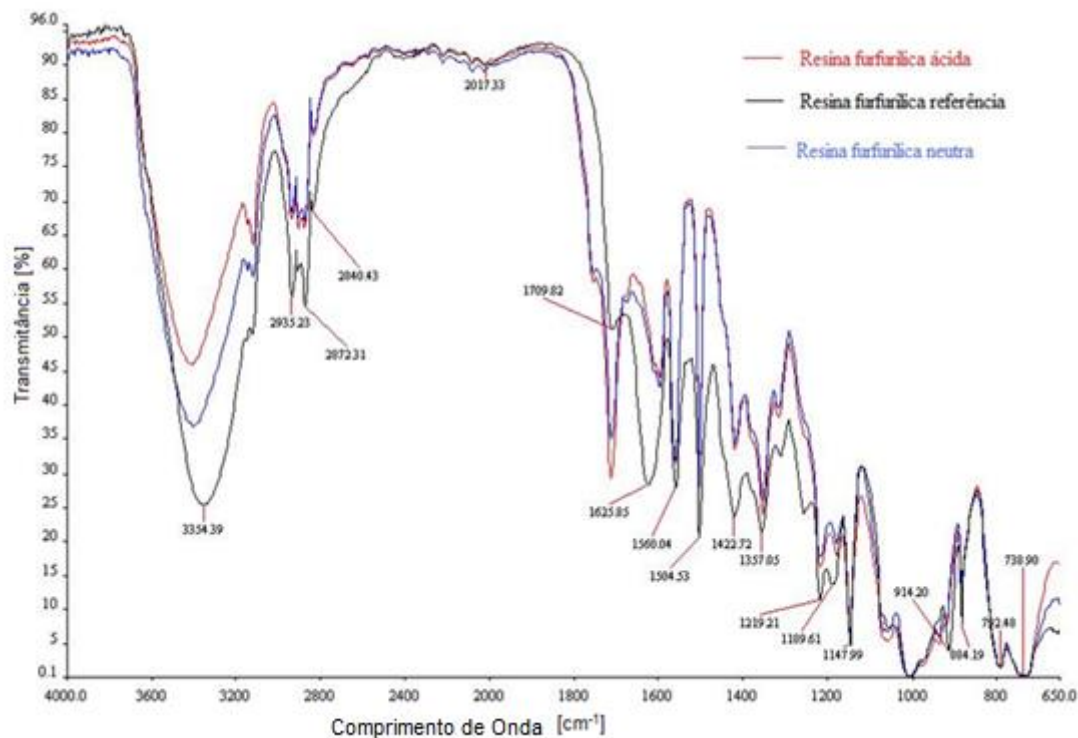
A Figura 4.2 apresenta o espectro de FT-IR obtido por transmitância da resina furfurílica sintetizada no presente trabalho. As principais bandas obtidas estão marcadas no espectro. Já, a Figura 4.3 mostra o espectro de FT-IR obtido (também por transmitância) para a resina furfurílica disponível na literatura em 3 diferentes pHs: referência (resina comprada); ácida e neutra (OISHI, 2009). Pode-se observar que as principais bandas características da resina furfurílica coincidem em sua maioria e estão próximas entre si, mostrando que a resina furfurílica produzida no presente trabalho encontra-se dentro do padrão, evidenciando o sucesso da síntese.

Figura 4.2 – Espectro de FT-IR obtido por transmitância da resina furfurílica sintetizada no presente trabalho.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.3 – Espectro de FT-IR oriundo da literatura obtido por transmitância da resina furfurílica de referência, ácida e neutra (OISHI, 2009).



Fonte: adaptado (OISHI, 2009).

A Tabela 4 foi gerada utilizando dados da literatura (BERTHOLDO, 2001; GONZÁLEZ; FIGUEROA; GONZÁLEZ, 2002; SHINDO; IZUMINO, 1994) e apresenta as principais bandas observadas no espectro da resina furfurílica e suas respectivas atribuições propostas. Além disso, a Tabela também apresenta uma comparação com as bandas encontradas para a resina furfurílica sintetizada no presente trabalho. Novamente, pode-se afirmar que as bandas características são similares e confirmam que a resina sintetizada foi de fato a furfurílica.

Tabela 4 – Atribuições propostas para as principais bandas presentes no espectro FT-IR da resina furfúrfica obtidas da literatura e para a resina furfúrfica sintetizada no presente trabalho.

N° de onda (cm⁻¹) na Literatura	N° de onda (cm⁻¹) encontrado no presente trabalho	Grupos	Atribuição Proposta
3413	3393	OH com ligações de hidrogênio intermoleculares	v O-H
3120	3098	Posições 3 e 4 do anel furano	v C-H
2935	2922	Carbono saturado, CH ₂	v C-H
1713	1713	Cetona alifática e/ou dicetona	v C=O
1561	1597	Ligações –C=C- do anel furano	v C=C
1505	1505	Ligações –C=C- do anel furano	v C=C
1420	1423	-CH ₂ -CO-	δ C-C-O (CH ₂)
1355	1354	Ligações –C=C- conjugadas	v C=C
1218	1220	Ligações C-O do álcool ou C-O-C do anel	v C-OH, v C-O-C
1150	1148	Hidrogênios do anel ou C-O-H do álcool	δ C-C-H, v C-O
1010	1008	Anel furano	v C-O
884	884	Hidrogênios do anel furano	δ C-C-H
791	792	Hidrogênios do anel furano	δ C-C-H
732	715	Hidrogênios do anel furano	δ C-C-H

Fonte: Elaborada pela autora.

4.2 PARÂMETROS DE CICLO DE CURA

A escolha das temperaturas, para estabelecer os parâmetros de cura na moldagem por compressão a quente da resina furfúrfica, foi realizada com base nos valores de temperaturas de início e de final de cura obtidos por meio da técnica de calorimetria exploratória diferencial. A partir do conhecimento destas temperaturas procedeu-se com o desenvolvimento do ciclo de cura, que por sua vez, foi construído baseando-se em diversos patamares de temperatura, alternando-se entre aquecimento dinâmico (uma determinada taxa de aquecimento foi estabelecida) e isotérmico (temperaturas constantes por um determinado tempo). Tal procedimento foi adotado para minimizar o surgimento de tensões térmicas no compósito, assim como, reduzir a liberação acelerada de voláteis, que poderiam provocar defeitos no compósito final.

4.2.1 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial

A partir da curva obtida pela análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da resina furfurílica foi possível correlacionar dados importantes para aprimorar os parâmetros para o levantamento de um ciclo de cura apropriado, empregado na moldagem por compressão a quente. Na Tabela 5 são apresentados os valores obtidos de temperaturas *onset*, de pico e final de cura bem como a variação de entalpia das resinas analisadas, com e sem adição de CNT, com 2% de catalisador APTS, que foi a quantidade selecionada pelo teste do catalisador já apresentado na seção 3.2.5 deste trabalho.

Tabela 5 – Temperatura, *onset*, de pico, final de cura e variação de entalpia da RF/CNT (0; 1,3; 2,5%) obtidas pelas curvas de DSC

RF/CNT	T _{Onset} (°C)	T _{Pico} (°C)	T _{Final} (°C)	-ΔH (J/g)
0%	56,4	103,4	247,2	102,5
1,3%	59,9	116,9	197,9	68,1
2,5%	60,6	137,6	209,5	89,2

Fonte: Elaborada pela autora.

As reações de cura são representadas por eventos exotérmicos. Já a vaporização de água e de subprodutos de baixa massa molar, que geram perda de massa de componentes da amostra, são exemplos de eventos endotérmicos. De acordo com os resultados obtidos para a resina furfurílica, as temperaturas de *onset* variaram entre 56,4 a 60,6°C, sendo esta caracterizada por ser a temperatura de início extrapolado de cura da amostra, que por sua vez é obtida pelo cruzamento das tangentes em relação ao pico da curva e ao início do evento.

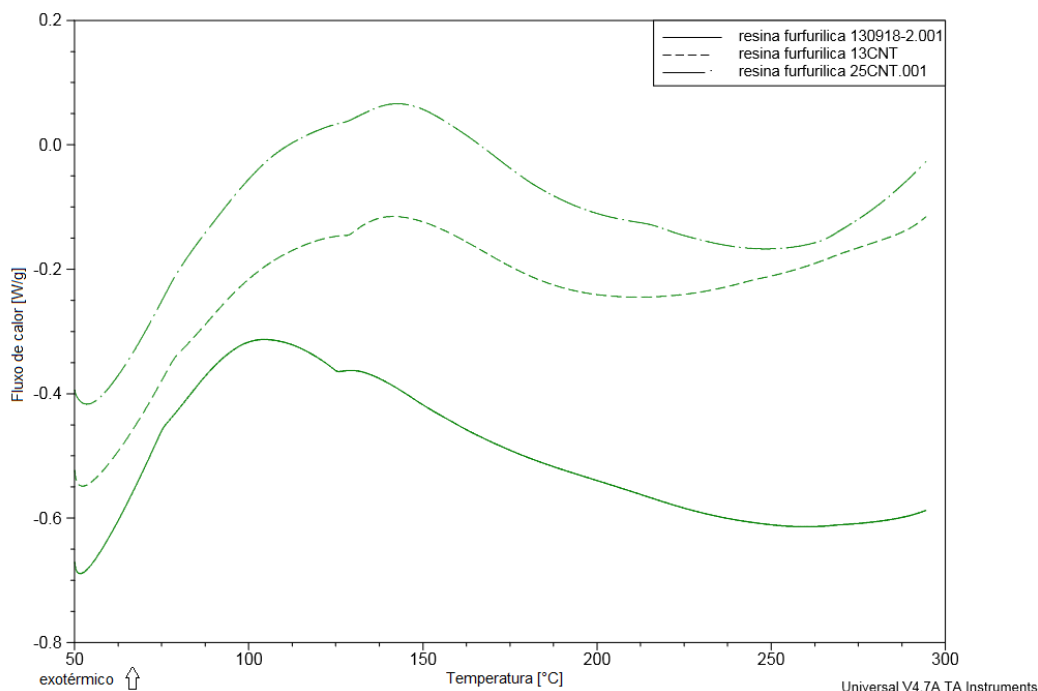
A partir das curvas de DSC apresentadas na Figura 4.4 e da Tabela 5, verifica-se que a temperatura *onset* é deslocada para temperaturas mais altas com a adição de CNT (1,3 e 2,5% em massa) na resina furfurílica, este aumento é de aproximadamente 7%. A temperatura de pico também é deslocada para temperaturas mais altas com a adição de CNT na RF, sendo de 13% para 1,3% de CNT e de 33% para 2,5% de CNT. Por outro lado, a temperatura final de cura diminui com a adição de CNT na resina furfurílica. Esta redução é de 20% para 1,3% de CNT e de 16% para adição de 2,5% de CNT. Já a entalpia também é reduzida com a adição de CNT na matriz de resina furfurílica. Com a

adição de 1,3% de CNT a entalpia de cura é reduzida em 33% e com 2,5% de CNT é reduzida em 13%.

O valor da entalpia de cura é uma indicação de quanto um sistema polimérico está curado, ou seja, quanto maior for o valor da entalpia de cura maior terá sido o choque entre as moléculas dos reagentes, maior será o número de ligações cruzadas e, conseqüentemente, mais curado estará o sistema (FANG, WANG, GU, TONG, 2007).

Assim, para o sistema de resina furfurílica estudado, verifica-se que a adição de nanotubos de carbono na RF interfere na polimerização do sistema polimérico formado (compósitos nanoestruturados), uma vez que os valores de entalpia diminuíram, indicando que ocorreu uma redução do choque entre as moléculas, ou seja, da reação entre os grupos funcionais, liberando menos energia e, conseqüentemente, gerando compósitos nanoestruturados com menor grau de cura, do que do sistema de resina furfurílica pura. Assim, pode-se afirmar que a presença dos CNTs na RF dificultou a cura da RF, agindo provavelmente como uma barreira ou impureza entre as moléculas prejudicando a cura total do sistema. Com isto, pode-se esperar também que haja uma redução da temperatura de transição vítrea da resina furfurílica com CNTs. Este ensaio será abordado e discutido logo a seguir.

Figura 4.4 – Curvas de DSC das resinas RF pura; RF/1,3% CNT e RF/2,5% CNT.



Fonte: Elaborada pela autora.

Após a primeira corrida das amostras de resina furfurílica no DSC, os mesmos porta-amostras foram analisados novamente com o objetivo de se determinar a temperatura de transição vítrea obtida para cada sistema de RF (resina furfurílica pura, resina furfurílica com 1,3% CNT e com 2,5% CNT).

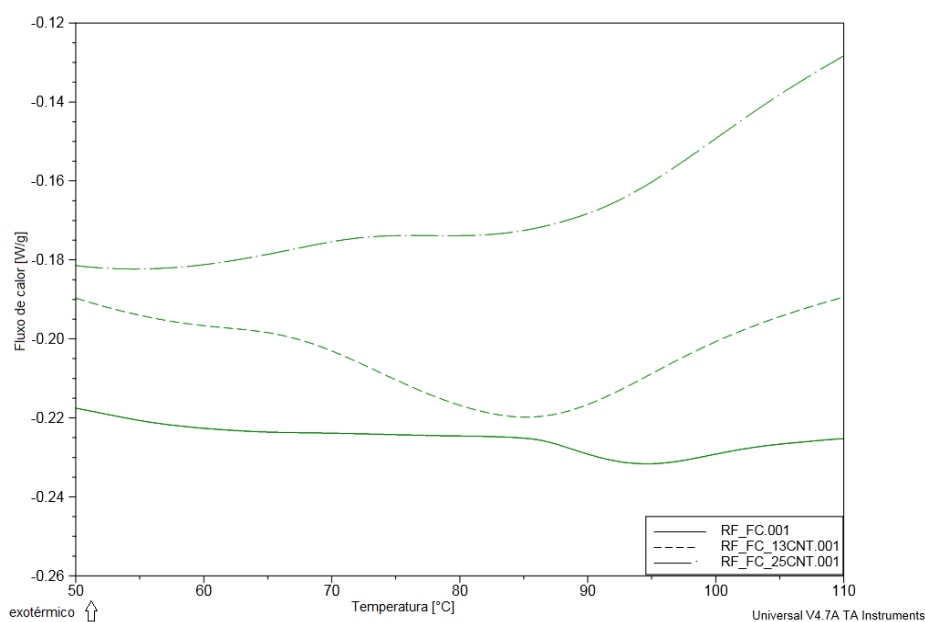
As curvas de DSC relativas a T_g são apresentadas na Figura 4.5 e na Tabela 6. Como era esperado pelos dados obtidos para a cura da resina furfurílica, observa-se que a temperatura de transição vítrea diminui com a adição de nanotubos de carbono no sistema de resina furfurílica. Esta redução é de 13% para o compósito nanoestruturado contendo 1,3% de CNT e de 7% para o compósito nanoestruturado contendo 2,5% de CNT. Novamente, pode-se afirmar que a introdução de CNT no sistema de resina furfurílica prejudicou a reação de cura, diminuindo a formação de ligações cruzadas e, conseqüentemente, reduzindo a T_g .

Tabela 6 – Temperatura de transição vítrea da RF/CNT (0; 1,3; 2,5%) obtida por DSC.

RF/CNT	T_g Onset (°C)	T_g (°C)	T_g Endset (°C)
0%	86,02	88,75	93,18
1,3%	72,78	77,06	79,47
2,5%	79,06	82,07	84,59

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.5 – Curvas de DSC dos compósitos nanoestruturados de RF/FC; RF/FC/1,3% CNT e RF/FC/2,5% CNT, evidenciando a T_g .



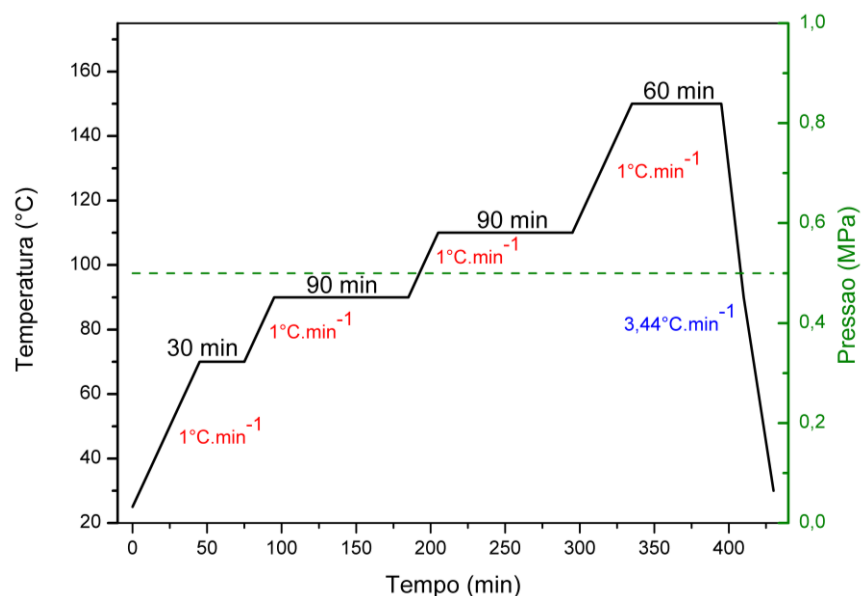
Fonte: Elaborada pela autora.

De posse das informações obtidas nas análises de DSC, pode-se proceder com o estabelecimento do ciclo de cura que será utilizado para curar os laminados de resina furfurílica/fibra de carbono; resina furfurílica/1,3%CNT/fibra de carbono e resina furfurílica/2,5%CNT/fibra de carbono. Sendo assim, como mencionado anteriormente, optou-se por um ciclo de cura com patamares para minimizar o efeito da saída dos voláteis do laminado que está sendo consolidado (a saída acelerada de voláteis da matriz polimérica pode causar bolhas formando vazios ou poros no compósito).

A Figura 4.6 apresenta o ciclo de cura desenvolvido e utilizado na consolidação dos compósitos de resina furfurílica, o mesmo consiste em: aquecer de 25°C a 70°C, a uma taxa de aquecimento de 1°C/min (esta taxa foi usada em todos os patamares); manter em isoterma a 70°C por 30 minutos, novo aquecimento de 70°C a 90°C; seguido de isoterma em 90°C por 90 minutos; um terceiro patamar com aquecimento de 90°C a 110°C e isoterma de 110°C por 90 minutos e por último, aquecimento de 110°C para 150°C, com isoterma de 60 minutos a 150°C. Finalizadas estas etapas, foi utilizado um resfriamento a 3,44°C/min (o mais rápido que a prensa permite, com auxílio da passagem de água e ar pela tubulação ao redor das placas de aquecimento).

Para comprovar que esse tempo e temperatura são suficientes para a cura da resina foi realizado uma isoterma em 150°C por 60 minutos, que foi suficiente para concluir o processo de cura.

Figura 4.6 – Ciclo de cura utilizado na prensagem dos compósitos.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.3 AVALIAÇÃO INICIAL DA QUALIDADE DO LAMINADO PROCESSADO

4.3.1 Determinação do conteúdo de matriz/reforço e estabilidade térmica

Para a determinação do conteúdo de fibra e matriz dos laminados processados foi utilizada a técnica de digestão ácida, segundo a norma ASTM D3171. O material em estudo foi processado com o intuito de se obter um compósito com a proporção de fibra/matriz de, aproximadamente, 60/40 em volume. As proporções de fibra e vazios para os laminados são apresentadas na Tabela 7.

Pode-se observar que os compósitos produzidos possuem valores similares de volume de fibras e de vazios, considerando o erro associado à medida. Porém, observa-se que o conteúdo de vazios tende a diminuir com o aumento da quantidade de nanotubos de carbono adicionado.

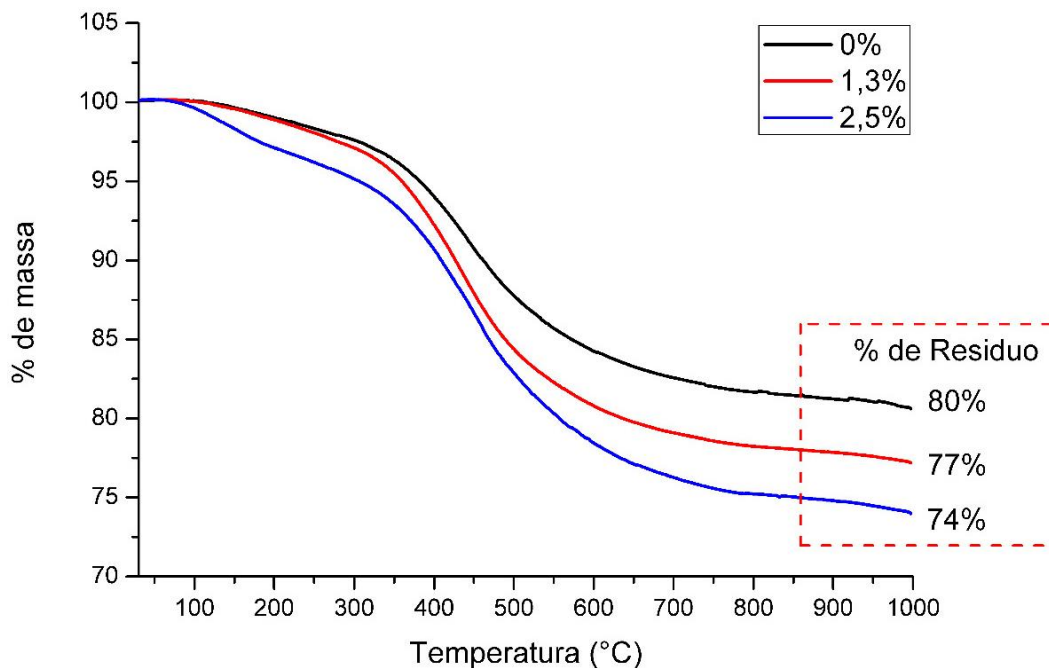
Com o intuito de confirmar os resultados obtidos por digestão ácida, também foram realizadas análises de termogravimetria com os laminados avaliados neste estudo. As curvas obtidas a partir deste estudo encontram-se apresentadas na Figura 4.7. A partir destes resultados pode ser evidenciada a mesma tendência observada nos resultados provenientes da análise por digestão ácida (Tabela 7).

Tabela 7 – Porcentagem de fibras de carbono e vazios nos laminados de RF/FC/CNT (0, 1,3 e 2,5% em massa).

Laminado	% Fibra	% Vazios
RF/FC	70,6 ± 2,8	3,2 ± 1,0
RF/1,3% CNT/FC	68,4 ± 2,6	2,7 ± 0,6
RF/2,5% CNT/FC	65,0 ± 2,0	2,4 ± 0,7

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.7 – Porcentagem de resíduos nos laminados de RF/FC/CNT (0, 1,3 e 2,5% em massa).



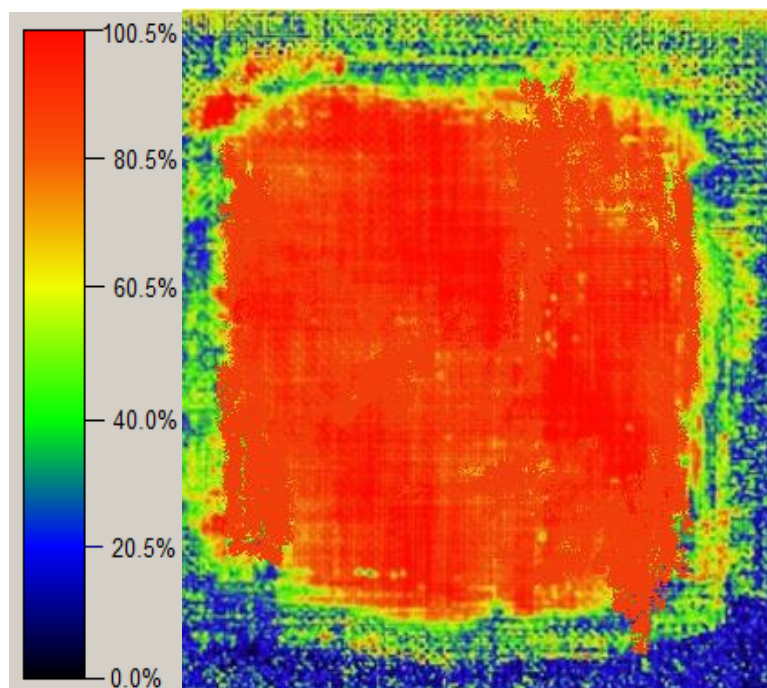
Fonte: Elaborada pela autora.

Como pode ser evidenciado a partir dos resultados de TGA, tanto a estabilidade térmica quanto o conteúdo de resíduos (resina carbonizada + nanotubos de carbono + fibra de carbono) diminuem com o aumento do conteúdo em massa de CNT. Uma vez que, o volume de fibras de carbono foi o mesmo para as três amostras analisadas, fica evidente que estas alterações, tanto na estabilidade térmica quanto no resíduo final de carbono, encontram-se relacionados principalmente ao comportamento da resina furfúrica. Desta forma, os dados sugerem que provavelmente a funcionalização que os CNT utilizados possuem (com o grupo carboxila -COOH) pode ter contribuído com a liberação de oxigênio e, conseqüentemente, acelerado a degradação da matriz polimérica, uma vez que a matriz é formada com base de carbono que, ligados ao oxigênio, produz CO e CO₂ (monóxido e dióxido de oxigênio). Desta forma, a presença de oxigênio adicional pode ter contribuído para a diminuição tanto da estabilidade térmica quanto do resíduo final encontrado. Com base neste comportamento, o uso dos nanotubos de carbono funcionalizados com o grupo -COOH não foi favorável para a melhoria no desempenho dos laminados nanoestruturados.

4.3.2 Avaliação da qualidade do laminado por inspeção por ultrassom

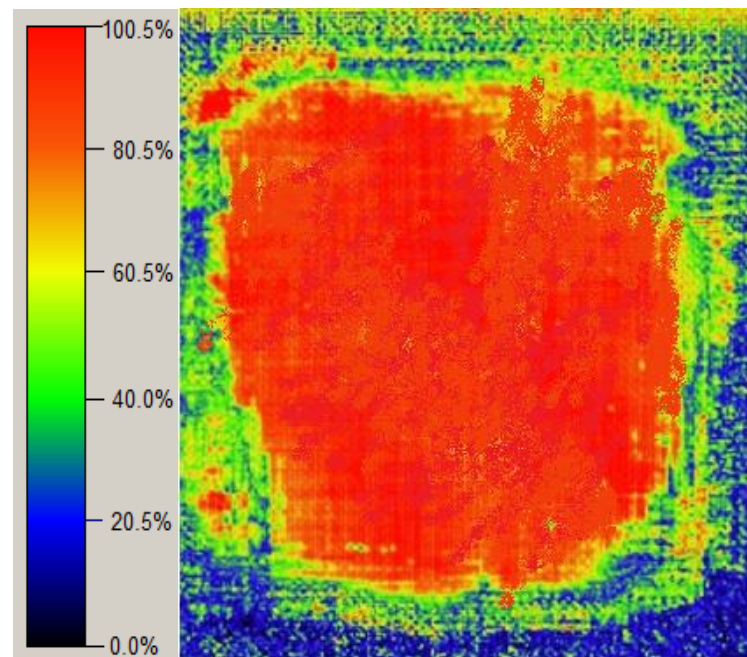
Os compósitos processados foram avaliados, antes de qualquer outra análise ou ensaio, por inspeção ultrassônica, a fim de se analisar se ocorreu uma boa consolidação dos mesmos, bem como identificar possíveis defeitos introduzidos durante o processamento. Os sinais de atenuação obtidos durante a inspeção ultrassônica foram convertidos em imagem, no qual a transmissão do sinal vai de 0% (preto) até 100% (vermelho), ou seja, a escala varia de um compósito de má qualidade (cor preta) até um de boa qualidade (cor vermelha). Nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 encontram-se os resultados obtidos para os compósitos RF/FC sem CNT; RF/1,3%CNT/FC e RF/2,5%CNT/FC, respectivamente.

Figura 4.8 – Porcentagem do sinal transmitido por inspeção ultrassônica do compósito RF/FC.



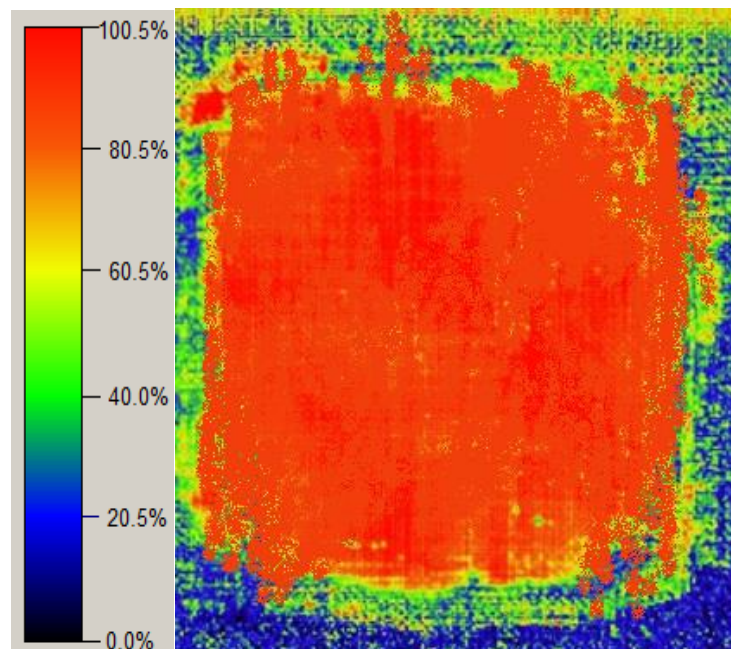
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.9 – Porcentagem do sinal transmitido por inspeção ultrassônica do compósito RF/1,3%CNT/FC.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.10 – Porcentagem do sinal transmitido por inspeção ultrassônica do compósito RF/2,5%CNT/FC.



Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com os resultados encontrados na Figura 4.8, o laminado de RF/FC, quando comparado com os demais em estudo, apresentou uma consolidação homogênea na região central, com ausência de retorno do sinal ultrassônico nas extremidades laterais e, principalmente, nos cantos do laminado, considerando-se o retorno do sinal ultrassônico variando entre 80 e 100%. Segundo as Figuras 4.9 e 4.10, os laminados RF/1,3%CNT/FC e RF/2,5%CNT/FC também apresentaram uma melhor consolidação em algumas regiões, principalmente na região central, no qual o retorno do sinal ultrassônico ficou entre 80 e 100%. As bordas dos laminados apresentaram baixo ou nenhum retorno do sinal ultrassônico, evidenciando a presença de defeitos, regiões secas, vazios e delaminações.

Tal comportamento pode ser explicado, visto que como no processamento não foi utilizada a bolsa de vácuo, e sim a prensagem direta no molde, pode-se afirmar que existiu um escoamento da resina para as laterais do laminado ou, ainda, que a resina não conseguiu molhar adequadamente as fibras nas bordas do laminado.

Para garantir que essas variações na consolidação dos laminados não interferissem nos ensaios a serem realizados nos mesmos, optou-se por extrair os corpos de prova para os testes das regiões que apresentaram melhor homogeneidade (região central). Assim, as regiões com porcentagem de transmissão do sinal inferior a 60% foram descartadas.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

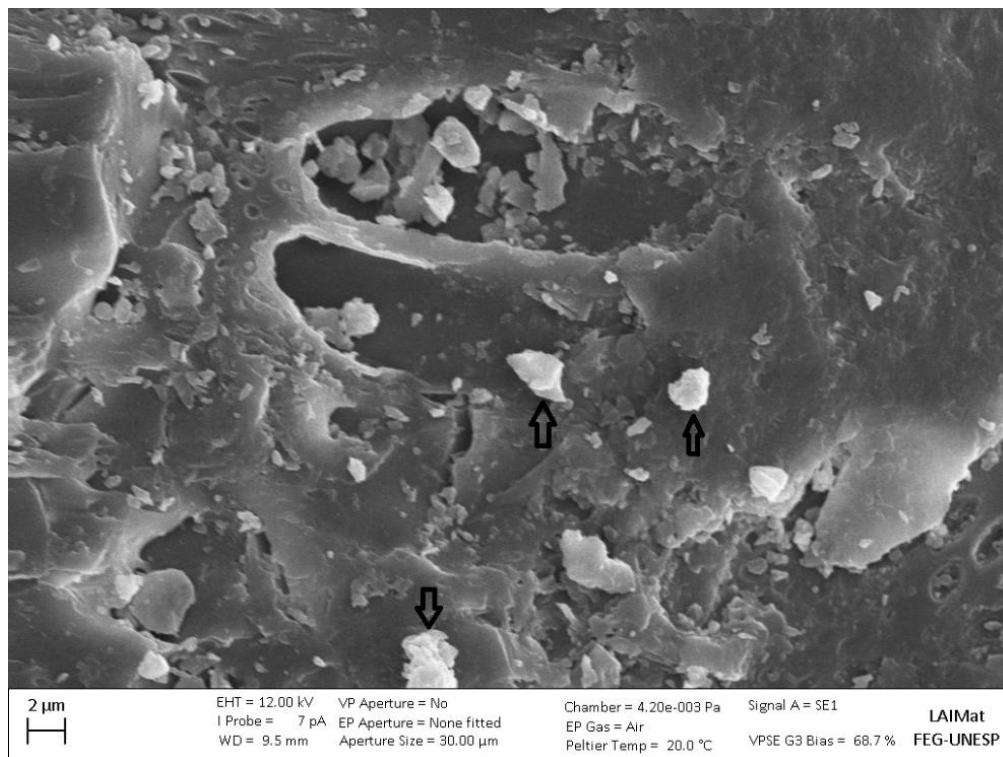
As Figuras 4.11 a 4.13 apresentam as imagens obtidas pelo MEV das amostras dos compósitos RF/FC; RF/1,3%CNT/FC e RF/2,5%CNT/FC, respectivamente. Com base nas Figuras 4.11 a 4.13, pode ser observado que o compósito apresentou uma boa homogeneidade no que diz respeito à distribuição da matriz polimérica, não sendo possível observar problemas referentes a delaminações e/ou conteúdo de vazios, apenas pequenos poros, sendo estes resultados concordantes com aqueles observados por ultrassom. Este fato permite concluir que a amostra apresentou uma boa compactação das camadas, contendo uma baixa quantidade de poros e delaminações.

Em relação à dispersão de CNT pode-se observar que na comparação das imagens obtidas de 0, 1,3 e 2,5% obteve-se uma diminuição de tonalidades e aglomerados de cor clara (por efeito do carregamento de borda de elétrons secundários), que possivelmente são partes da resina furfurílica que não se fixaram na fibra de

carbono, e talvez com o acréscimo de CNT na composição, a interação resina-fibra ficou mais homogênea, estão indicadas por setas pretas nas Figuras 4.11 a 4.13, e as setas vermelhas indicam onde se encontram a formação de escaras que podem indicar uma aglomeração de CNT no local, já que não tem no material de referência. A resina está em volta das fibras, com alguns particulados soltos, que são representados pelos pontos mais claro da imagem. Já nas imagens com nanotubos de carbono (Figuras 4.12 e 4.13) apresentam menos particulados e uma imagem mais escura com mais escarras.

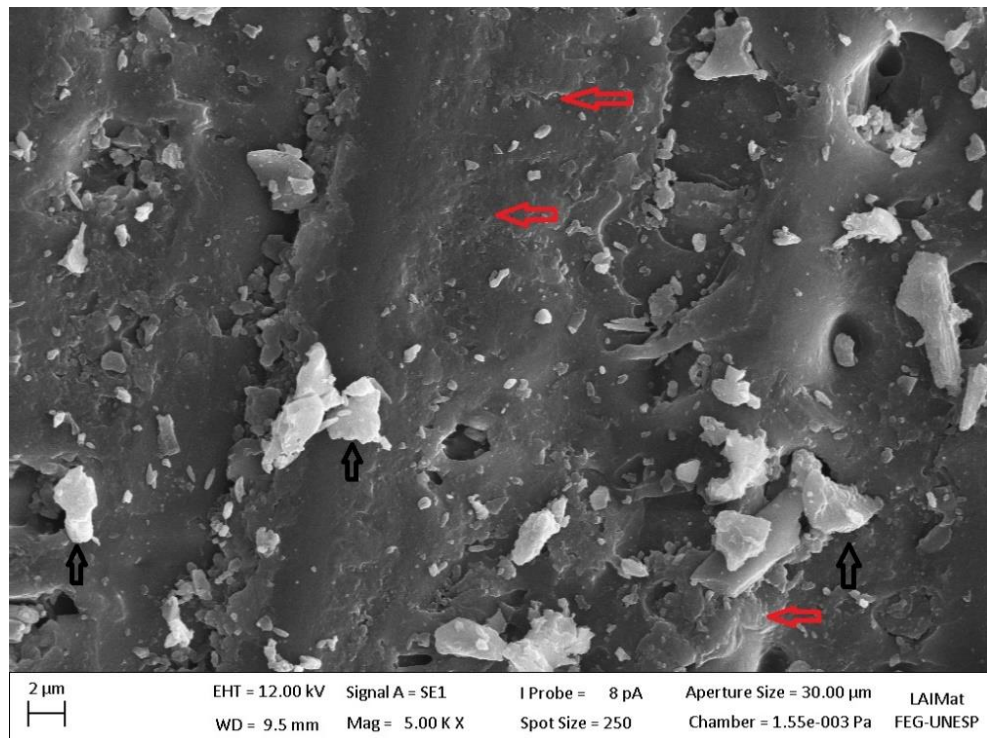
Na Figura 4.14, pode-se observar uma imagem topográfica 3D do compósito RF/FC obtida a partir da utilização de um microscópio LEICA DCM 3D, onde se tem a visualização da sobreposição das fibras de carbono com a matriz polimérica. Esse mapa topográfico mostra que a posição das fibras continuou prevalecendo depois da moldagem por compressão a quente.

Figura 4.11 – Imagem do MEV do compósito RF/FC 0% CNT.



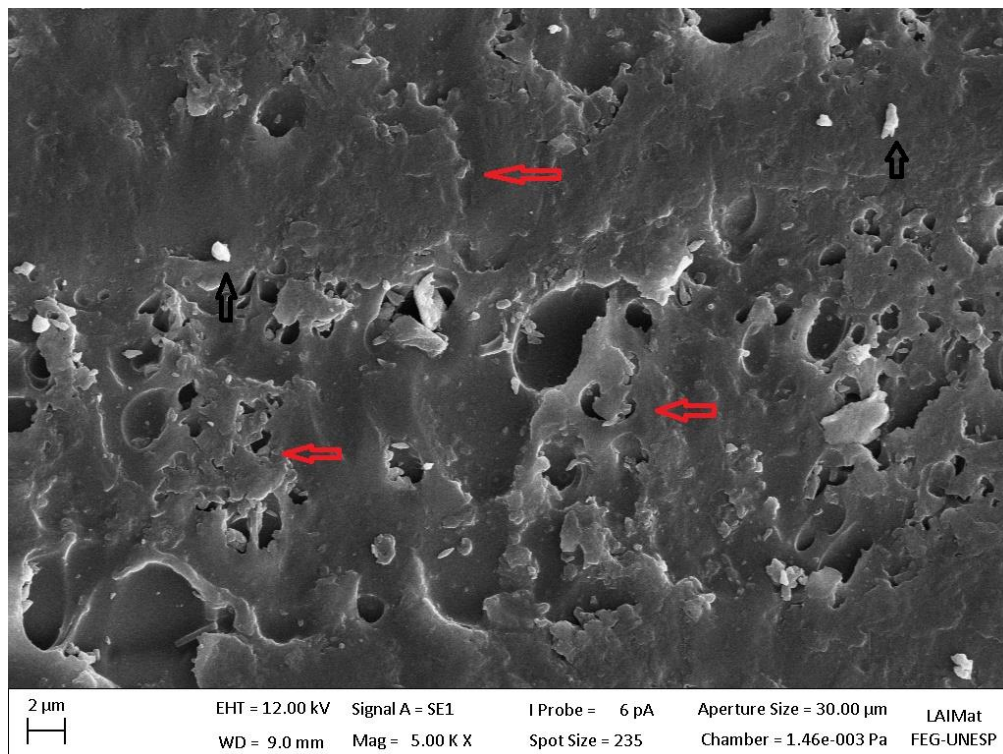
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.12 – Imagem do MEV do compósito RF/1,3% CNT/FC.



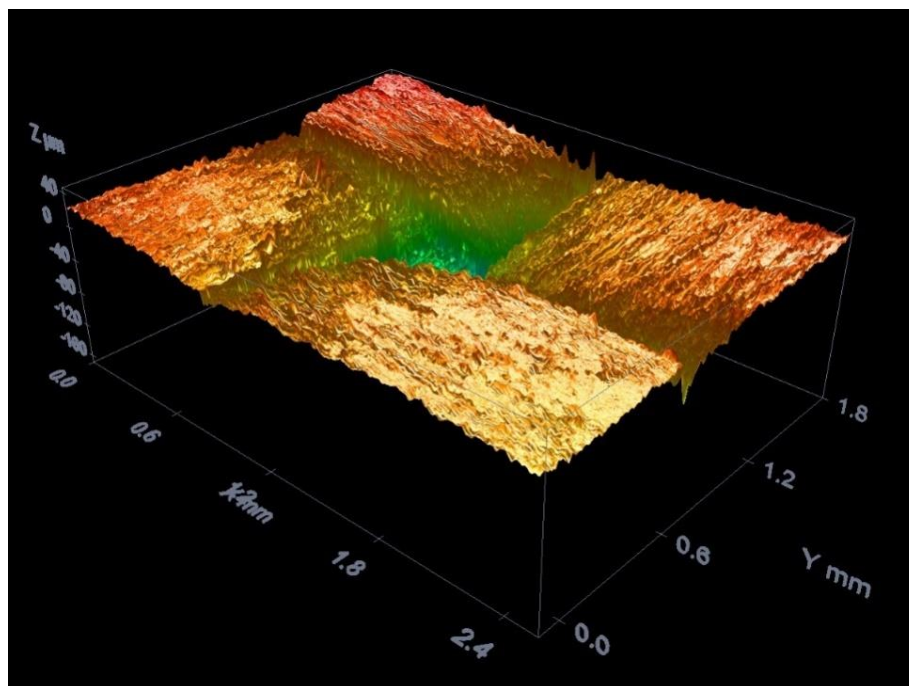
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.13 – Imagem do MEV do compósito RF/2,5% CNT/FC.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.14 – Imagem 3D gerada pelo LEICA do compósito RF/FC.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.4 AVALIAÇÃO TÉRMICA DOS LAMINADOS

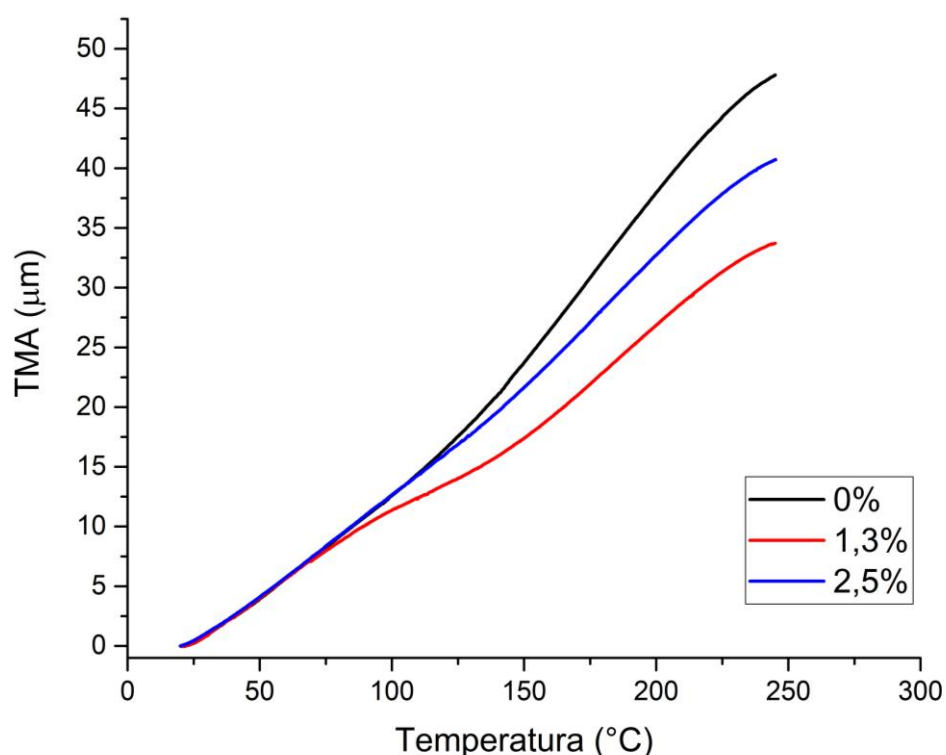
4.4.1 Avaliação do coeficiente de expansão térmica linear

A análise termomecânica (TMA) foi utilizada para se conhecer o coeficiente de expansão térmica linear dos compósitos produzidos. Dentro de uma faixa linear de temperatura limitada, pode-se considerar que há uma relação linear entre as deformações térmicas (ϵ_T) de expansão (+), ou contração (-), sofridas por um material e a variação de temperatura (ΔT) a ele imposta. As deformações normais de um componente são adimensionais e representam o quociente de uma variação de comprimento em relação ao comprimento inicial do mesmo. A relação linear entre estas duas grandezas ($\epsilon_T/\Delta T$), é definida pelo coeficiente de expansão térmica linear (α) do material (NETO, PARDINI, 2006; JANG, 1994; PETERS, 1998).

Como já citado, todos os ensaios de TMA foram realizados em triplicata, para todos os compósitos produzidos (RF/FC/CNT – 0; 1,3; 2,5%). Para calcular o coeficiente de expansão térmica linear (α) foi utilizada a curva da segunda corrida de TMA.

A Figura 4.15 apresenta as curvas de TMA obtidas em função da temperatura para os todos os compósitos produzidos no presente trabalho (RF/FC; RF/1,3% CNT/FC e RF/2,5% CNT/FC). Além disso, a Tabela 8 apresenta os valores dos coeficientes de expansão térmica linear (α) obtidos para cada compósito. A partir dos resultados encontrados, pode-se observar que os perfis térmicos determinados pela técnica de TMA dos compósitos estudados são semelhantes. Com o aumento da temperatura observa-se uma ligeira dilatação do material.

Figura 4.15 – Curvas de TMA dos compósitos produzidos no presente trabalho (RF/FC; RF/1,3% CNT/FC e RF/2,5% CNT/FC).



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 8 – Resultados obtidos da curva de TMA para os compósitos produzidos no presente trabalho (RF/FC; RF/FC/1,3% CNT e RF/FC/2,5% CNT).

RF/FC	α [$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$]
0% CNT	$89 \pm 5,7$
1,3% CNT	$59 \pm 4,3$
2,5% CNT	$68 \pm 3,9$

Fonte: Elaborada pela autora.

Deve-se lembrar que normalmente para $\Delta T > 0$ o material expande e para $\Delta T < 0$ ocorre uma contração, pois na maioria dos casos α é positivo. Para compósitos com matriz termorrígida como a resina epóxi, o α varia de 40 a $120 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (NETO, PARDINI, 2006; PETERS, 1998) e para a resina fenólica de 40 a $80 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (PEREIRA, 2011), portanto os valores encontrados para os compósitos RF/FC/CNT (0, 1,3 e 2,5%) encontram-se dentro do esperado para compósitos com matriz termorrígida.

A adição de nanotubos de carbono na matriz polimérica de resina furfurílica provocou uma redução dos valores α . Esta redução foi de 34% para o compósito com 1,3% de CNT e de 23% para o compósito com 2,5% de CNT, ou seja, a introdução dos CNT na matriz furfurílica tornou-a menos suscetível a dilatação térmica.

Uma provável explicação pode estar no fato dos CNTs de carbono possuírem valores de coeficiente de expansão térmica linear (no sentido do comprimento do nanotubo) negativos, da ordem de $1,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a $4,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre as temperaturas de 0K a 900K, (KWON et al, 2004; MANIWA et al., 2001; ALAMUSI et al., 2012; GUARNETTI, 2014). Sendo assim, com valores negativos para α , a introdução dos CNTs no compósito de resina furfurílica pode ter contribuído para a redução dos valores α dos compósitos obtidos, ou seja, a introdução de CNTs aumenta a contração térmica do compósito de resina furfurílica.

Assim sendo, devido à escassez de trabalhos encontrados na literatura pesquisada, que discutam a respeito da variação do coeficiente de expansão térmica linear com a adição de nanotubos de carbono em matriz polimérica, estudos mais criteriosos de compósitos nanoestruturados envolvendo matrizes poliméricas e CNT devem ser realizados e comparados com modelos teóricos como os demonstrados por Guarnetti (2014) para o caso de nanotubos de carbono puros, ou seja, não aditados em matrizes poliméricas. Por outro lado, com o intuito de contribuir nesta importante área de atuação, as resinas furfurílicas, quando reforçadas com nanotubos de carbono, são consideradas como uma boa opção, uma vez que sua formulação pode resultar em materiais com diferentes valores de α , apresentando maior flexibilidade de projetos, principalmente, quando se refere à confecção de dispositivos eletrônicos ou até mesmo em dispositivos aeroespaciais onde a propriedade de baixa dilatação é desejada.

4.4.2 Comportamento Viscoelástico e Temperatura de Transição Vítrea

A análise do comportamento viscoelástico dos laminados de RF/FC com e sem CNT, foi realizada por meio da técnica de análise dinâmico-mecânica (DMA). Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 10, e nas Figuras 4.16 a 4.18.

Além do comportamento viscoelástico do compósito, com esta análise também é possível obter a temperatura de transição vítrea (T_g) do material, a qual pode ser determinada de diversas maneiras. Neste estudo, a temperatura *onset* da curva do módulo de armazenamento (E') foi escolhida para essa finalidade, por ser a forma mais conservativa para se determinar a T_g , uma vez que esta curva é a primeira a apresentar variações significativas durante a variação da temperatura (ASTM D7028).

Com base na Tabela 9, observa-se que o módulo de armazenamento, E' (energia absorvida), aumentou com a adição de CNT nos compósitos produzidos (65% de aumento para 1,3% CNT e de 74% para 2,5% de CNT). Este comportamento está de acordo com a literatura, uma vez que uma apropriada incorporação dos CNTs nos compósitos pode resultar no aumento de suas propriedades mecânicas. A incorporação de CNT pode dificultar a mobilidade da cadeia polimérica, fazendo com que o compósito se torne mais rígido, aumentando, conseqüentemente, seu o módulo elástico (AJAYAN, 1999; RIBEIRO, 2015).

Na Figura 4.18 pode-se observar que existe um aumento do pico de $\tan \delta$ com a adição de CNT no compósito polimérico. Sabe-se que, quanto maior for a intensidade do pico de $\tan \delta$, maior será a diferença entre as componentes elástico e viscoso do material em estudo, indicando um material onde a resposta viscosa predomina a elástica. Sendo assim, os compósitos com a presença de CNTs possuem maior capacidade de amortecimento e dissipação de energia.

Além disso, pode-se observar também que a T_g do compósito ($49,8^\circ\text{C}$) aumentou com a adição dos CNT ($63,5^\circ\text{C}$ e $54,3^\circ\text{C}$). Este comportamento confirma que os CNTs dificultam a mobilidade da cadeia polimérica, necessitando de mais energia para ocorrer a movimentação interna do polímero, aumentando, portanto, a temperatura de trabalho do compósito multifuncional. Deve-se mencionar que neste tópico, o que se está medindo é a T_g do compósito final, ou seja, reforçado com a fibra de carbono. Assim, provavelmente deve existir uma interação entre o reforço e matriz polimérica aditada com CNT que favoreça o aumento da T_g com a adição de nanotubos de carbono.

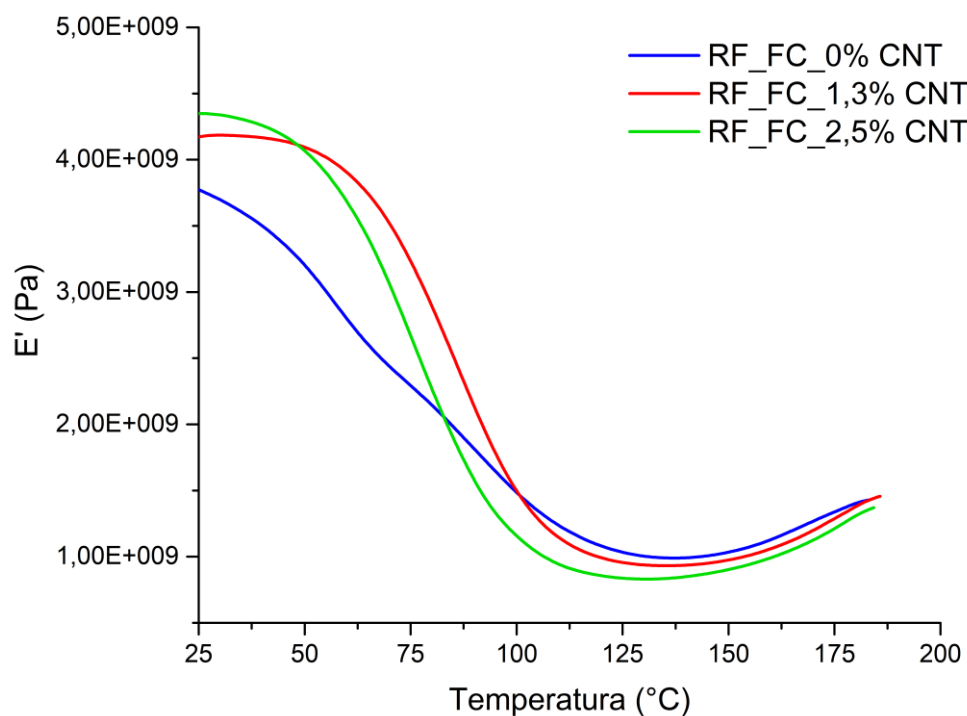
Vale ainda mencionar que não foram encontrados valores de T_g para a resina furfurílica na literatura consultada, sendo assim, o presente trabalho também contribui para o estabelecimento de mais esta propriedade para os compósitos de resina furfurílica.

Tabela 9 – Resultados obtidos da curva de DMA dos compósitos produzidos no presente trabalho (RF/FC; RF/1,3% CNT/FC e RF/2,5% CNT/FC).

RF/FC	E' (GPa)	E'' (GPa)	Tan Δ	T _g (°C)
0% CNT	2,3 ± 0,3	0,16 ± 0,01	0,1308 ± 0,0009	48,9 ± 1,1
1,3% CNT	3,8 ± 0,2	0,36 ± 0,01	0,1763 ± 0,0013	63,5 ± 2,3
2,5% CNT	4,0 ± 0,2	0,36 ± 0,01	0,1888 ± 0,0011	54,3 ± 1,3

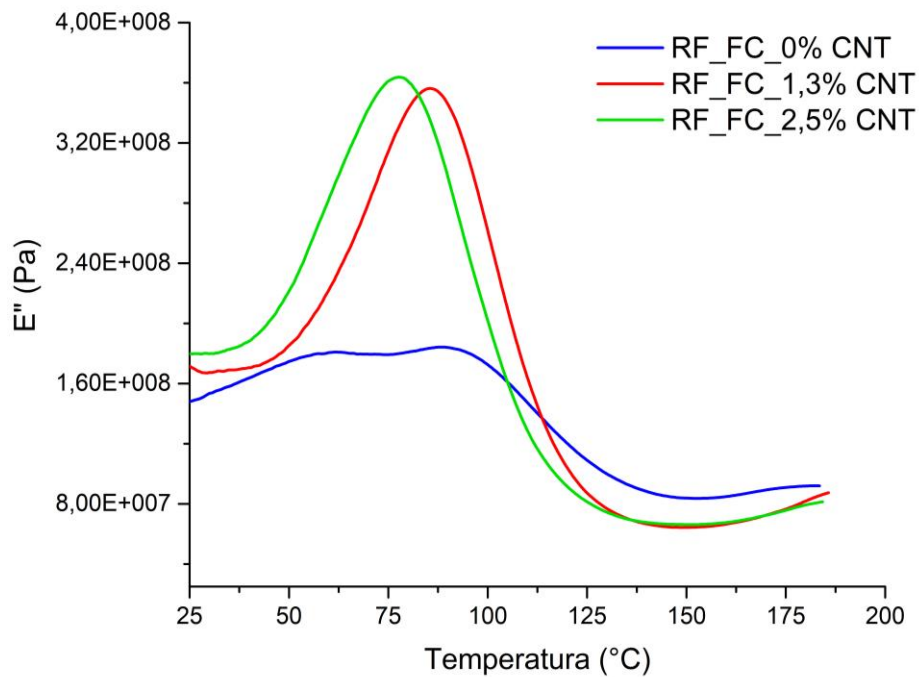
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.16 – Curva de DMA do módulo E' dos compósitos produzidos no presente trabalho (RF/FC; RF/1,3% CNT/FC e RF/2,5% CNT/FC).



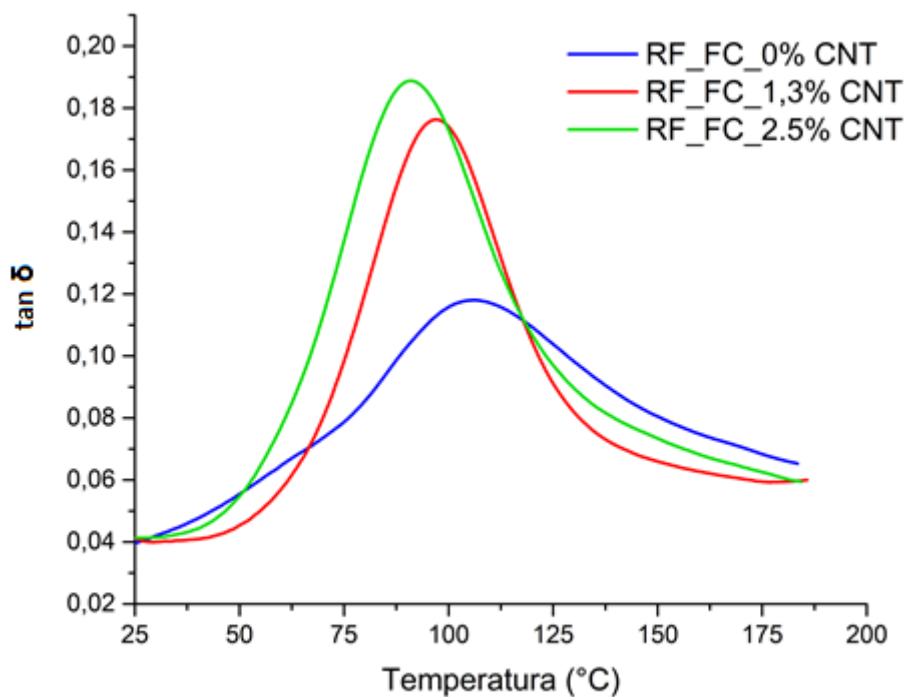
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.17 – Curva de DMA do módulo E'' dos compósitos produzidos no presente trabalho (RF/FC; RF/1,3% CNT/FC e RF/2,5% CNT/FC).



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.18 – Curva de DMA de $\tan \delta$ dos compósitos produzidos no presente trabalho (RF/FC; RF/1,3% CNT/FC e RF/2,5% CNT/FC).



Fonte: Elaborada pela autora.

4.5 AVALIAÇÃO ELÉTRICA DO COMPÓSITO

Uma vez que esta etapa do trabalho objetivou avaliar ganhos da condutividade elétrica da resina furfurílica quando da incorporação de CNT, e que a excelente capacidade de condutividade elétrica da fibra de carbono mascara este estudo, optou-se por avaliar esta propriedade em laminados com fibras de vidro, ao invés das de carbono, mantendo todas as demais características do laminado processado. Desta forma, considerando amostras processadas com resina furfurílica e fibra de vidro, a resposta foi a de um material isolante, não conduzindo a corrente elétrica. Este dado foi utilizado como referência (Tabela 10). Porém, para as amostras de RF/FV/1,3%CNT e RF/FV/2,5%CNT obteve-se a coleta de dados, com o uso do multímetro, que são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados de resistividade elétrica para os laminados de RF/FV

RF/FV	Restência elétrica [KOhm]
0%CNT	0
1,3%CNT	1,155
2,5%CNT	0,035

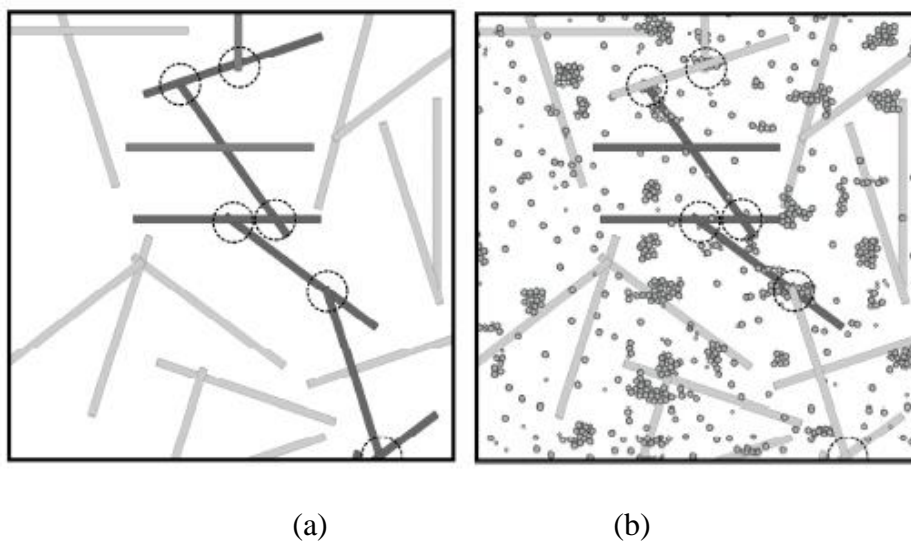
Fonte: Elaborada pela autora.

Como pode ser confirmado pela Tabela 10 não foi possível obter a leitura do valor da resistividade elétrica do compósito de resina furfurílica sem adição de CNT, portanto, não há como comparar os valores obtidos de resistividade das amostras contendo CNT com a amostra sem CNT. De acordo com os resultados encontrados neste trabalho, o que pode ser observado é que os valores de resistividade elétrica puderam ser medidos para as amostras contendo CNT e os mesmos sofreram variações de valores quando consideradas amostras com até 2,5% de CNT em massa. Uma vez que os valores de condutividade elétrica (que é o inverso da resistividade elétrica) aumentaram significativamente até o conteúdo máximo de CNT utilizado (2,5% em massa) não foi possível identificar o valor da percolação elétrica para o compósito resina furfurílica/nanotubos de carbono, devendo este estar acima de 2,5% em massa.

Um modelo que pode ser utilizado com o intuito de se entender como ocorre o aumento da condutividade elétrica em função do aumento da concentração de CNT

pode ser observado na ilustração apresentada na Figura 4.19. A partir desta figura pode ser observado que o aumento da concentração de CNT ocasiona um aumento entre possíveis conexões envolvendo os CNT presentes na matriz polimérica aumentando, conseqüentemente, a densidade de contato entre estes reforços, permitindo uma melhor passagem da corrente elétrica. Obviamente, este aumento da densidade de interconexões pode ser favorecido pela dispersão dos CNT na resina polimérica, aumentando ainda mais a condutividade elétrica do material e, conseqüentemente, diminuindo sua percolação crítica. Desta forma, a melhora da dispersão dos CNT na resina furfurílica pode levar a valores mais aceitáveis da percolação crítica observada na literatura para nanocompósitos poliméricos sendo estes valores, na maioria das vezes, inferiores a 1,0% de CNT em massa (BOTELHO, 2011).

Figura 4.19 – Modelo de interação entre os nanotubos de carbono (a); e quando aditadas outras nanopartículas (b)



Fonte: (BOTELHO, 2011).

Diversos autores tais como Narkis e co-autores (BOTELHO, 2011), por exemplo, reportaram que a adição de CNT associados a fibras de vidro picadas em matrizes termoplásticas, diminuem consideravelmente a percolação elétrica do compósito nanoestruturado. Entretanto, autores como Chatterjee e co-autores (CARBALLEIRA, 2010) concluíram que, com a adição 5% em massa de CNT em matrizes de PP, ocorreu um aumento da resistividade elétrica (e, portanto uma

diminuição da condutividade elétrica) de 325 $\Omega\cdot\text{cm}$ para 6184 $\Omega\cdot\text{cm}$, sendo que nenhuma explicação foi fornecida por parte dos autores. Porém, acredita-se que, provavelmente, este efeito ocorreu devido a uma má dispersão dos CNT nesta matriz polimérica, entretanto, devido à existência de vários trabalhos controversos na literatura, estudos mais criteriosos com relação ao desempenho elétrico de compósitos nanoestruturados envolvendo matrizes poliméricas e CNT devem ser realizados e comparados com modelos teóricos.

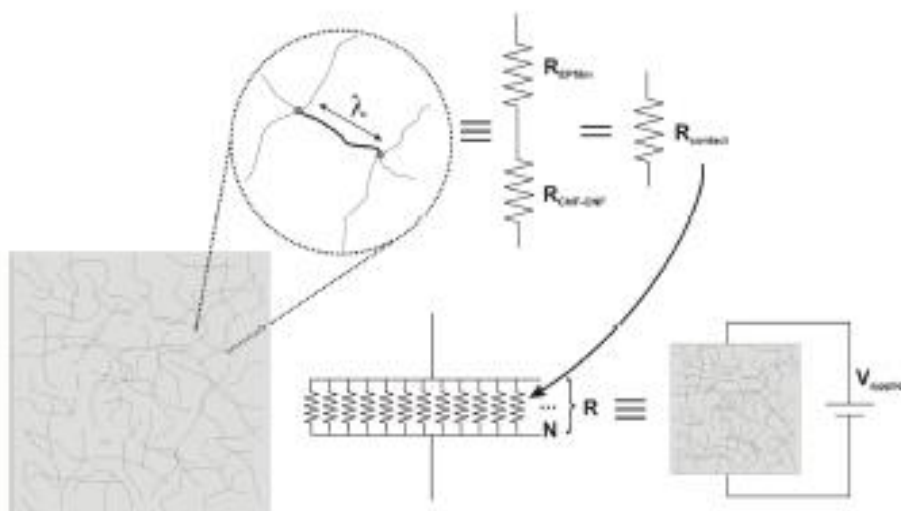
Ainda, considerando diversos trabalhos disponíveis em literatura (CARBALLEIRA, 2010), é observado que o logaritmo dos valores de condutividade elétrica de compósitos nanoestruturados reforçados com CNT apresenta uma dependência linear com o inverso da raiz quadrada da fração em massa de CNT, indicando que a condução por tunelamento tem um importante papel na condutividade elétrica como um todo para estes materiais. Baseando-se nesta teoria, uma série de modelos teóricos foi criada e vem sendo sugerida na literatura (CARBALLEIRA, 2010) para explicar a ocorrência desta condutividade por tunelamento.

Dentre os diversos modelos propostos, tem-se que este efeito de tunelamento pode ser explicado, por exemplo, pela mecânica quântica, que neste caso considera que a existência de um filme fino ($\sim 1\text{nm}$) ocasiona um estado conhecido como probabilidade não-zero, para encontrar um elétron no outro lado do filme e, desta forma, o elétron pode cruzar o filme, apesar da barreira imposta por um material não condutor, criando um efeito de tunelamento. Desta forma, a resistência de uma camada pode ser ainda explicada por uma rede de resistores em paralelo, como ilustrado pela Figura 4.20. Neste caso, cada resistor acaba apresentando a mesma resistência, denominada como R_{contato} , e representando o contato entre CNT e o filme da resina furfurílica. A espessura da camada neste caso é assumida como sendo igual à distância entre o contato deste componente. Desta forma, a resistência elétrica pode ser obtida por:

$$R = \frac{e}{\lambda} \times \frac{R_{\text{contato}}}{N} \quad (4.1)$$

Onde λ é igual a distância entre os contatos, e a espessura da amostra e N o número de contatos em paralelo na monocamada.

Figura 4.20 – Modelo para a resistividade elétrica em compósitos nanoestruturados.



Fonte: (BOTELHO, 2011).

Desta forma, a partir da adição de nanotubos de carbono, a condutividade elétrica da resina furfurílica pode ser elevada em algumas ordens de magnitude, tornando estes compósitos passíveis de serem aplicados na área elétrica como, por exemplo, materiais de dissipação antiestática, proteção EDS (descarga eletrostática).

Aplicações em ESD é um dos tópicos que vem recebendo muita atenção da literatura científica nestes últimos anos (BOTELHO, 2011). Estes materiais consideram que a transferência espontânea da carga eletrostática geralmente ocorre na presença de um elevado campo eletrostático, mas quando esta característica não é bem controlada, a proteção EDS pode acabar resultando em problemas a diversos mecanismos, pois este poderá resultar em falhas catastróficas a dispositivos sensíveis.

Sendo assim, com o intuito de contribuir nesta importante área de atuação, resinas furfurílicas e outras termorrígidas, quando reforçadas com nanotubos de carbono, são consideradas como uma boa opção, uma vez que sua formulação pode resultar em materiais com diferentes níveis de condutividade elétrica, apresentando maior flexibilidade principalmente durante o processamento de dispositivos eletrônicos.

4.6 AVALIAÇÃO MECÂNICA DOS COMPÓSITOS

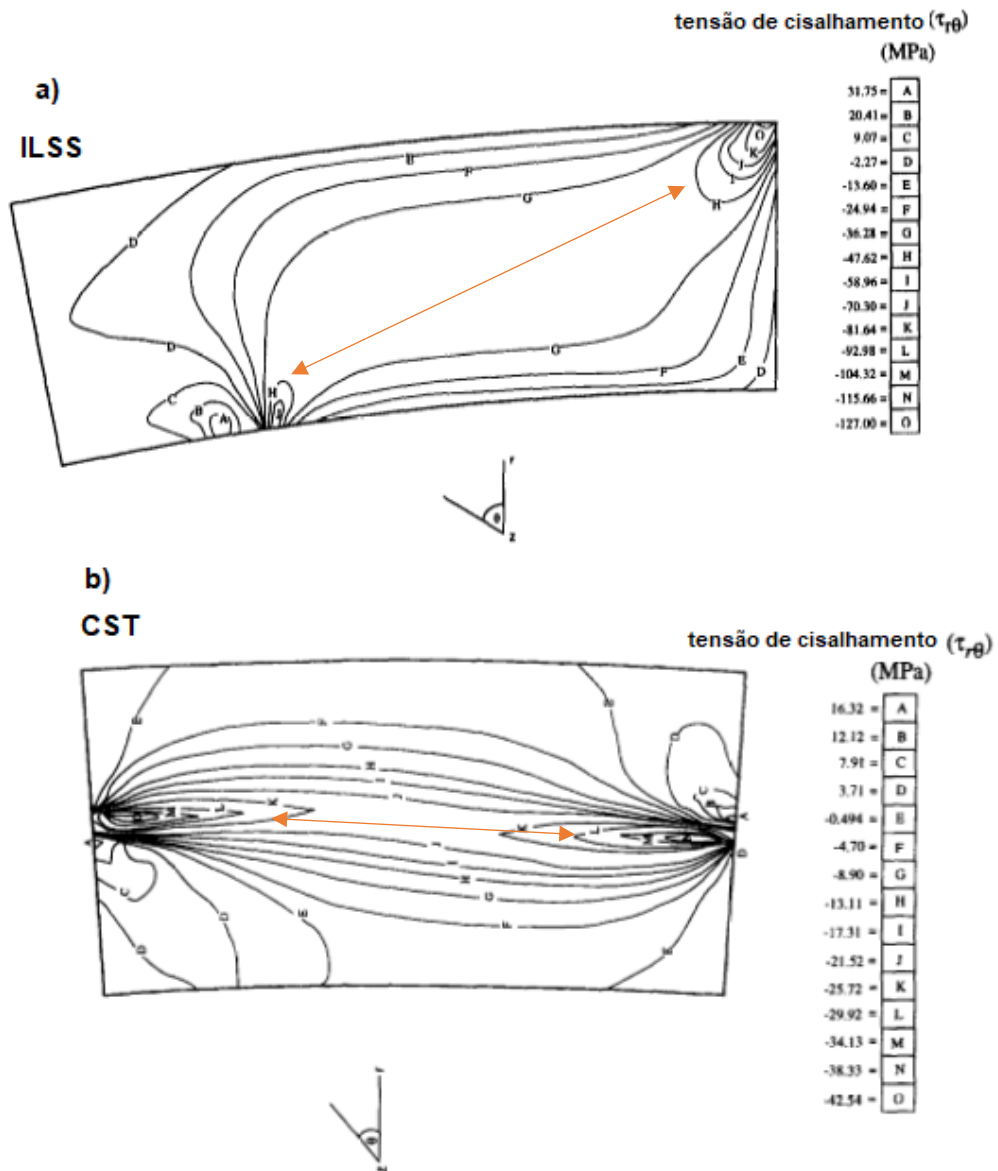
4.6.1 Ensaios de Cisalhamento Interlaminar

O desempenho dos compósitos poliméricos nanoestruturados depende da dispersão dos CNT assim como das interações interfaciais entre CNT e a matriz polimérica. Desta forma, objetivando avaliar eventuais variações na resistência ao cisalhamento interlaminar nos compósitos estudados, nesta tese de doutorado dois ensaios de cisalhamento foram utilizados: o ensaio de cisalhamento interlaminar por ILSS e o ensaio de cisalhamento por compressão (CST).

Entretanto, uma vez que os carregamentos cisalhantes ocorrem de forma diferenciada, é esperado que tanto o comportamento cisalhante quanto os resultados encontrados também sejam diferentes. Em ambos os casos, a deformação aumenta proporcionalmente com o carregamento, até que o pico máximo do carregamento seja alcançado, promovendo a falha interlaminar da amostra. A Figura 4.21 exemplifica como o campo de tensões ocorre em ambos os testes para um compósito constituído de resina epóxi e fibras de vidro, calculados por elementos finitos (FAN et al., 2008). Como pode ser observado, embora a distribuição das tensões ocorra de forma diferente, em ambos os casos a tensão máxima nunca ocorre na região central das amostras, e sim em sua superfície. Além disso, uma elevada concentração de tensões compressivas pode ser observada em regiões próximas aos carregamentos.

Porém, este comportamento, embora seja atribuído a compósitos constituídos de matriz termorrígida e fibras cerâmicas, não leva em conta a adição de nanotubos de carbono que, por sua vez, torna a distribuição de tensões ainda mais complexa. Uma vez que estes materiais são constituídos de matrizes frágeis (termorrígidas) e muitas vezes de regiões interlaminares não-planares (ondulações), estes materiais podem experimentar uma grande variedade de diferentes modos de falhas que precedem os carregamentos cisalhantes.

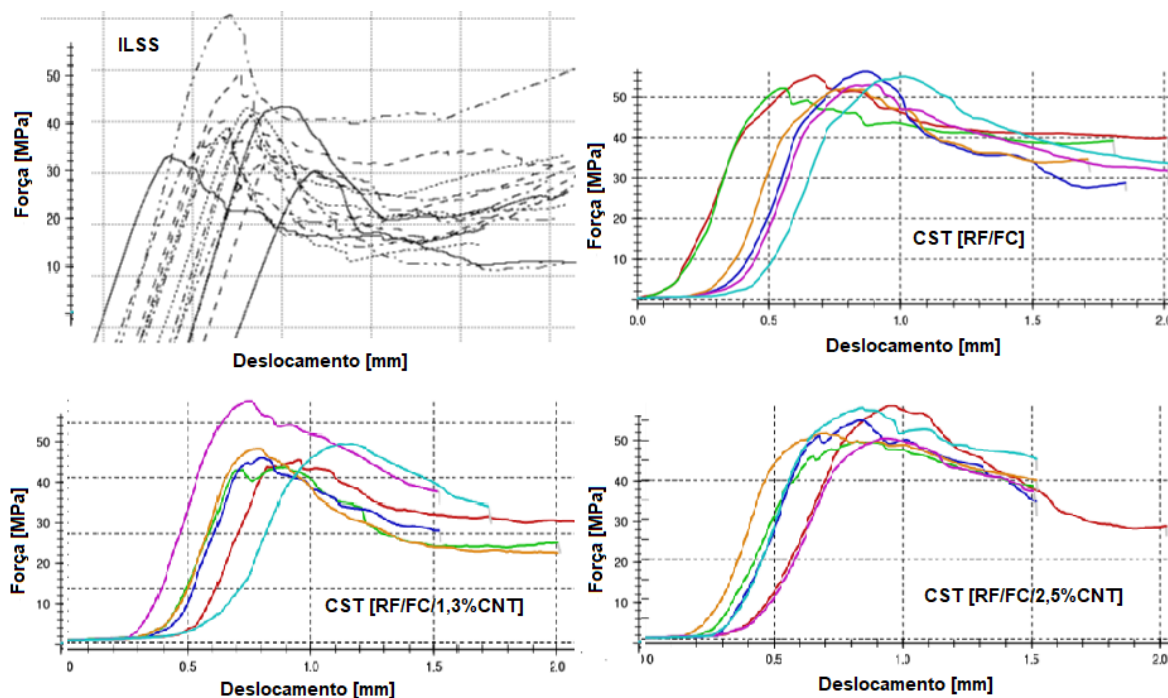
Figura 4.21 – Distribuição de tensões de cisalhamento em uma amostra de resina epóxi/fibras de vidro: a) ILSS e b) CST.



Fonte: adaptado de (ROSSELLI, SANTARE, 1997).

A Figura 4.22 apresenta um número de experimentos realizados envolvendo curvas de ILSS em função da deformação. Como pode ser observado, em todos os casos ocorreu um crescimento gradual e linear (monotônico) até a ocorrência de uma queda abrupta após os carregamentos atingirem um valor máximo (pico), desenvolvendo a falha interlaminar nas amostras analisadas. Desta forma, o comportamento encontrado em todos os casos foi característico de falhas por cisalhamento e não por flexão.

Figura 4.22 – Curvas obtidas a partir dos ensaios de cisalhamento das amostras avaliadas neste estudo: a) ILSS e b) CST.



Fonte: Elaborado pela autora

A Tabela 11, obtida a partir da análise dos resultados provenientes da Figura 4.22 apresenta os resultados obtidos de ambos os ensaios (ILSS e CST), permitindo avaliar a qualidade da interface fibra/matriz dos laminados processados. A partir dos resultados encontrados nos ensaios de ILSS, observa-se um pequeno aumento na resistência ao cisalhamento interlaminar em compósitos com adição de 2,5% em massa de CNT, porém, levando-se em conta o desvio padrão os resultados encontrados são similares. Este mesmo comportamento foi evidenciado quando da utilização de ensaios por CST.

Tabela 11 – Resultados obtidos pelo ILSS e CST dos laminados de RF/FC.

RF/FC	ILSS [MPa]	CST [MPa]
0%CNT	42,74 ± 6,14	53,99 ± 3,32
1,3%CNT	41,58 ± 4,08	48,63 ± 9,16
2,5%CNT	44,51 ± 8,90	54,05 ± 7,27

Fonte: Elaborada pela autora.

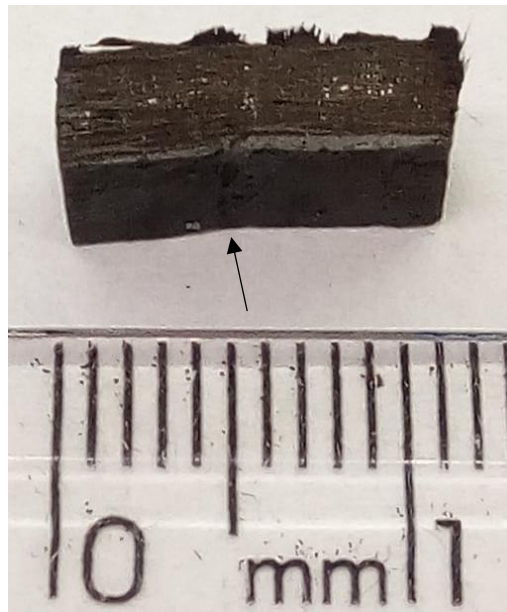
Resultados similares foram encontrados na literatura considerando compósitos de resina epóxi/fibras de vidro/CNT, quando uma avaliação estatística é considerada (FAN et al., 2008). Neste estudo, embora tenham sido encontradas diferenças de até 18% nos valores de ILSS, quando estes resultados são tratados estatisticamente, estas diferenças deixam de existir. Os autores atribuem estes resultados a diversos fatores, entre estes: problemas com a dispersão de nanotubos de carbono na matriz polimérica e problemas experimentais, uma vez que, neste caso em específico, as amostras falharam ocorrendo diferentes modos sobrepostos entre estes por compressão, indentação flexão e cisalhamento interlaminar. Entretanto, os autores consideram que o ensaio de CST, por promover carregamentos mais puros àqueles induzidos por ILSS, minimizam estes problemas.

Desta forma, a semelhança dos resultados obtidos para amostras com e sem nanotubos de carbono, quando analisadas a partir dos ensaios de ILSS e CST, podem ser atribuídas, principalmente, a distribuição e a dispersão dos nanotubos de carbono no interior da resina furfurílica.

Quando comparada com valores disponíveis na literatura, a faixa de valores encontrada neste trabalho encontra-se concordante, uma vez que foram encontrados valores na faixa de 30 a 70 MPa para ILSS (COSTA; ALMEIDA; REZENDE, 2001; SANTARE; ADVANI, 2008), e entre 25 a 60 MPa para CST (BOTELHO, 2005; SANTARE; ADVANI, 2008).

A Figura 4.23 apresenta uma fotomicrografia evidenciando falhas interlaminares em uma amostra de RF/FC após esta ter sido submetida ao ensaio de ILSS. Como pode ser observado, a falha ocorreu como interlaminar, validando o ensaio realizado. Este tipo de falha ocorreu em todas as amostras analisadas, mostrando que a presença de nanotubos de carbono não induziu a diferentes modos de falhas. De acordo com a literatura, estas falhas podem ser induzidas por vazios, trincas, regiões delaminadas ou mesmo pela presença de nanotubos de carbono, principalmente, aqueles que apresentam baixa adesão, ou seja, uma interface ruim com a matriz polimérica (SANTARE; ADVANI, 2008).

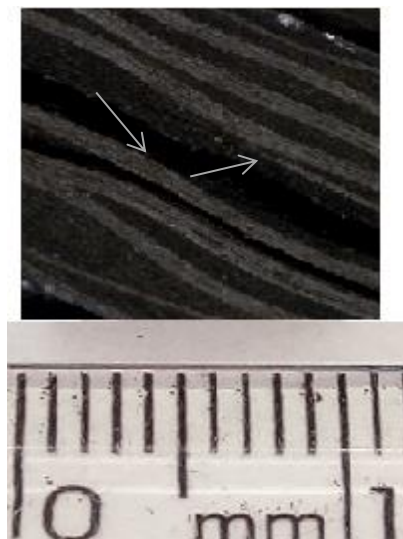
Figura 4.23 – Fractografia do compósito RF/FC após o ensaio de ILSS.



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 4.24 apresenta uma fotomicrografia evidenciando falhas interlaminares em uma amostra de RF/FC após esta ter sido submetida a ensaio de CST.

Figura 4.24 – Fractografia do compósito RF/FC após o ensaio de CST.



Fonte: Elaborada pela autora.

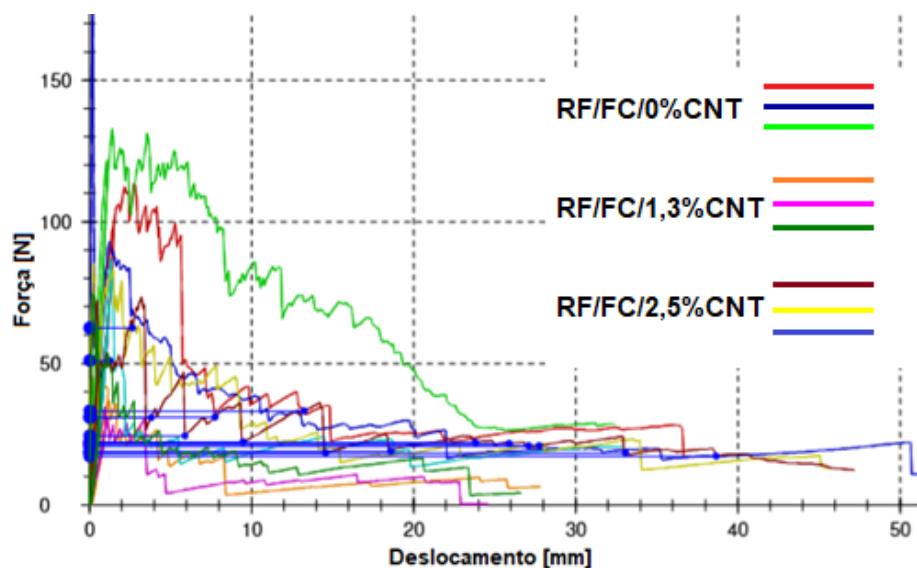
4.6.2 Avaliação da tenacidade de fratura via DCB e ENF

Atualmente, pesquisas envolvendo a propagação de trincas em compósitos estruturais tornaram-se o foco de diversos autores. A caracterização da fratura da trinca em compósitos não é uma tarefa fácil de ser realizada, uma vez que é experimentalmente difícil induzir o crescimento da delaminação a alta velocidade de uma maneira simples e controlada. A presença de uma trinca em uma estrutura geralmente induz altas concentrações de tensão na ponta da trinca e a mecânica da fratura provê meios pelos quais o campo de tensões na ponta da trinca, bem como as deformações elásticas, pode ser caracterizado (REIS, 2016). Ainda, de acordo com trabalhos disponíveis na literatura (VALOROSO, 2013; YOUSEFPOUR; HOJJATI; IMMARIGEON, 2004; YUAN et al., 2001), o efeito da trinca no material pode ser visto de duas formas diferentes. Na primeira, estes podem ser considerados como não homogêneos analisando-se a trinca em uma escala microscópica, o que leva em conta as propriedades mecânicas de cada fase em separado, uma vez que a ponta da trinca afeta somente uma delas por vez. Outra maneira é considerar o material como sendo anisotrópico, onde suas propriedades são determinadas por uma combinação das propriedades individuais dos constituintes (REIS, 2016).

Desta forma, a determinação da resistência à fratura de compósitos estruturais é de fundamental importância na predição da propagação da delaminação em estruturas feitas por esses materiais, muitas vezes sendo regida pelos modos I e II de fratura (VALOROSO, 2013).

A Figura 4.25 apresenta os resultados provenientes dos ensaios de DCB para os compósitos de resina furfúrica/fibras de carbono com e sem nanotubos de carbono. Como pode ser observado, o gráfico apresenta um formato serrilhado, em que o pico mais elevado representa a máxima força aplicada antes do início de propagação da trinca. Posteriormente, os outros picos representam as forças suportadas pelo material durante o processo de propagação da trinca. Esse aspecto de picos e vales é devido à ação da fibra de carbono como reforço do compósito que impede a propagação abrupta da trinca, porém, este comportamento também pode ter tido a contribuição dos nanotubos de carbono introduzidos.

Figura 4.25 – Gráficos de força x deslocamento obtidos a partir do ensaio por DCB.



Fonte: Produção do próprio autor.

Gráficos similares a estes foram também obtidos a partir dos ensaios de ENF. Desta forma, de posse dos gráficos de DCB e ENF foi possível calcular os valores de G_{Ic} e G_{IIc} , conforme apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados obtidos a partir dos ensaios de DCB e ENF para os laminados de RF/FC.

RF/FC	G_{Ic} [J/M^2]	G_{IIc} [J/M^2]
0%CNT	$1153,47 \pm 38,52$	$1623,21 \pm 83,24$
1,3%CNT	$261,45 \pm 12,36$	$1214,23 \pm 49,23$
2,5%CNT	$385,88 \pm 15,34$	$1283,24 \pm 39,80$

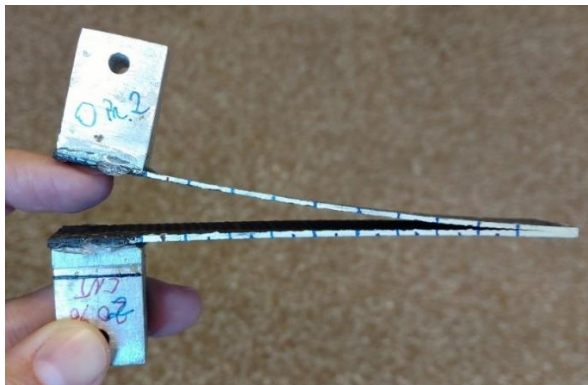
Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 12, os valores médios encontrados da resistência à tenacidade à fratura interlaminar, tanto considerando modo I quanto modo II, para os compósitos em estudo, diminuíram, demonstrando que houve uma redução em sua resistência, quando da presença de nanotubos de carbono.

A explicação a essa redução na tenacidade à fratura com a presença de nanotubos de carbono pode estar relacionada à formação de tensões residuais, por consequência da formação de nucleadores de trincas (elemento estranho), como microtrincas e microvazios, e aparição dos poros originados na própria matriz do laminado, facilitando a propagação da trinca.

Na Figura 4.26 fica evidente que durante o ensaio de DCB, a trinca se propagou quase até o final do material.

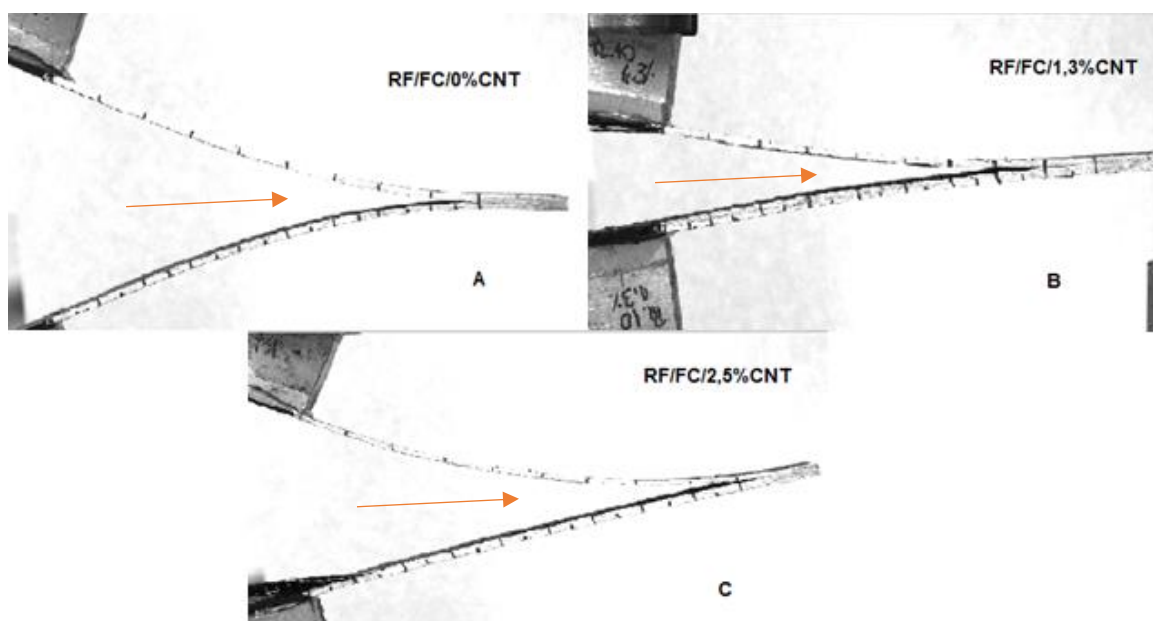
Figura 4.26 – CDP após o ensaio de DCB.



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 4.27 apresenta o processo de propagação da trinca para os laminados RF/FC/CNT (0; 1,3 e 2,5% - A, B, C). Como pode ser observado a partir destas imagens, as trincas se propagam de forma retilínea, no sentido da força de cisalhamento (indicada pela seta). A trinca tende a desviar-se do plano em favor das principais tensões máximas de cisalhamento a qual o material foi submetido, especialmente nas amostras com CNT. Isso também ocorreu no ensaio de ENF apresentado a seguir.

Figura 4.27 – Micrografias após o ensaio de DCB das amostras RF/FC/ (0, 1,3 e 2,5% CNT).



Fonte: Elaborada pela autora.

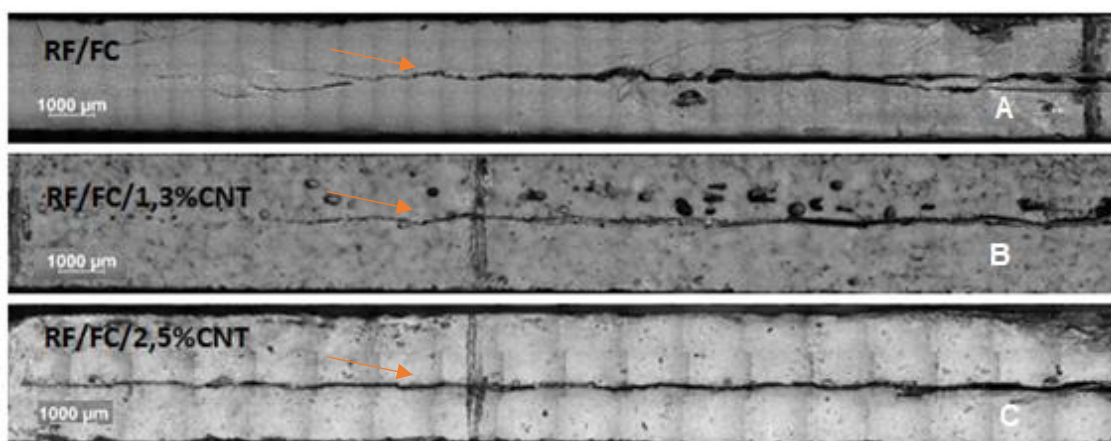
As Figuras 4.28 (a), (b) e (c) ilustram o processo de propagação da trinca para os laminados submetidos ao ensaio de ENF. Como pode ser observado a partir destas imagens, as trincas se propagam de forma retilínea como o esperado, no sentido da força de cisalhamento (indicada pela seta).

A Figura 4.28 (a) apresenta o comportamento em que a trinca se propaga quando submetida a tensões de cisalhamento em amostras de referência, ou seja, sem a presença dos nanotubos de carbono. Ao nível microscópico, a trinca tende a desviar-se do plano em favor das principais tensões máximas de cisalhamento a qual o material foi submetido.

Entretanto, devido à existência dos nanotubos de carbono na região interfacial das amostras avaliadas a partir das Figuras 4.28 (b) e 4.28 (c), conclui-se que provavelmente problemas relacionados à dispersão destas nanopartículas na resina furfurílica geraram falhas que, por sua vez, diminuíram ainda mais a resistência à propagação da fratura.

Em geral, os processos de fratura em compósitos são complexos. Estudos realizados em várias aplicações de compósitos têm mostrado que durante a fratura diversos mecanismos podem ocorrer simultaneamente tais como trincas na matriz, deslizamento e rompimento das fibras, delaminações e descolamentos interfaciais entre fibras e matriz, e quando na presença de cargas nanométricas, estes efeitos são ainda mais presentes (LEE et al., 2012).

Figura 4.28 – Micrografias após o ensaio de ENF das amostras RF/FC/ (0, 1,3 e 2,5%CNT).



Fonte: Autoria própria.

4.6.3 Impacto

Os modos de falha para laminados termorrígidos estruturais, principalmente aqueles constituídos de nanorreforços, sujeitos a impactos de baixa energia, são complexos e geralmente não oferecem muitas evidências visíveis. Devido ao grande aumento de estruturas contendo nanorreforços aplicadas na área aeroespacial, um maior entendimento sobre a resposta destes laminados a grande variedade de esforços por impacto a que estão sujeitos, torna-se necessário.

Durante o desenvolvimento deste trabalho, ensaios de impacto foram realizados na Universidade da Califórnia (*San Diego*) e, com este propósito, foi preparado um dispositivo para a fixação de amostras com dimensões de 105 mm x 120 mm x 2-3 mm de espessura, de acordo com a ASTM D7136, específico para as amostras deste estudo. Antes de cada impacto, a energia potencial desejada foi calculada, como apresentado no Anexo B desta tese. Para este trabalho de pesquisa, as energias de impacto utilizadas foram 5, 10 e 20 J. Estes ensaios foram realizados objetivando avaliar a contribuição dos nanotubos de carbono quanto à resistência ao impacto, de forma a corroborar com as informações obtidas a partir dos ensaios de mecânica da fratura.

Após a realização de cada ensaio, os danos foram examinados com a utilização de análises por ultrassom. Para isso utilizou-se um sistema de pulso-eco Scan A, com um sensor de 5 MHz conectado a um sistema denominado *automation Pocket UT* versão V1.81, como anteriormente apresentado na seção 3.9.3. Se após este pré-teste fosse detectada a presença de falhas, então era utilizado adicionalmente um sistema C-Scan, utilizando um transmissor de 5MHz. Com esta finalidade foi utilizado um equipamento *NDT Automation 36" Lab Ultrason C-Scan System*, modelo UPKII-T36. A profundidade do impacto também foi analisada por um equipamento da *Mitutoyo model o ID-S1012E depth indicator*, com resolução de 0,01 mm. De posse dos resultados obtidos tanto a partir das análises de ultrassom, quanto da profundidade da superfície impactada foi possível estimar a área danificada por impacto.

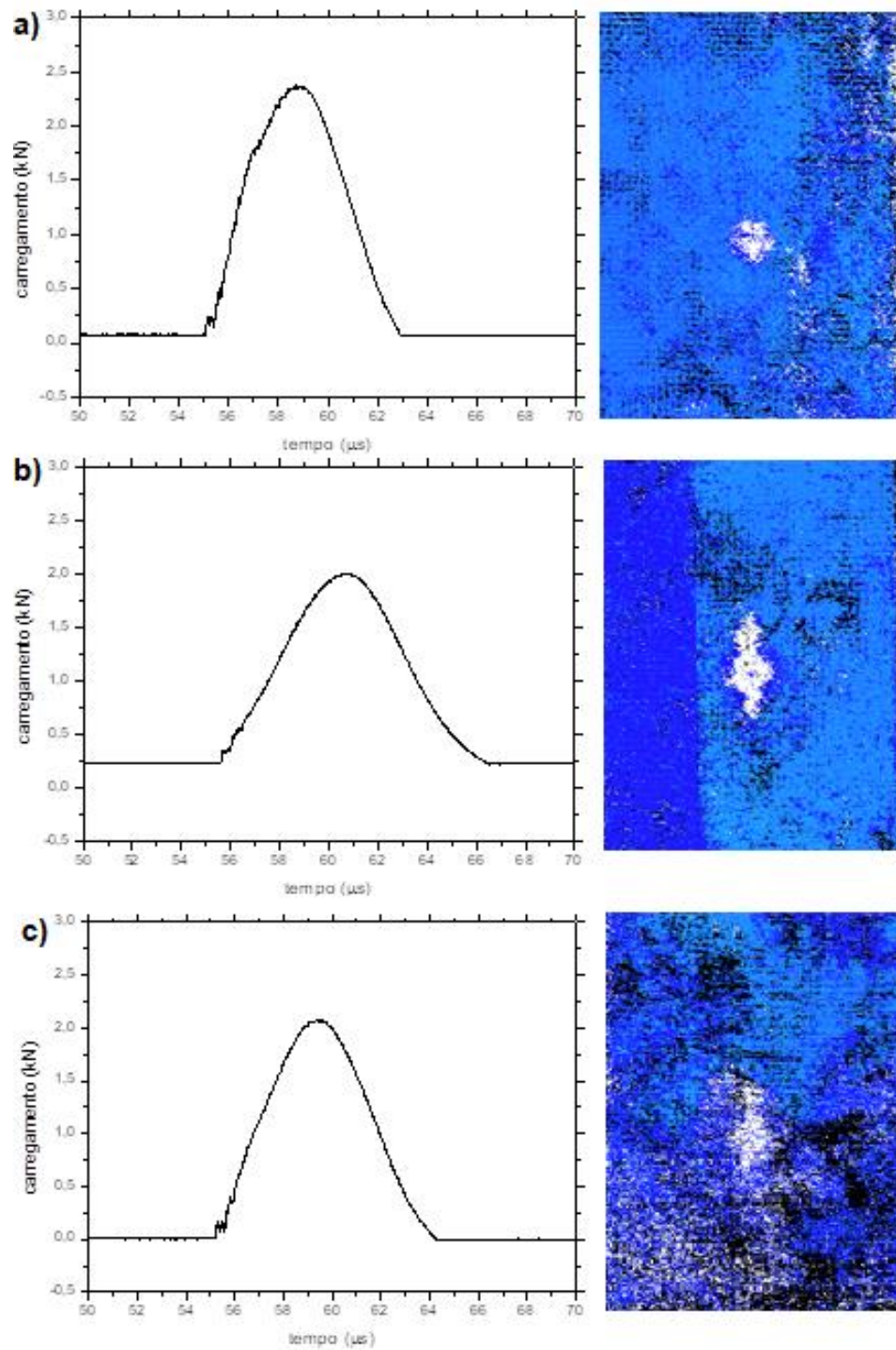
Para cada ensaio de impacto foram coletadas diversas informações levando-se principalmente em consideração, a velocidade, a energia e o tempo de impacto. Para isso, logo após o impacto, dados contendo a força do transdutor e informações do sistema de laser foram armazenados levando-se em consideração a voltagem de até 2 V. Estes dados foram convertidos em gráficos de carga em função do tempo de impacto. As Figuras 4.29, 4.30 e 4.31 apresentam os resultados de impacto encontrados para as

amostras de resina furfurílica sem e com a presença de nanotubos de carbono.

De acordo com os resultados encontrados, o comportamento quanto aos impactos a baixa velocidade nestes materiais pode ser dividido em duas categorias: danos visuais, na forma de indentação plástica e danos internos, tais como falhas das fibras, falhas na matriz e delaminações. De acordo com a literatura, existe uma correção entre a energia interna e a profundidade do impacto (KOSTOPOULOS et al., 2010). Como pode ser observado a partir da Figura 4.29, a presença de nanotubos de carbono na resina furfurílica, independentemente de sua quantidade, diminui a energia de impacto e, conseqüentemente, a resistência ao impacto dos laminados em estudo. De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, esta redução foi de aproximadamente 15 % quando utilizada a energia de 5 J. Esta diminuição ocorreu, provavelmente, devido à fragilização da interface das camadas do laminado de resina furfurílica/fibras de carbono, quando da utilização de nanotubos de carbono, facilitando problemas inerentes a delaminações, como confirmado a partir dos resultados provenientes das análises de ultrassom (Figura 4.29).

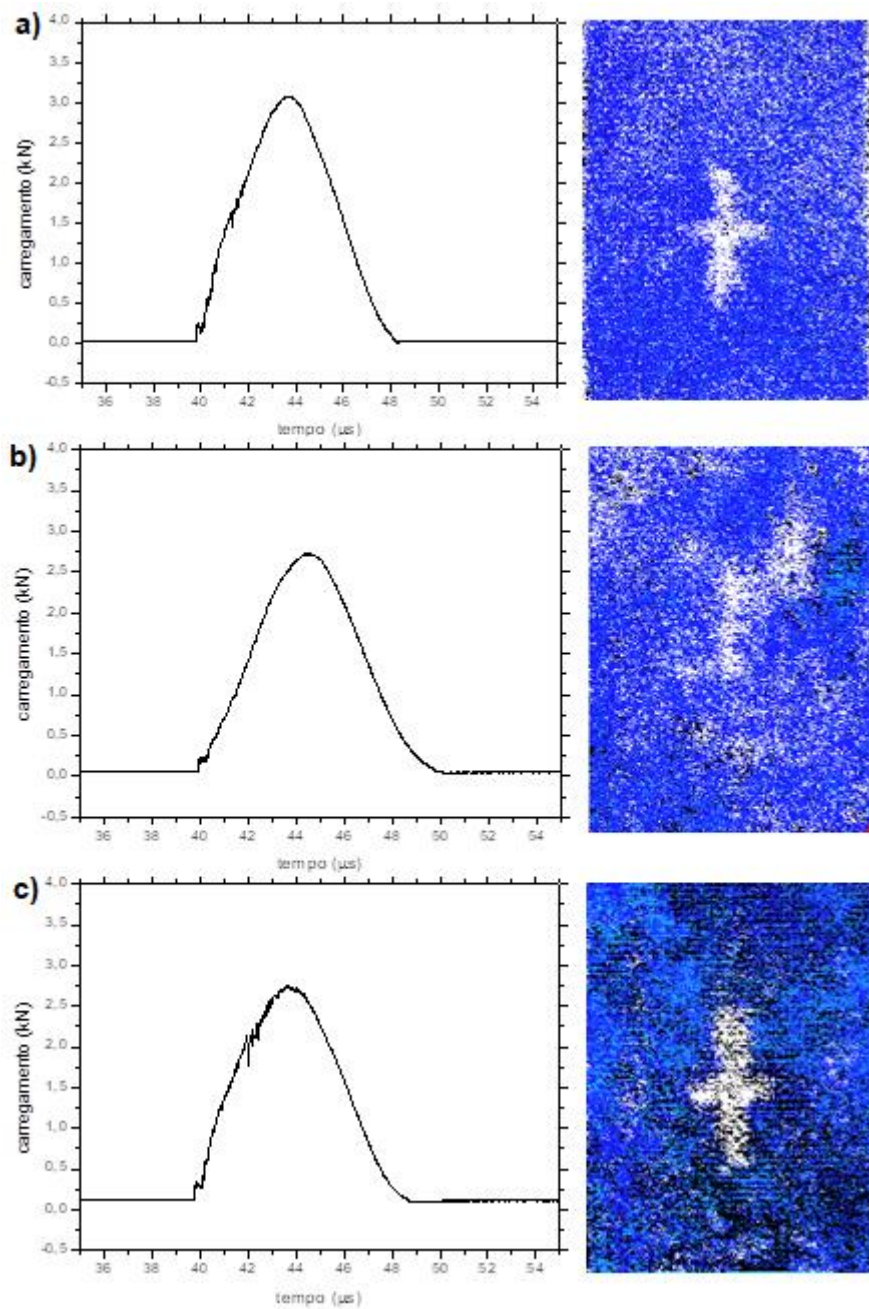
Desta forma, embora a literatura apresente que a utilização de nanotubos de carbono pode favorecer a boa adesão e a melhora no desempenho mecânico de compósitos obtidos com matriz termorrígida aditivada com nanotubos de carbono (YEH; TAI; LIN, 2008), esta melhora não foi verificada no presente trabalho, provavelmente devido à incorporação e dispersão dos nanotubos de carbono no interior da resina furfurílica ainda necessitar de melhorias quanto ao processamento utilizado.

Figura 4.29 – Comparação entre resultados dos laminados RF/FC/CNT considerando energia de impacto de 5J: a) 0% CNT; b) 1,3% CNT e c) 2,5% CNT.



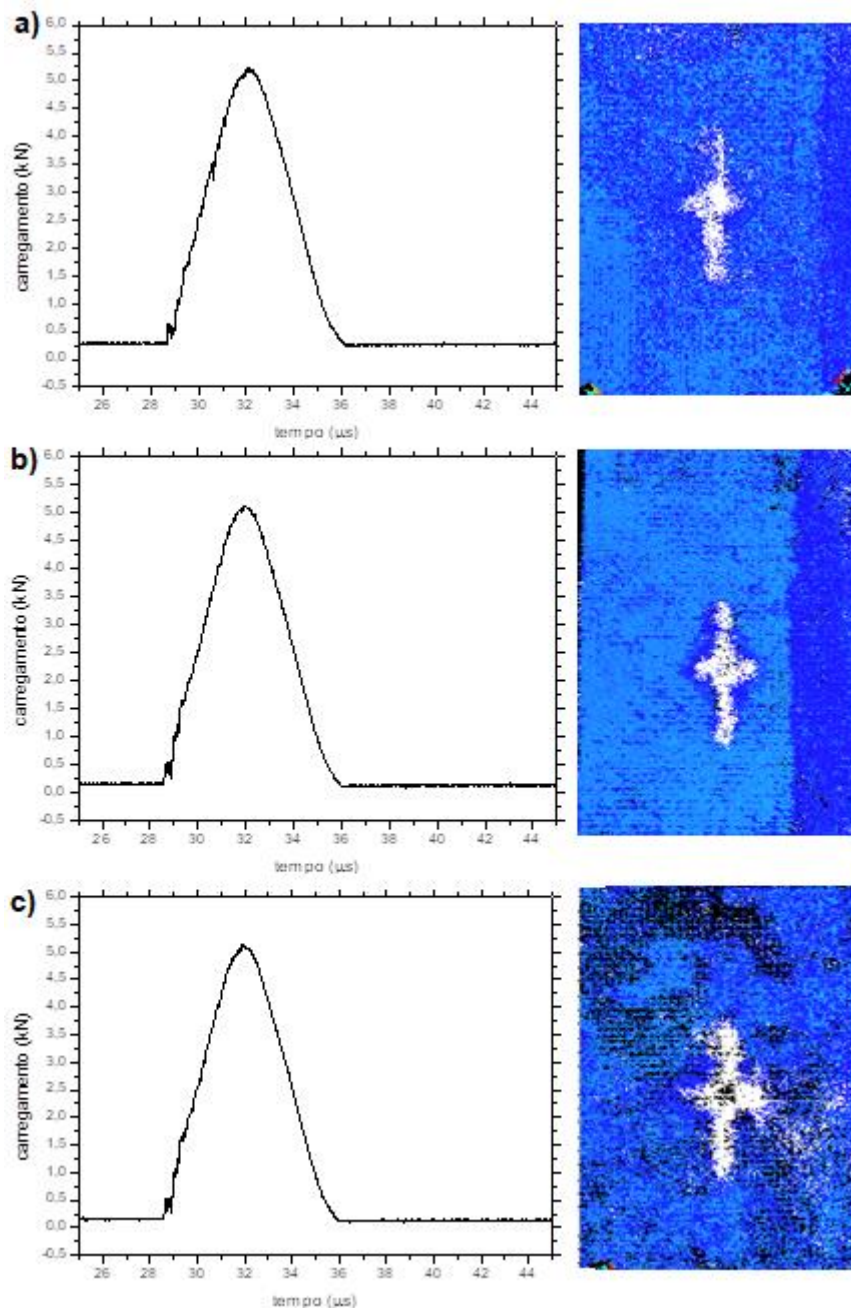
Fonte: Autoria própria.

Figura 4.30 – Comparação entre resultados dos laminados RF/FC/CNT considerando energia de impacto de 10J: a) 0%CNT; b) 1,3%CNT e c) 2,5%CNT.



Fonte: Autoria própria.

Figura 4.31 – Comparação entre resultados dos laminados RF/FC/CNT considerando energia de impacto de 20J: a) 0%CNT; b) 1,3%CNT e c) 2,5%CNT.



Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado a partir dos resultados provenientes da Figura 4.30, a presença de nanotubos de carbono na resina furfurílica, independentemente de sua quantidade, também ocasiona uma redução do valor da resistência ao impacto dos laminados em estudo, quando uma energia de 10 J é utilizada, porém, esta redução é menor do que aquela observada quando da utilização de cargas de 5 J (aproximadamente de 10 %). De acordo com a literatura, maiores diferenças são

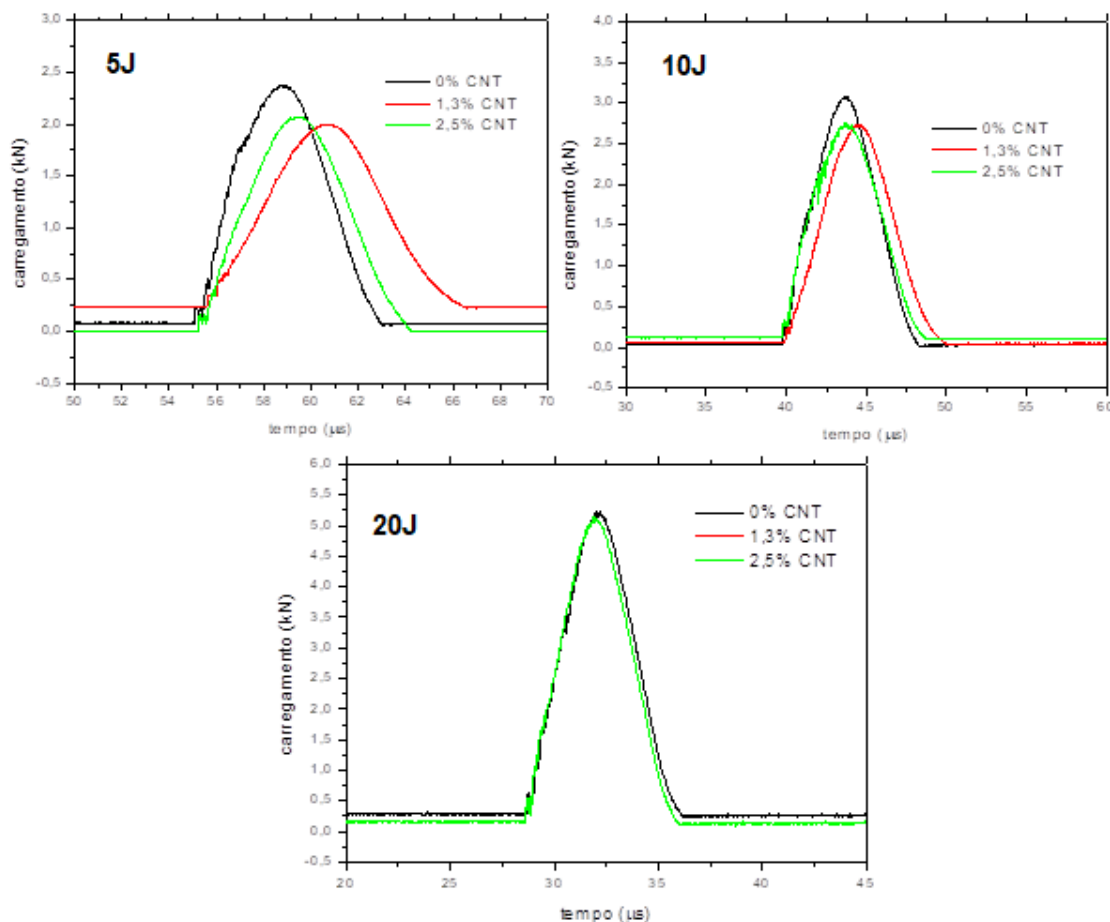
observadas em energias mais baixas, devido à maior sensibilidade encontrada durante a transferência desta energia (KIM; WELCH; KEDWARD, 2003).

Porém, quando energias de impacto iguais ou superiores a 20 J são utilizadas, não são verificadas diferenças significativas, seja na carga de impacto, seja no aspecto de falha observado por análises de ultrassom (Figura 4.31).

Pode-se observar que nos ensaios mecânicos de DCB também houve uma piora nos resultados ao adicionar os CNT, isso indica que os nanotubos de carbono podem ter prejudicado a interação matriz/reforço do compósito e diminuído sua resistência mecânica.

A Figura 4.32 apresenta um estudo comparativo das análises envolvendo diferentes níveis de impacto (5, 10 e 20 J). A partir desta análise pode ser evidenciado que quando menores valores de energia de impacto são utilizados, maiores são as diferenças provenientes da resposta de impacto envolvendo compósitos nanoestruturados com diferentes conteúdos de nanotubos de carbono.

Figura 4.32 – Comparação entre resultados dos laminados termorrígidos.



Fonte: Autoria própria.

Considerando a energia de impacto de 5 J, não somente a carga máxima de impacto é diferente para cada tipo de amostra, mas também pode ser observado um deslocamento no tempo final de carregamento, evidenciando que a presença dos nanotubos torna a amostra mais tenaz.

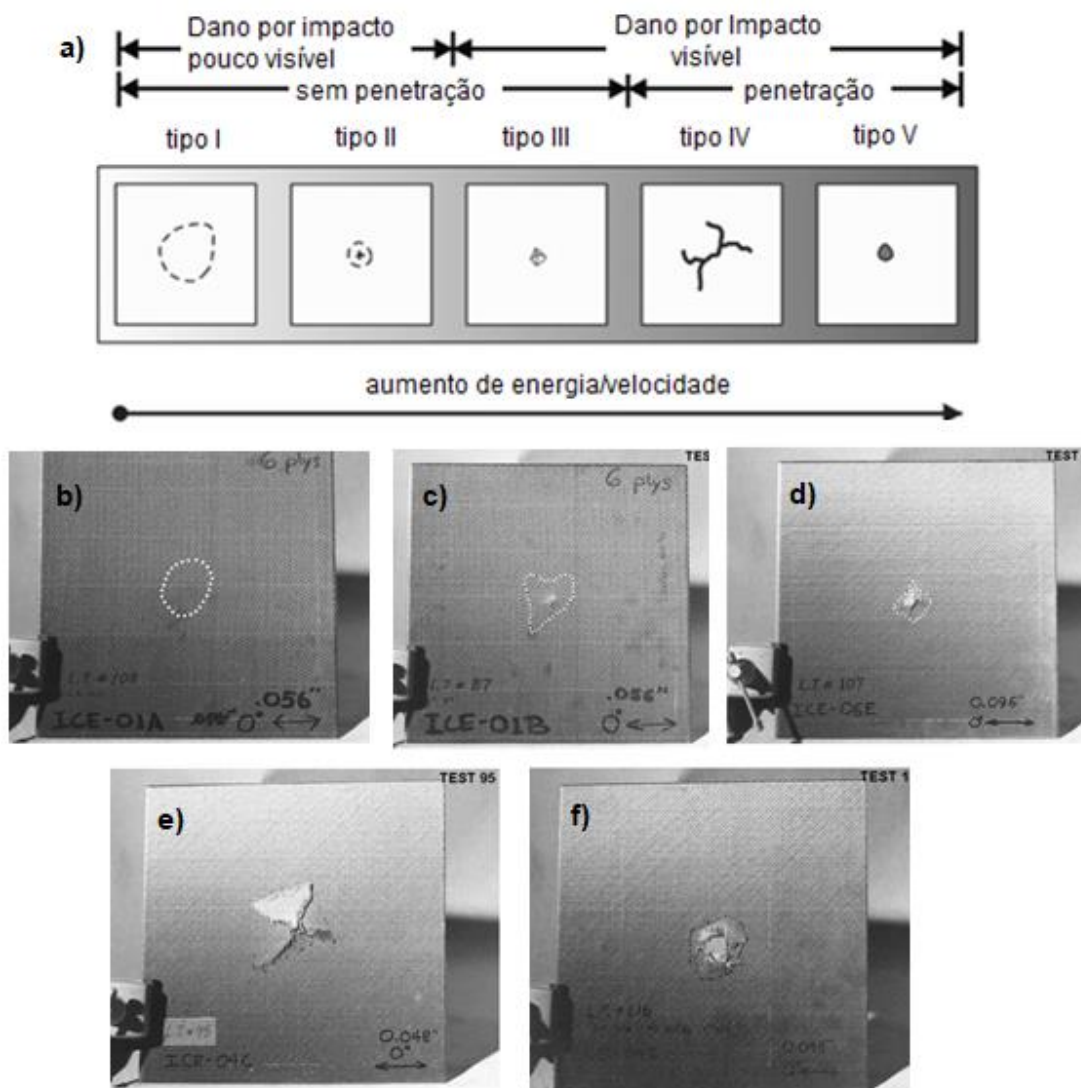
Ainda, de acordo com informações disponíveis na literatura (KIM; WELCH; KEDWARD, 2003), para compósitos estruturais poliméricos, pelo menos 5 (cinco) diferentes modos de falhas são relatados, envolvendo diferentes níveis de energia de impacto, natureza da matriz, reforço e interface do compósito, espessura da amostra, tipo de impactador e técnica de análise, etc. Geralmente, a natureza do dano não é monotônica o que acaba dificultando, em muitos casos, este tipo de classificação. A Tabela 13 apresenta as principais propriedades observadas em cada caso e a Figura 4.33 exemplifica este tipo de classificação envolvendo um compósito de fibras de carbono/epóxi com 4 mm de espessura (reforço em tecido *plain weave*) (KIM; WELCH; KEDWARD, 2003).

Tabela 13 – Modos de falhas em impacto para compósitos estruturais.

Tipo	Nome	Descrição	Exemplo
I	Delaminação	Formato em elipse – crescimento do formato com aumento da carga de impacto e transferência de energia – início das delaminações.	Figura 4.33a
II	Falha da Fibra	Falha localizada com rompimento de filhas – somente delaminações na região de impacto.	Figura 4.33b
III	Falha através da espessura – sem penetração	Falha no compósito através da espessura da amostra geralmente acompanhada de múltiplas delaminações	Figura 4.33c
IV	Falha com pequena penetração	Pequena penetração a partir de áreas delaminadas	Figura 4.33d
V	Penetração completa	A energia foi excessiva permitindo a penetração completa do projétil, geralmente ocasionando uma grande área de falha.	Figura 4.33e

Fonte: (KIM; WELCH; KEDWARD, 2003 - modificado)

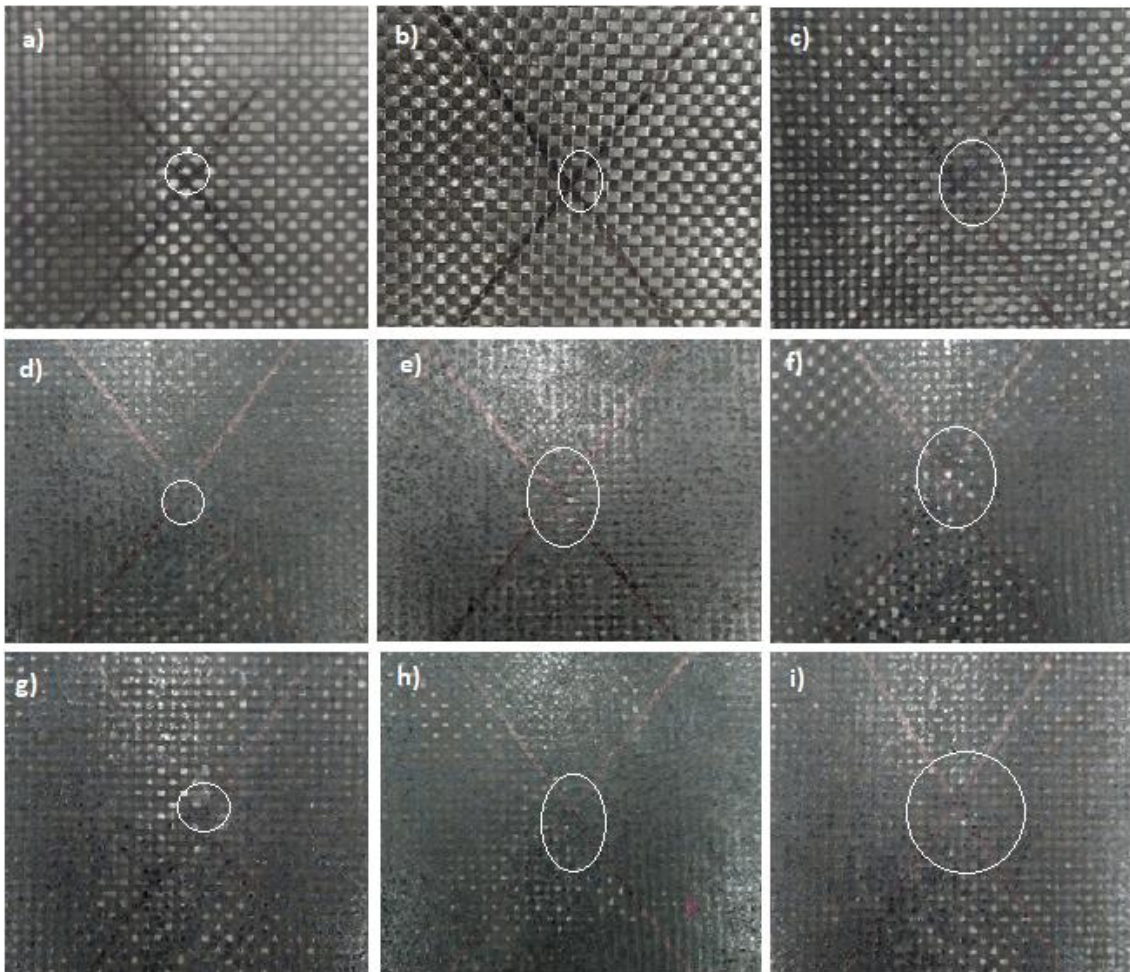
Figura 4.33 – Comparação entre resultados dos laminados termorrígidos: a) modelo genérico; b) modo I; c) modo II, d) modo III, e) modo IV e f) modo V.



Fonte: (KIM; WELCH; KEDWARD, 2003 - modificado).

A Figura 4.34 apresenta os aspectos de falha dos laminados de resina furfurílica/CNT/fibras de carbono após serem ensaiados por impacto, envolvendo diferentes conteúdos de CNT e energias de 5, 10 e 20 J, respectivamente. Como pode ser observado, em todos os casos as fraturas ocorreram de acordo com os tipos I/II, ou seja, as falhas ocorreram através da espessura da amostra, possivelmente acompanhadas de múltiplas delaminações.

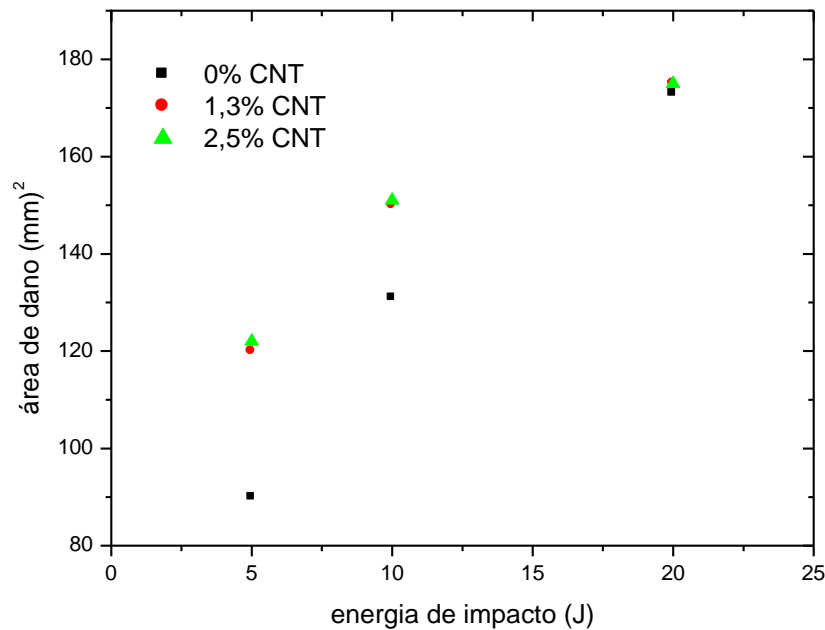
Figura 4.34 – Falhas que ocorreram após impacto nas amostras de RF/FC/CNT: a), b) e c) 5 J; d), e) e f) 10 J e g), h) e i) 20 J.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 4.35 apresenta uma avaliação considerando a área total delaminada em função da energia de impacto. Como esperado, o tamanho da área de dano aumenta com o aumento da energia de impacto para todas as amostras avaliadas. Ainda, pode ser observado que o tamanho do dano aumenta pouco com o aumento da quantidade de nanotubos de carbono.

Figura 4.35 – Área de dano em função da energia de impacto para laminados de RF/FC/CNT.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com os resultados encontrados esta redução da área de delaminação é de até 25 %, quando considerado energia de impacto de 5 J e de até 15 % quando considerada a energia de impacto de 10 J. Como esperado, a área de dano de amostras com e sem nanotubos de carbono foi praticamente a mesma quando considerada a energia de impacto de 20 J.

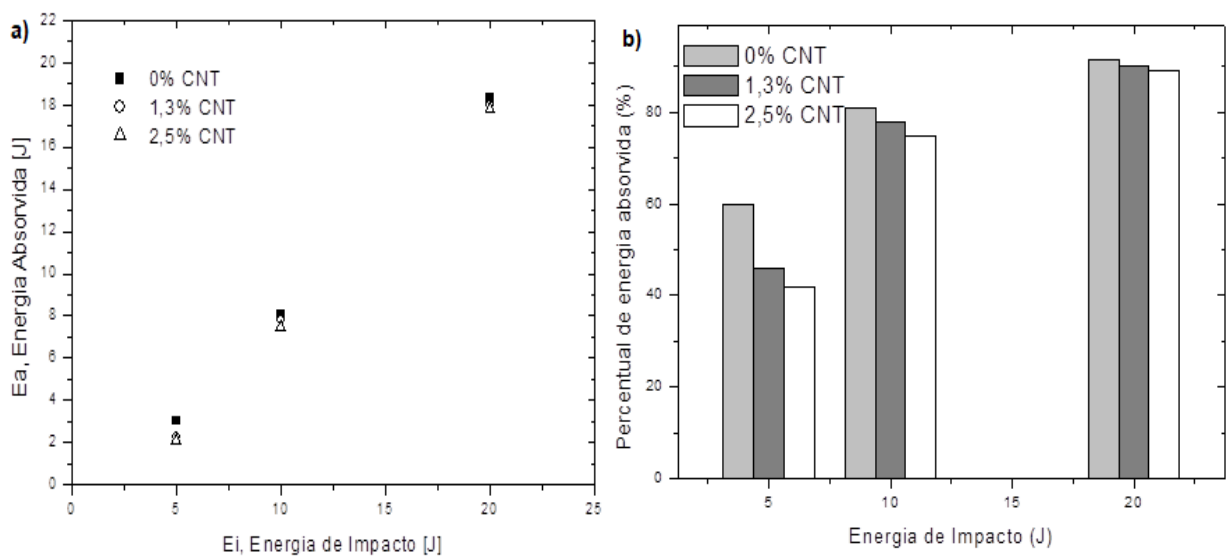
Este comportamento encontra-se associado tanto com a capacidade de absorção de energia de impacto do compósito quanto com ao aspecto de falha do laminado, sendo este concordante com os demais resultados encontrados quanto às propriedades de impacto nesta tese de doutorado.

A energia de impacto e a energia absorvida usualmente são consideradas como importantes parâmetros que podem, e devem, serem utilizadas com o objetivo de avaliar a resposta de impacto e, conseqüentemente, a resistência do laminado. A energia de impacto é definida como a quantidade total de energia introduzida na amostra, enquanto a energia absorvida é aquela absorvida pela amostra durante o evento de impacto (WANG, 2015).

Neste trabalho, a energia absorvida para todas as amostras ensaiadas foi calculada a partir da integração da área observada no diagrama força-deslocamento. O perfil de energia envolvendo o impacto e a energia absorvida é apresentado na Figura 4.32 como pode ser observado, e já era esperado, o aumento da energia absorvida ocorre com o aumento da energia de impacto.

Na Figura 4.36 também pode ser observada a variação da energia absorvida como uma porcentagem da energia de impacto para diferentes níveis de energia. Para carregamentos mais baixos (5 J, principalmente), o aumento do conteúdo de nanotubos de carbono faz com que o laminado absorva uma menor quantidade de energia de impacto. Este comportamento está associado a pelo menos dois fenômenos principais: aumento da ductilidade da matriz polimérica, devido à presença dos nanotubos de carbono e maior dissipação de energia devido a eventuais problemas de delaminação potencializados pela presença dos CNTs.

Figura 4.36 – Perfil de energia absorvida pelos laminados de RF/FC/CNT (a) e diagrama da porcentagem de energia absorvida (b).



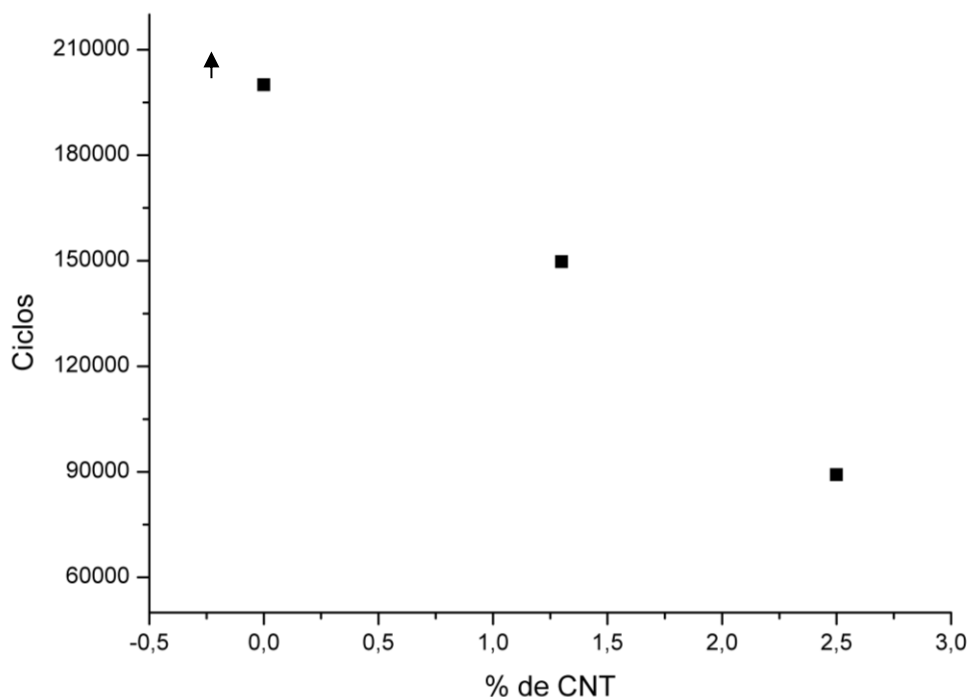
Fonte: Autoria própria.

4.6.4 Fadiga

O ensaio de fadiga foi realizado com o propósito de dar subsídios para a avaliação da influência dos nanotubos de carbono no desempenho mecânico dos compósitos avaliados neste trabalho. Este ensaio foi realizado inicialmente com a utilização de carregamentos de 60 e 70% da carga máxima encontrada no ensaio de tração, como apresentado no item 4.8.1, que foram de 240 e 280 MPa, respectivamente, para a análise. O objetivo principal deste ensaio foi avaliar se o material suportaria estes carregamentos por mais de 200 mil ciclos, uma vez que esta capacidade consiste em um dos requisitos para aprovação estrutural em aplicações aeronáuticas.

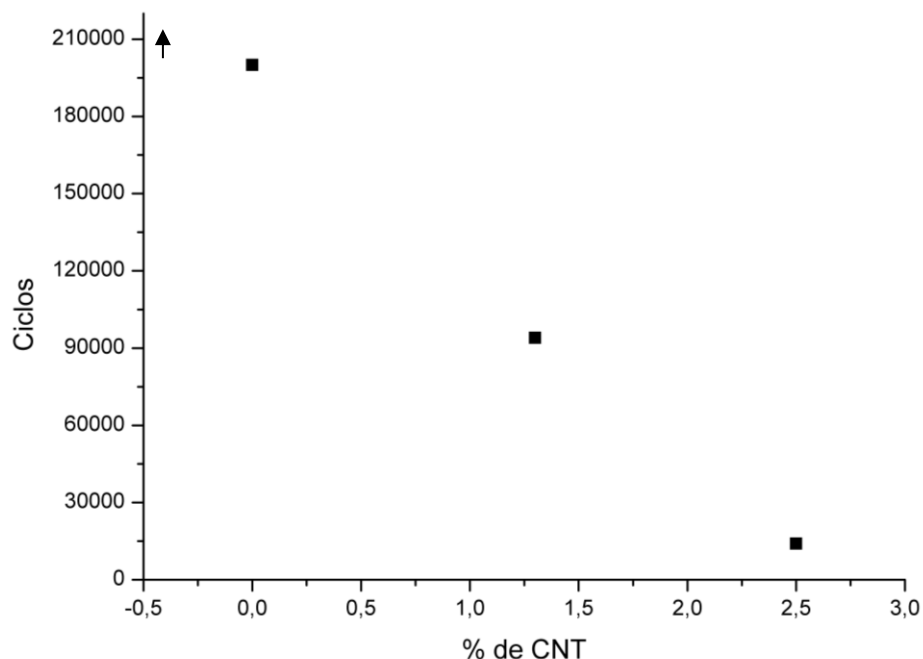
Durante o ensaio foi utilizada a frequência de 5 Hz, e após ser atingido 200 mil ciclos este foi interrompido, independentemente da amostra apresentar fratura ou não. Nas Figuras 4.37 e 4.38 são apresentadas a distribuição de ciclos pela variação dos compósitos, puro e com adição de CNT.

Figura 4.37 – Distribuição dos ciclos de fadiga com 60% de carga.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.38 – Distribuição dos ciclos de fadiga com 70% de carga.



Fonte: Elaborada pela autora.

Como pode ser observado, tanto para 60 % quanto para 70 % da carga máxima de ruptura, o material de referência (RF/FC puro) alcança os 200 mil ciclos, ultrapassando consideravelmente esta meta. Porém, os compósitos nanoestruturados com 1,3 e 2,5 % em massa de CNT não atingiram os 200 mil ciclos em nenhuma das tensões consideradas (240 e 280 MPa). Durante o desenvolvimento deste trabalho, foi ainda observado que quanto maior a adição de CNT mais severa foram as condições para este ensaio, pois as amostras se delaminavam em menores ciclos. Devido ao movimento repetitivo de tração e carga os CNT contribuíram para uma piora na qualidade do material, fazendo o mesmo se delaminar, camada por camada.

Entretanto, destaca-se que o comportamento encontrado neste trabalho foi o oposto ao apresentado por grande parte da literatura científica, onde a presença de nanotubos de carbono gera uma melhoria no desempenho em fadiga de compósitos estruturais. Neste contexto, foi observado por Loos e colaboradores (2012), que o efeito da introdução de nanotubos de carbono foi benéfico em compósitos constituídos de fibras de carbono e matriz epóxi, aumentando sua vida em fadiga em até 155 %. Ainda, Bortz e colaboradores (2011) concluíram que a introdução de CNT em resina epóxi curada com amina elevou a resistência à fadiga em 180 % e 365 %, quando da adição de 0,5 e 1,0 em massa deste nanorreforço, respectivamente.

Estas diferenças entre os dados obtidos no presente trabalho e os dados publicados podem estar associadas a presença de aglomerados de MWCNT devido a eventuais problemas de dispersão, o que gera uma maior concentração de tensões nessas regiões, promovendo uma falha prematura. Estes dados são concordantes com aqueles observados nos demais ensaios mecânicos apresentados nesta tese (cisalhamento, impacto, DCB e ENF).

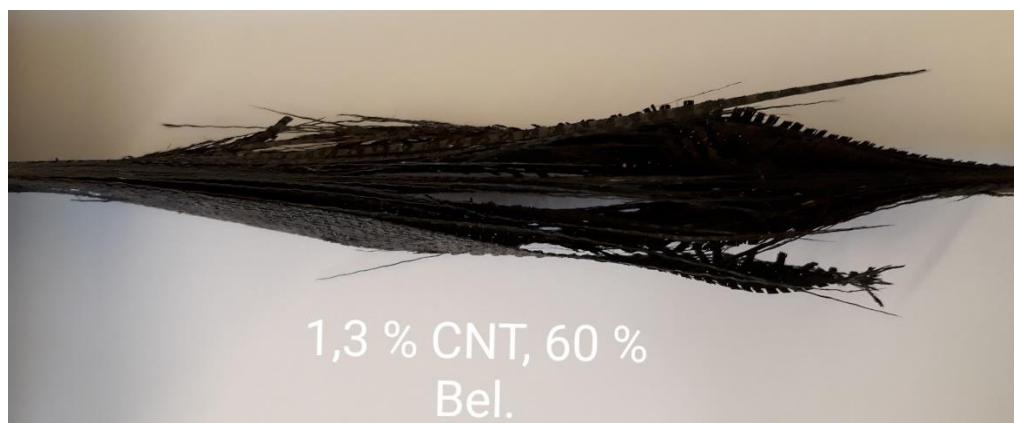
Após os ensaios mecânicos de fadiga foram realizadas análises visuais, com o objetivo de avaliar os modos de falha e avaliar a influência da adição de MWCNT no aspecto da fratura. As Figuras 4.39 a 4.41 apresentam os corpos de prova após os ensaios de fadiga. A partir desta análise, visualmente, é possível observar que na Figura 4.39 não foram evidenciadas falhas após a realização do ensaio de fadiga para amostras sem nanotubos de carbono. Porém, quando consideradas amostras com nanotubos de carbono (Figuras 4.40 e 4.41) verifica-se que a amostra sofreu delaminação iniciando-se na região central, finalizando com a fratura total, ou seja, aparentemente apresentando-se como fratura frágil.

Figura 4.39 – Amostra de RF/FC/0% CNT ensaiada com 60% de carga.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.40 – Amostra de RF/FC/1,3% CNT ensaiada com 60% de carga.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4.41 – Amostra de RF/FC/2,5% CNT ensaiada com 60% de carga.



Fonte: Elaborada pela autora.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

Baseado nos resultados apresentados nesta tese de doutorado se destacam as seguintes conclusões:

- A resina furfurílica foi sintetizada como comprovado pelas análises de FT-IR e pela caracterização química. Ainda, durante a síntese desta resina, foi possível o devido controle de sua viscosidade e cinética de cura, possibilitando sua utilização para a obtenção de compósitos estruturais.
- A dispersão dos CNT na resina foi realizada de forma parcial, possivelmente devido à elevada quantidade utilizada de CNT, promovendo sua aglomeração em algumas regiões, mesmo com a utilização de uma ponteira ultrassônica, o que pode ter acarretado tensões residuais nesses pontos, influenciando negativamente alguns dos resultados encontrados.
- As análises de TMA mostram que o coeficiente de expansão térmica linear (α) encontra-se dentro do esperado em comparação com a eficácia na substituição da resina furfurílica pela fenólica. A partir da análise de DMA conclui-se que a T_g observada para compósitos constituídos de resina furfurílica foi próxima à encontrada na literatura para a resina fenólica, a qualificando, neste requisito, para aplicações onde vem sendo utilizada a resina fenólica. Também pode ser concluído a partir dos resultados obtidos neste estudo, que a adição de CNT não alterou significativamente esse comportamento.
- O estudo do comportamento elétrico mostrou que a quantidade de CNT influencia diretamente na condutividade do material, tendo uma limitação do seu aumento possivelmente pela formação de barreiras, devido aos aglomerados formados dificultarem a propagação da corrente.

- A partir das análises de DCB, ENF, CST, ILSS, impacto e fadiga pode ser concluído que a presença dos nanotubos de carbono prejudicou o desempenho mecânico destes compósitos, provavelmente devido a eventuais problemas de dispersão deste nanorreforço no interior da resina furfurílica. Porém, quando analisado apenas o compósito constituído de fibras de carbono e resina furfurílica, pode ser concluído que este apresenta um comportamento mecânico próximo ao compósito de fibras de carbono/resina fenólica, podendo, desta forma, substituir este laminado quando estes requisitos são considerados.

- Desta forma, conclui-se que é possível ser considerada a substituição das resinas que vem tradicionalmente sendo utilizadas na área aeronáutica (fenólica e epóxi) por resina furfurílica, quando requisitos envolvendo propriedades térmicas e mecânicas são considerados. Entretanto, quando da utilização de nanotubos de carbono, novos estudos precisam ser conduzidos envolvendo, principalmente, a dispersão e distribuição destes nanorreforços na resina furfurílica.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Produzir em conjunto com os compósitos de resina furfurílica, compósitos de resina fenólica e até mesmo de resina epóxi, utilizando as mesmas fibras de carbono de reforço, mesmas condições de prensagem e mesmo padrão de caracterização e análises para que a comparação seja mais fiel e fácil de se comprovar a eficácia ou não na substituição da mesma.

- Realizar um estudo sistemático da percolação dos CNT na resina furfurílica para encontrar a quantidade ideal de eficiência de RF/CNT, bem como um estudo sistemático de funcionalização e dispersão dos CNT durante a síntese da resina.

- Estudar um meio mais eficiente de dispersão dos CNT no compósito para evitar os aglomerados.

- Avaliar a viabilidade econômica desse compósito.

5.3 PUBLICAÇÕES GERADAS COM O PRESENTE TRABALHO

- CONEJO, L. S.; OISHI, S. S.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. *Processamento de um compósito de bioresina e fibra de carbono para aplicação aeronáutica*. 2ª Jornada científica da pós-graduação em engenharia mecânica da UNESP (2ª Jornada), Guaratinguetá, Out. 2015.
- CONEJO, L. S.; MATIOLI, A. V.; OISHI, S. S.; BOTELHO, E. C. *Obtenção e caracterização de um compósito de fibra de carbono e resina furfurílica para aplicação aeronáutica*. XIII Congresso Brasileiro de Polímeros (13º CBPol), Natal, Out. 2015.
- CONEJO, L. S.; COSTA, M. L.; KOK W.; BOTELHO, E. C. *Processing and characterization of carbon/carbon composite material obtained from thermoplastic polymers*. 3rd Brazilian Conference on Composites Materials (BCCM 3), Gramado, Ago. 2016.
- CONEJO, L. S.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. *Caracterização do compósito aeronáutico de resina furfurílica, fibra de carbono e CNT*. 3ª Jornada científica da pós-graduação em engenharia mecânica da UNESP (3ª Jornada), Guaratinguetá, Set. 2016.
- CONEJO, L. S.; OISHI, S. S.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. *Degradation behavior of carbon nanotubes/phenol-furfuryl alcohol multifunctional composites with aerospace application*. *Materials Research Express*, vol.4, n.10, 2017.
- CONEJO, L. S.; OISHI, S. S.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. *Thermal behavior of phenol-furfuryl alcohol resin/carbon nanotubes composites*. *Materials Research Express*, vol.5, n.4, 2018.
- CONEJO, L. S.; OISHI, S. S.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. *Analysis of structural composites processed using CNT and bio resin to aeronautical applications*. 29th AeroMat Conference and Exposition, Orlando, Mai. 2018.

- CONEJO, L. S.; OISHI, S. S.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. *Análise dinâmico-mecânica no compósito multifuncional de resina furfurilica, fibra de carbono e CNT*. 2º Workshop da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Engenharia de Produção, Guaratinguetá, Set. 2018.

REFERÊNCIAS

AJAYAN, P. M. Nanotubes from Carbon. **Chemical Reviews**, Washington, v. 99, n. 7, p. 1787–1800, mai. 1999.

AJAYAN, P. M.; STEPHAN, O.; COLLIEX, C.; TRAUTH, D. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin--nanotube composite. **Science**, New York, v. 265, n. 5176, p. 1212–4, 1994.

ALAMUSI, H. N. et al. Prediction of thermal expansion properties of carbon nanotubes using molecular dynamics simulations. **Computational Materials Science**, v. 54, p. 249-254, 2012.

ALPATOVA, A. L. et al. Single-walled carbon nanotubes dispersed in aqueous media via non-covalent functionalization: effect of dispersant on the stability, cytotoxicity, and epigenetic toxicity of nanotube suspensions. **Water research**, Amsterdam, v. 44, n. 2, p. 505– 20, jan. 2010.

ANAZAWA, K.; SHIMOTANI, K.; MANABE, C.; WATANABE, H.; SHIMIZU, M. Highpurity carbon nanotubes synthesis method by an arc discharging in magnetic field. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 4, p. 739, 2002.

ANCELOTTI JR, A. C., **Influência da porosidade na resistência à fadiga de compósitos de fibra de carbono/epóxi**. Tese (Doutorado em Ciência - Física e Química de Materiais Aeroespaciais), Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 203 f., 2011.

ASTM **D3171**: Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials. West Conshohocken, 2015.

ASTM **D2344**: Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates. West Conshohocken, 2016.

ASTM **D7905**: Standard Test Method for Determination of the Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites. West Conshohocken, 2014.

ASTM **D7136**: Standard Test Method for Measuring the Damage Resistance of a Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composite to a Drop-Weight Impact Event. West Conshohocken, 2015.

ASTM **D257**: Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials. West Conshohocken, 2014.

ASTM **D7028**: Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA T_g) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) West Conshohocken, 2015.

ASTM **E831**: Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis. West Conshohocken, 2014.

ASTM **E1461**: Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method. West Conshohocken, 2013.

BANDEIRA, C. F. **Aplicação de frequências não convencionais na obtenção de curvas de DMA de compósitos poliméricos**. 2011. 178 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

BANDEIRA, C. F. **Obtenção e caracterização de compósitos de benzoxazina/fibra de carbono**. 2015. 206 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

BARSBEK, S.; THYGESEN, L. G. Poly(furfuryl alcohol) formation in neat furfuryl alcohol and in cymene studied by ATR-IR spectroscopy and density functional

theory (B3LYP) prediction of vibrational bands. **Vibrational Spectroscopy**, v.49, n.1, p.52-63, Jan. 2008.

BATISTA, N.L. **Influência das intempéries nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos PEI/fibra de carbono**. 2012. 114 f. Dissertação (Mestrado em Materiais e Processos de Fabricação) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2012.

BATISTA, N.L. **Estudo do efeito da cristalinidade nas propriedades mecânicas de compósitos termoplásticos com aplicações aeronáuticas**. 2015. 180 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

BERTARIONE, S. et al. Furfuryl alcohol polymerization in H – Y confined spaces: reaction mechanism and structure of carbocationic intermediates. **J. Phys. Chem. B**, v.112, n.9, p.2580-2589, Mar. 2008.

BOEING COMPANY. (21 de Dezembro de 2015). *Acontece na Boeing*. Acesso em 22 de Maio de 2017, disponível em <http://www.boeing.com.br/acontece-na-boeing/avioes-do-futuro.page>.

BOSE, S.; KHARE, R. A.; MOLDENAERS, P. Assessing the strengths and weaknesses of various types of pre-treatments of carbon nanotubes on the properties of polymer/carbon nanotubes composites: A critical review. **Polymer**, Amsterdam, v. 51, n. 5, p. 975–993, mar. 2010.

BORTZ, D. R., MERINO, C., MARTIN-GULLON, I. Carbon nanofibers enhanced the fracture toughness and fatigue performance of a structural epoxy system. **Composites Science and Technology**, v.71, n.1, p.31-38, 2011.

BOTELHO, E. C. **Estudo Reológico de Resinas Fenólicas e Furfurílica na Obtenção de Materiais Carbonosos**. 1998. 186 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Física de Plasmas), CTA/ITA, São José dos Campos, 1998.

BOTELHO, E. C. **Compósitos Aeronáticos processados a partir de fibras de carbono impregnadas com poliamida 6/6 via processo de polimerização interfacial**. 2002. 308 f. Tese (Doutorado em Ciências – Engenharia aeronáutica), CTA/ITA, São José dos Campos, 2002.

BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C. Caracterização Mecânica de Compósitos de Poliamida/Fibra de Carbono Via Ensaios de Cisalhamento Interlaminar e de Mecânica da Fratura. **Polímeros**, São Carlos, v. 12, n. 3, p. 153-163, 2002.

BOTELHO, E. C. **Processamento e caracterização de compósitos de resina fenólica com nanotubos de carbono com aplicações aeroespaciais**. 2011. 179 f. Tese (livre-docência) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011.

BOTELHO, E. C. et al. Effects of carbon nanotube fillers dispersion on mechanical behavior of phenolic/carbon nanotube nanocomposite. **Journal of Materials Research**, v. 27, n. 18, p. 2342-2351, 2012.

BRITO JUNIOR, C. A. R. **Caracterização dinâmico-mecânica de compósitos metal-fibra e compósitos de fibras de carbono/resina epóxi para uso aeronáutico**. 2007. 151 f. Dissertação (Mestrado em Ciência - Física e Química de Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2007.

CALLISTER, W. D. Jr. **Fundamentos da Ciência e engenharia de materiais**. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

CÂNDIDO, G. M. **Influência do condicionamento ambiental na resistência à delaminação de borda livre em compósitos avançados**. 2001. 202 f. Tese (Doutorado em Ciência – Tecnologia de Fabricação) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2001.

CARBALLEIRA, P. **Mechanical and electrical properties of carbon nanofiber-ceramic nanoparticle-polymer composites** (Tese de doutorado). Technischen Universit Kaiserslautern, Kaiserslautern. 2010.

CHOURA, M. et al. Acid-catalyst polycondensation of furfuryl alcohol: Mechanisms of chromophore formation and cross-linking. **Macromolecules**, v.29, n.11, p.3839-3850, Mai. 1996.

CONEJO, L. S. **Obtenção e Caracterização Térmica de Compósitos Nanoestruturados de Resina Fenol-Furfurílica/CNT**. 2015. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

COSTA, M.L. **Estabelecimento de parâmetros de processamento de compósitos estruturais via análises térmica e viscosimétrica**. 1998. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica), ITA, São José dos Campos, 1998.

COSTA, M. L.; ALMEIDA, S. F. M. de; REZENDE, M. C. Resistência ao Cisalhamento Interlaminar de Compósitos com Resina Epóxi com Diferentes Arranjos das Fibras na Presença de Vazios. **Polímeros**, São Carlos, v. 11, n. 4, p. 182-189, 2001.

COSTA, M. L. **Efeitos do conteúdo de vazios no comportamento mecânico de compósitos avançados carbono/epóxi e carbomo/bismaleimida**. 2002. 201 f. Tese (Doutorado em Ciência - Física e Química de Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.

COSTA, M. L. et al. Structural carbon/epoxy prepregs properties comparison by thermal and rheological analysis. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, Philadelphia, v.45, n.10, p.1143-1153, 2006.

DEKA, H.; MISRA, M.; MOHANTY, A. Renewable resource based “all green composites” from kenaf biofiber and poly(furfuryl alcohol) bioresina. **Industrial Crops and Products**, v. 41, p. 94-101, 2013.

DELANEY, M. P. **Low Velocity Impacts of Variable Tip Radius on Carbon/Epoxy Plates**. 2013. 179 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Engenharia estrutural), University Of California, San Diego, 2013.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; NAFFAKH, M.; GÓMEZ, M. A.; et al. Development and characterization of PEEK/carbon nanotube composites. **Carbon**, Amsterdam, v. 47, n. 13, p. 3079–3090, nov. 2009.

DISFANI, M. N.; JAFARI, S-H. Assessment of intertube interactions in different functionalized multiwalled carbon nanotubes incorporated in a phenoxy resin. **PolymEngSci**, v.53, n.1, p.168-175, 2013.

DOMÍNGUEZ, J. C. et al. Study of the non-isothermal curing kinetics of polyfurfuryl alcohol bioresin by DSC using different amounts of catalyst. **Thermochimica Acta**, v.529, n.1, p.29-35, 2012.

DUNLOP, A. P.; PETERS, F. N. **The Furans**. American Chemical Society Monographs, n.119, 1953.

FAN, Z. et al. Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxycomposites enhanced with multi-walled carbon nanotubes. **Composites: Part A**, v.39, p.540–554, 2008.

FANG, Z., WANG, J., GU, A., TONG, L. Curing behavior and kinetic analysis of epoxy resin multi-walled carbon nanotubes composites. *Front. Mater. Sci, China*, v. 1, n. 4, p. 415-422, 2007.

FERRARI, V. M. **Estudo da cura de pré-impregnado de resina epoxídica/fibra de carbono por meio das técnicas DSC e DMTA**. 2005. 190 f. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica), ITA, São José dos Campos, 2005.

FICHA técnica do produto: **Purified Multi-walled carbon nanotubes**. China, 2014.

GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. Furan in polymer chemistry. **Progress in Polymer Science**, v.22, n.6, p. 1203-1379, may. 1997.

GANDINI, A. Polymers from renewable resources: a challenge for the future of macromolecular materials. **Macromolecules**, v.41, n.24, p.9491-9504, Oct. 2008.

GONZÁLEZ, R. et al. Polymerization of furfuryl alcohol with trifluoroacetic acid: the influence of experimental conditions. **Makromol. Chem.**, v.193, n.1, p.1-9, Mar. 1992a.

GONZÁLEZ, R. et al. Polymerization of furfuryl alcohol with trifluoroacetic acid, the formation of difurfuryl ether. **Makromol. Chem.**, v.13, n.11, p.517-523, Mar. 1992b.

GONZÁLEZ, R. et al. Kinetics of furfuryl alcohol polymerization by iodine in methylene chloride. **European Polymer Journal**, v.38, n.2, p.281-286, Feb. 2002.

GILLHAM, J. K. Developments in Polymer Characterization, DAWKINS, J.V. ed., **Applied Science Publishers Ltd**. New Jersey, v.3, cap.5, p.159-227, 1982.

GUARANETTI, L. J. **Expansão térmica de nanotubos de carbono de duas camadas**. 2014. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2014.

GUIGO, N. et al. Eco-friendly composite resins based on renewable biomass resources: Polyfurfuryl alcohol/lignin thermosets. **European Polymer Journal**, v. 46, n. 5, p. 1016-1023, 2010.

HEXCEL COMPOSITES. **Prepreg Technology**. Duxford, UK, 1997. Publication n. FGU 017.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

KIM, H., WELCH, D. A., KEDWARD, K. T. Experimental investigation of high velocity ice impacts on woven carbon/epoxy composite panels. **Composites Part A**, n. 34, p. 25-41, 2003.

KLABUNDE, K. J. **Nanoscale Materials in Chemistry**. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

KOSTOPOULOS, V., et al. Impact and After-Impact Properties of Carbon Fiber Reinforced Composites Enhanced with Multi-Wall Carbon Nanotubes, **Composites Science and Technology**, n. 70, p. 553-563, 2010.

KWON, Y. K., et al. Thermal contraction of carbon fullerenes and nanotubes. **Physical review letters**, vol. 92, n.1, 2004.

LEBACH, H. H. **Furfuryl alcohol-phenol aldehyde resinous products and method of making the same**. United States Patent Office. USA, n.2.471.631, 1949.

LEE, H.; NEVILLE, K. **Handbook of epoxy resin**. New York: McGraw-Hill, 1967.

LEE, J. K.; GILLHAM, J. K. Evolution of properties with increasing cure of a thermosetting Epoxy/Aromatic amine system: Physical ageing. **Journal of Applied Polymer Science**, Bognor Regis, v.90, p.2665-2675, 2003.

LEE, S. et al. Interlaminar fracture toughness of composite laminates with CNT-enhanced nonwoven carbon tissue interleave. **Composites Science and Technology**. v. 73, p. 1-8, 2012.

LENZ, R. W. **Organic chemistry of synthetic high polymers**. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1967.

LOOS, M. R. et al. Enhanced fatigue life of carbon nanotubes reinforced epoxy composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 52, n.9, p.1882-1887, 2012.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v.27, n.4, p.670-673, 2004.

LORANDI, N. P.; CIOFFI, M. O. H.; ORNAGHI JR., H. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. **Scientia cum industria (Sci. cum Ind.)**, v. 4, n.13, p.48-60, 2016.

MA, C.C.M. et al. Pultruded fibre-reinforced furfuryl alcohol resin composites: 1. Process feasibility study. **Composites Manufacturing**, v. 6, p. 45-52, 1995 A.

MA, C.C.M. et al. Pultruded fibre-reinforced furfuryl alcohol resin composites: 2. Static, dynamic mechanical and thermal properties. **Composites Manufacturing**, v. 6, p. 53-58, 1995 B.

MANIWA, Y. et al. Thermal expansion of single-walled carbon nanotube (SWCNT) bundles: X-ray diffraction studies. **Physical review B**, v. 64, 2001.

MAZUR, R. L. **Obtenção e caracterização de compósitos de fibras de carbono/PEKK com aplicações aeronáuticas**. 2010. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá; Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

MONTERO, A. L. et al. Ab initio modelling of crosslinking in polymers. A case of chains with furan rings. **Journal of Molecular Structure: Theochem**, n.1-3, v.770, p.99-106, 2006.

MODERAIRLINES. Especificações do Boing 787. Disponível em: <http://modernairliners.com/Boeing787_files/Specifications.html>, 2015. Acesso em: julho de 2015.

NETO, F. L.; PARDINI, L.C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. Edgard Blucher Ltda: São Paulo, 2006.

OISHI, S. S. **Síntese, Dopagem e Caracterização das Resinas Furfurílica e Fenol-Furfurílica visando a Otimização do Processamento de Carbono Vítreo**. 2009. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

OISHI, S. S., REZENDE, M. C., ORIGO, F. D., DAMIÃO, A. J. and BOTELHO, E. C. Viscosity, pH, and moisture effect in the porosity of poly(furfuryl alcohol). **Journal of Applied Polymer Science**, v.128, n.3, p. 1680–1686, 2013.

OISHI, S. S. **Produção e caracterização de carbono vítreo monolítico a partir das resinas poliariilacetileno e furfurílica**. 2013. 147 f. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2013.

OLIVA-TELES, M. T. et al. Determination of free furfuryl alcohol in foundry resins by chromatographic techniques. **Analytica Chimica Acta**, v.537, n.1-2, p.47-51, 2005.

PAULA, C. C. **Determinação de parâmetros de fabricação de carbono vítreo por meio da análise estatística de Weibull**. 2004. 115 f. Dissertação (Mestrado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – ITA/CTA, São José dos Campos, 2004.

PEREIRA, A. C. **Estudo da cinética de cura e das propriedades térmicas da resina benzoxazina e dos seus compósitos nanoestruturados**. 2011. 127f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

PETER S.T, **Handbook of Composites**, 2nd edn., Chapman and Hall: London, 1998.

PRIME, R. B. Thermosets in thermal characterization of polymeric materials. **London: Academic Press** (Ed.), p.972, 1981.

PRINCIPE, M. et al. An NMR study of poly(furfuryl alcohol) prepared with p-toluenesulfonic acid. **Polymer International**, v.48, n.8, p.637-641, 1999.

PRINCIPE, M. et al. The polymerization of furfuryl alcohol with p-toluenesulfonic acid: photocross-linkable feature of the polymer. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.10, n.1, p.8-14, 2000.

REIS, J. F. **Influência do condicionamento higrotérmico no comportamento mecânico de compósitos soldados de pei/fibras de carbono**. 2016. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

REGHUNADHAN NAIR, C. P. Advances in addition-cure phenolic resins. **Progress in Polymer Science**, v.29, n.1, p.401-498, 2004.

REZENDE, M. C. **Produção de carbono vítreo, em escala de laboratório, a partir de resinas furfurílica e fenólica**. 1991. 289 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compósitos estruturais: tecnologia e prática**. São Paulo: Artlibre Editora. 396 p. 2011.

RIBEIRO, B. **Estudo da cinética de cristalização e de degradação de compósitos nanoestruturados de poliamida 6,6/nanotubos de carbono**. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

RIBEIRO, B. **Obtenção e caracterização de compósitos nanoestruturados de poli(sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono**. 2015. 165 f.

Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RICCARDI, C. C. et al. Modelling of phenolic resin polymerisation. **Polymer**, v.43, n.5, p.1631-1639, 2002.

ROMERO, J. **Síntese de Fullerenos (C60 e C70) e Nanotubos de Carbono de Parede Simples por pirólise em Plasma de Hélio, e sua Caracterização por Espectroscopia IV, UV-Vis, DRX, Adsorção de Gases, Espectroscopia Raman, MEV e MET**, 2002. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

ROSSELLI, F.; SANTARE, M. H. Comparison of the short beam shear (SBS) and interlaminar shear device (ISD) tests. **Composites Part A**, v. 28^a, p. 587-594, 1997.

SAHOO, N. G. et al. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. **Progress in Polymer Science**, New York, v. 35, n. 7, p. 837–867, 2010.

SCHAFFER, M. A. et al. Thermal Degradation Kinetics of Nylon 66: Experimental Study and Comparison with Model Predictions. **Macromolecular Reaction Engineering**, Washington, v. 1, n. 5, p. 563–577, 2007.

SCHNEIDER, K.; LAUKE, B.; BECKERT, W. Compression Shear Test (CST) – A Convenient Apparatus for the Estimation of Apparent Shear Strength of Composite Materials. **Applied Composite Materials**, v.8, p.43-62, 2001.

SILVERSTEIN, R. M. et al. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994, p.387. 1994.

SONMEZ, F.O.; EYOL, E. Optimal Post-manufacturing Cooling Paths for Thermoplastic Composites, **Composites: Part A**, v.33, p.301-314, 2002.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Trad. 8^a ed. norte-americana, Stamford: Editora Thomson, 2006.

SOBERA, M.; HETPER, J. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of cured phenolic resins. **Journal of Chromatography A**, v.993, n.1-2, p.131-135, 2003.

USHA RAMA COLLEGE OF ENGINEERING AND TECHNOLOGY. (15 de Março de 2017). *Usha Rama College of Engineering and Technology*. Acesso em 31 de Agosto de 2017, disponível em Advanced Composite Materials for Engineering.

VALOROSO, N. et al. Identification of mode-I cohesive parameters for bonded interfaces based on DCB test. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 104, p. 56–79, 2013.

VALTER, B.; RAM, M. K.; NICOLINI, C. Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes and Poly(o-anisidine) Nanocomposite Material: Fabrication and Characterization of Its Langmuir–Schaefer Films. **Langmuir**, New York, v. 18, n. 5, p. 1535–1541, 2002.

WANG, R.M. et al. Polymer matrix composites and technology, **Woodhead Published**, USA, 2011.

WANG, P., ZHANG, X., LIM, G., NEO, H., MALCOLM, A. A., XIANG, Y., LU, G., YANG, J. Improvement of Impact-Resistance Property of Glass Fiber-Reinforced Composites by Carbon Nanotube-modified Epoxy and Pre-Stretched Fiber Fabrics, **Journal of Materials Science**, n. 50, p. 5978-5992, 2015.

WU, H. X. et al. Polymer-wrapped multiwalled carbon nanotubes synthesized via microwaveassisted in situ emulsion polymerization and their optical limiting properties. **Carbon**, Amsterdam, v. 45, n. 15, p. 2866–2872, 2007.

WUSKELL, J. P. **Process form preparing phenol-formaldehyde-furfuryl alcohol terpolymers**. United States Patent. USA, n. 4.255.554. 1981.

YANG, et al. Preparation and properties of poly (p-phenylene sulfide)/multiwall carbon nanotube composites obtained by melt compounding. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 69, n. 2, p. 147–153, 2009.

YANG, S.Y. et al. Effect of functionalized carbon nanotubes on the thermal conductivity of epoxy composites. **Carbon**, Amsterdam, v. 48, n. 3, p. 592–603, 2010.

YEH, M-K; TAI, N-K; LIN, Y-L, Mechanical Properties of Phenolic-based nanocomposites reinforced by multiwalled carbon nanotubes and carbon fibers. **Composite Part A**, n. 39, p. 677-684, 2008.

YI, W. et al. Wrapping of single-walled carbon nanotubes by a pi-conjugated polymer: the role of polymer conformation-controlled size selectivity. **The journal of physical chemistry**. B, Washington, v. 112, n. 39, p. 12263–9, 2008.

YOUSEFPOUR, A.; HOJJATI, M.; IMMARIGEON, J.-P. Fusion Bonding/Welding of Thermoplastic Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 17, n. 4, p. 303–341, 2004.

YUAN, Q. et al. Resistance Welding of Carbon Fiber Reinforced Polyetherimide Composit. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 14, n. 1, p. 2–19, 2001.

YUREKLI, K.; MITCHELL, C. A.; KRISHNAMOORTI, R. Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, New York, v. 126, n. 32, p. 9902–3, 2004.

ZHANG, S.; SOLOMON, D.H. The reaction of furfuryl alcohol resins with hexamethylenetetramine: A ¹³C and ¹⁵N high-resolution solid-state NMR study. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.35, n.14, p.2233-2243, 1997.

ANEXO A

Dados técnicos

Nome: Nanotubos de carbono Purificados de Multi-paredes

Pureza: >95%

OD: >50nm [OD= Diâmetro externo]

ID: 5-15nm [ID= Diâmetro interno]

Comprimento: 10-20um

Cor: Preto

Densidade de toque: 0.18 g/cm³

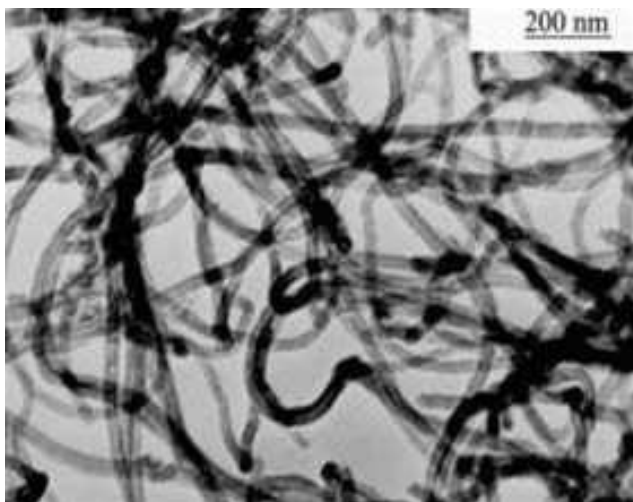
Densidade real: ~2.1 g/cm³

EC: >100s/cm [EC= Condutividade elétrica]

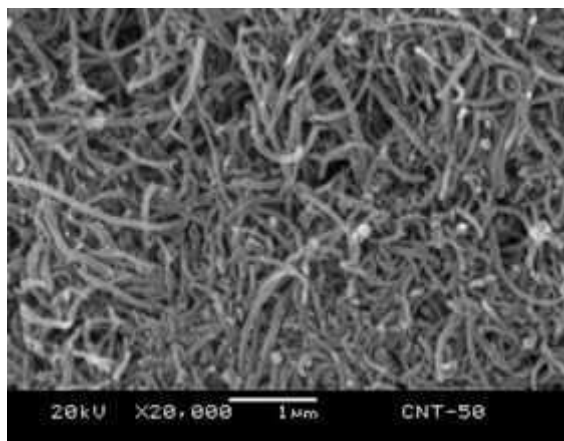
Método de elaboração: CVD

Funcionalização: -COOH

Imagens das análises:



Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)



Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Certificado de Análise

Componentes	Composição [%]
C	97.37
Cl	0.20
Fe	0.55
Ni	1.86
S	0.02

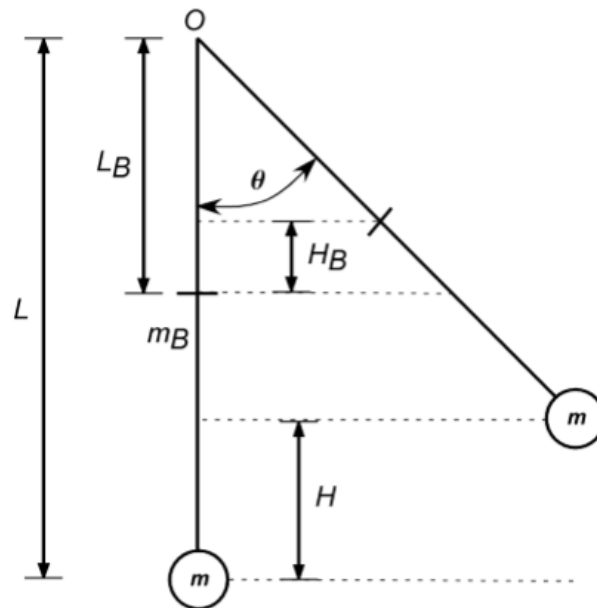
Análise: Espectroscopia de Raio-X por dispersão de energia

ANEXO B

Cálculo da Energia Potencial

A fim de se calcular a altura H do pêndulo necessária para a energia potencial desejada, utiliza-se um modelo de balanço de energia, ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Modelo de balanço de energia do pêndulo



Fonte: DELANEY (2013).

Com o intuito de se analisar a energia do sistema do pêndulo, divide-se o mesmo em dois componentes. A primeira parte é constituída da massa concentrada, m , que está a uma distância L do ponto pivô (ponto de apoio fixo) O . A segunda parte é constituída de uma barra de fibra de vidro, que tem massa de m_B , a qual atua no centro geométrico da barra à uma distância L_B do ponto O . Quando o braço é rotacionado por um ângulo θ , a variação na altura da massa é então descrita pela Equação (1).

$$H = L (1 - \cos \Theta) \quad (1)$$

E a variação da altura do centro geométrico da barra H_B é dado pela Equação (2).

$$H_B = L_B (1 - \cos \Theta) \quad (2)$$

A energia potencial PE é descrita pela Equação (3)

$$PE = mgH + m_B g H_B \quad (3)$$

Sendo g a aceleração da gravidade:

Substituindo-se as Equações (1) e (2) em (3) e simplificando-se o resultado, tem-se as Equações (4) e (5):

$$PE = mgL (1 - \cos \Theta) + m_B L_B (1 - \cos \Theta) \quad (4)$$

$$PE = g (1 - \cos \Theta)(m_B L_B + mL) \quad (5)$$

A energia cinética KE de uma massa pesada fixada ao final (geometricamente oposto a O em relação a m_B) da barra rotativa é dada pela Equação (6).

$$KE = \frac{1}{2} J_B \Theta^2 + \frac{1}{2} m v^2 \quad (6)$$

Onde J_B é a inércia de rotação, que é dada pela Equação (7):

$$J_B = \frac{1}{3} m_B L_B^2 \quad (7)$$

Substituindo a Equação (7) na Equação (6) e simplificando-se, tem-se a Equação (8).

$$KE = \left(\frac{1}{6} m_B L_B^2 + \frac{1}{2} mL^2 \right) \Theta^2 \quad (8)$$

Assumindo-se que toda a energia potencial é convertida em energia cinética, ou seja, KE é igual PE, pode-se igualar as Equações (8) e (5), resultando na Equação (9).

$$\left(\frac{1}{6} m_b L_b^2 + \frac{1}{2} mL^2 \right) \dot{\theta}^2 = g((1 - \cos\theta)(m_B L_B + mL)) \quad (9)$$

Resolvendo-se a Equação (9) para velocidade, temos a Equação (10)

$$v = L \sqrt{g \left(\frac{(1 - \cos\theta)(m_B L_B + mL)}{\left(\frac{1}{6} m_b L_b^2 + \frac{1}{2} mL^2\right)} \right)} \quad (10)$$

A fim de se facilitar o cálculo da altura necessária do pêndulo para cada teste, uma função do *software* MATLAB foi criada incorporando estes cálculos. As entradas são o passo inicial (o ângulo que o *encoder* lê quando o pêndulo está tocando o painel), a energia potencial desejada, e por fim ou o ponto de impacto ou a massa da cabeça do pêndulo. O disco do *encoder* mede o ângulo do braço do pêndulo em décimos de um grau, de modo que a saída é uma variável do tipo inteira com quatro dígitos (por exemplo, 145 graus = 1450). Como o pêndulo só pode ser ajustado para o mais próximo décimo de grau, a função do MATLAB calcula o ângulo exato do braço para a energia potencial desejada, e então calcula e reporta a energia nos ângulos arredondados para cima e para baixo nos décimos de grau mais próximos.

```
function Potential_Energy2
%%% -- ENTER TEST DATA --
STEP=input('Initial STEP = ');
PE=input('Potential Energy = ');
tip=input('Tip Radius = ');
if tip==50.8
    MASS=4.813; %R50.8mm
elseif tip==152.4
    MASS=4.849; %R152.4mm
elseif tip==101.6
    MASS=4.841; %R101.6mm
elseif tip==12.7
```

```

    MASS=4.240; %R12.7mm
elseif tip==25.4
    MASS=5.013; %R=25.4mm
else
    MASS=input('Pendulum Mass = ');
end
%%% -- CONSTANT DATA --
MBAR=0.838;%Mass of the fiberglass bar
L=1.4224;%dist from pivot to mass CG
G=9.80665;

%%% -- CALCULATIONS --
LB=0.70485; %dist. from pivot to bar CG
THETA=acosd(1-PE/(G*(MBAR*LB+MASS*L)));

VEL=L*sqrt((G*(1-
cosd(THETA))*(MBAR*LB+MASS*L))/(((1/6)*MBAR*LB^2)+(0.5*MASS*L^2)));
KE=(1/6)*MBAR*LB^2*(VEL/L)^2+0.5*MASS*VEL^2;

HGT=STEP-(10*THETA);
LOW_H=ceil(HGT);%LOW ENERGY HEIGHT
LOW_T=(STEP-LOW_H)/10;
LOW_STEP=STEP-(10*LOW_T);
LOW_V=L*sqrt((G*(1-
cosd(LOW_T))*(MBAR*LB+MASS*L))/(((1/6)*MBAR*LB^2)+(0.5*MASS*L^2)));
LOW_E=(1/6)*MBAR*LB^2*(LOW_V/L)^2+0.5*MASS*LOW_V^2;

HI_H=floor(HGT);%HIGH ENERGY HEIGHT
HI_T=(STEP-HI_H)/10;
HI_STEP=STEP-(10*HI_T);
HI_V=L*sqrt((G*(1-
cosd(HI_T))*(MBAR*LB+MASS*L))/(((1/6)*MBAR*LB^2)+(0.5*MASS*L^2)));
HI_E=(1/6)*MBAR*LB^2*(HI_V/L)^2+0.5*MASS*HI_V^2;
HEIGHT=L*(1-cosd(THETA));
fprintf('\nENERGY= %4.4fJ  vel= %4.4fm/s\n',PE,VEL)
fprintf('STEP= %4.4g for high energy of %4.4fJ\n',HI_STEP,HI_E)
fprintf('STEP= %4.4g for low energy of %4.4fJ\n',LOW_STEP,LOW_E)
fprintf('HEIGHT= %4.4f m\n\n',HEIGHT)

```

Como exemplo, se ajustarmos 2600 como o passo inicial, 15 J como a energia potencial desejada, e 12.7 mm como o raio do ponto de impacto, a saída da função apresentada seria:

```

ENERGY= 15.0000J  vel= 2.6387m/s
STEP= 2202 for high energy of 15.0468J
STEP= 2203 for low energy of 14.9743J
HEIGHT= 0.3286 m

```