



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá

GABRIEL DAMASCENO FERES

**A influência do buckypaper de grafeno, nanotubos de carbono e híbrido nas
propriedades mecânicas do compósito PAEK/Fibra de carbono**

Guaratinguetá - SP
2023

Gabriel Damasceno Feres

A influência do buckypaper de grafeno, nanotubos de carbono e híbrido nas propriedades mecânicas do compósito PAEK/Fibra de carbono

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia e Ciências do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Luis Felipe de Paula Santos
Coorientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Guaratinguetá - SP
2023

GABRIEL DAMASCENO FERES

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE
DO REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“GRADUADO(A) EM ENGENHARIA DE MATERIAIS”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM NOME DO CURSO

Prof.^(a) Dr.^(a) José Vitor Candido de Souza
Coordenador(a)

BANCA EXAMINADORA:

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Luis Felipe P. Santos".

Dr. Luis Felipe de Paula Santos
Orientador

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Juliana Bovi".

Dr.^a Juliana Bovi de Oliveira
Membro Externo

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Luíza dos Santos Conejo".

Dr.^a Luíza dos Santos Conejo
Membro Externo

F349i	Feres, Gabriel Damasceno A Influência do buckypaper de grafeno, nanotubos de carbono e híbrido nas propriedades mecânicas do compósito PAEK/Fibra de carbono / Gabriel Damasceno Feres - Guaratinguetá, 2023. 63 f : il. Bibliografia: f. 57-63 Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2023. Orientador: Prof. Dr. Luis Felipe de Paula Santos Coorientador: Prof. Dr.: Edson Cocchieri Botelho 1. Compósitos nanoestruturados. 2. Compósitos poliméricos. 3. Nanotubos de carbono. I. Título. CDU 620.1
-------	--

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) - número do processo 2019/25285-4.

RESUMO

Os compósitos consistem na união de dois ou mais materiais, resultando em um material com elevada razão rigidez/resistência e baixa massa específica. O compósito polimérico se destaca na indústria aeroespacial devido às suas elevadas propriedades mecânicas e a facilidade de moldá-lo em formas mais complexas. Com o intuito de otimizar as propriedades, a incorporação de nanopartículas tem se destacado. Neste trabalho, mantas eletrofiadas de poli (éter imida) (PEI) a partir da técnica de eletrofiação foram utilizadas como substrato para sustentação dos *buckypapers* (BP) de nanotubos de carbono (CNTs), de grafeno e híbrido, ambos processados via filtragem a vácuo, sendo as respectivas morfologias caracterizadas a partir da microscopia eletrônica de varredura. Os polímeros e *semipregs* utilizados para o processamento dos compósitos foram analisados a partir das técnicas de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) e os parâmetros de processamento foram definidos a partir dos resultados obtidos. As mantas eletrofiadas de PEI apresentam homogeneidade em sua morfologia e isenção de defeitos como gota e gota explodida. A morfologia dos BPs evidenciam que as nanopartículas foram dispersas de forma adequada, sem a presença de aglomerados. Os filmes obtidos apresentam a porosidade característica deste material e, aparentemente, a ultrassonificação não ocasionou danos às estruturas das nanopartículas. A partir dos resultados provenientes das análises térmicas e das informações disponíveis em literatura, o ciclo de processamento dos compósitos via moldagem por compressão a quente foi definido. Além disso, foram realizados os ensaios mecânicos: *Interlaminar Shear Strength* (ILSS), *Compression Shear Test* (CST) e excitação por impulso. Logo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência dos *buckypapers* produzidos nas propriedades mecânicas do compósito PAEK/FC. Por fim, o ensaio de excitação por impulso demonstrou que o material com *buckypaper* híbrido apresentou o maior módulo de elasticidade se comparado aos demais materiais analisados. Já no ensaio de DMA, os *buckypapers* não influenciaram de forma significativa nas propriedades viscoelásticas do material, esta característica não está de acordo com os resultados encontrados em outros trabalhos da literatura. Por fim, os ensaios de ILSS e CST demonstram que o *buckypaper* prejudicou o comportamento mecânico do material puro. Tal fato, pode estar relacionado com a baixa adesão entre o BP e a matriz, como visto nas análises fractográficas.

PALAVRAS-CHAVE: compósitos; polímeros; nanotubos de carbono; grafeno; *buckypaper*.

ABSTRACT

Composites are made up of the union of two or more materials associating the best properties of each constituent and therefore results in a high performance material. The polymeric composite has an important role in the aerospace industry due to its high mechanical properties and the ease of molding this material into more complex shapes. In this context, in order to further optimize properties, nanostructured composites have emerged, i.e., composites in which at least one of its constituents is on a nanometer scale. To facilitate the handling of *buckypapers*, electro-woven poly(ether imide) (PEI) blankets were processed from the electro-spinning technique and, subsequently, were used in the processing of carbon nanotube (CNTs), graphene and hybrid *buckypapers* (BP), both processed via vacuum filtration and their morphologies characterized from scanning electron microscopy. The polymers and semipregs used for processing the composites were analyzed from the techniques of thermogravimetry (TGA) and differential exploratory calorimetry (DSC) and the processing parameters were defined from the results obtained. The electro-woven PEI mats show homogeneity in their morphology and freedom from defects such as drop and exploded drop. The morphology of the BPs shows that the nanoparticles were dispersed adequately, without the presence of agglomerates. The films obtained present the characteristic porosity of this material and, apparently, the ultrasonication did not cause damage to the nanoparticles structures. Based on the thermal analysis results and on the information available in literature, the processing cycle of the composites via hot compression molding was defined. In addition, the following mechanical tests were performed: Interlaminar Shear Strength (ILSS), Compression Shear Test (CST) and impulse excitation. Therefore, the objective of this work was to evaluate the influence of the produced *buckypapers* on the mechanical properties of the PAEK/FC composite. Finally, the impulse excitation test showed that the material with hybrid *buckypaper* had the highest modulus of elasticity compared to the other materials analyzed. In the DMA test, *buckypapers* did not significantly influence the viscoelastic properties of the material, which is not in agreement with the results found in other works in the literature. Finally, the ILSS and CST tests show that *buckypapers* impaired the mechanical behavior of the pure material. Such fact, may be related to the low adhesion between the BP and the matrix, as seen in the fractographic analyses.

KEYWORDS: composites; polymers; carbon nanotubes; graphene; *buckypaper*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos de nanoestruturas.	17
Figura 2 - Esquema da interação entre nanotubos de carbono (vermelho) e grafeno (preto).	19
Figura 3 – Estrutura química do PAEK.....	19
Figura 4 – Grafeno <i>zigzag</i> e <i>armchair</i> , respectivamente.....	20
Figura 5 – Grafeno <i>zigzag</i> e <i>armchair</i> sob tensão, respectivamente.	21
Figura 6 – Exemplo de nanotubos de paredes simples (SWCNT) e múltiplas paredes (MWCNT).	22
Figura 7 – Direções que resultam nos tipos de SWCNT	22
Figura 8 – Esquema representativa da presença de interface entre a matriz e fibra.	24
Figura 9 - Tipos de falhas em compósitos poliméricos laminados.....	25
Figura 10 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão para o MWCNT e o grafeno, respectivamente.	27
Figura 11 – Sistema de eletrofiação por gravidade utilizado.	30
Figura 12 - Esquema representativo do processamento de <i>buckypapers</i> de nanotubos de carbono.	31
Figura 13 - Deposição do grafeno sob o filtro durante a filtração à vácuo.	31
Figura 14 - Esquema representativo do processamento de <i>buckypaper</i> híbrido.....	32
Figura 15 - Micrografias dos <i>buckypapers</i> (a) GRBP, (b) HBP e (c) CNTBP.....	36
Figura 16 - (a) Folhas de grafeno sob ação esfoliante do CNT e (b) folhas de grafeno sem a presença de CNT.	38
Figura 17 - Curva TG DTG (B) para o PAEK puro.	40
Figura 18 – Curva TG e DTG do semipreg.	41
Figura 19– Curva DSC do PAEK puro aquecimento (A), resfriamento (B) (Endo Up).	43
Figura 20 – Curva DSC do semipreg aquecimento (A), resfriamento (B) (Endo Up).....	44
Figura 21 – Morfologia da manta de PEI.....	46
Figura 22– Curva TG e DTG da manta de PEI, respectivamente.	47
Figura 23 - Curvas de tensão versus deslocamento obtidos no ensaio de ILSS PAEK/CF , PAEK/CF/CNTBP, PAEK/CF/GRBP e PAEK/CF/HBP.....	49
Figura 24 - Curvas de força versus deslocamento obtidos no ensaio de CST PAEK/CF , PAEK/CF/CNTBP, PAEK/CF/GRBP e PAEK/CF/HBP.....	50

Figura 25 – Fraturas pós ensaio de ILSS, PAEK/CF (A), PAEK/CF/CNTBP (B), PAEK/CF/GRBP (C), PAEK/CF/HBP (D)	52
Figura 26 -Fraturas pós ensaio de CST, PAEK/CF (A), PAEK/CF/CNTBP (B), PAEK/CF/GRBP (C), PAEK/CF/HBP (D)	53
Figura 27 - Ensaio de DMA	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de uma matriz plástica com 60% do volume em fibras	15
Tabela 2 - Propriedades do MWCNT e grafeno.....	27
Tabela 3 - Propriedades do semipreg PAEK/Fibra de carbono.....	28
Tabela 4 – Principais propriedades do PEI.....	29
Tabela 5 - Módulo de elasticidade dos materiais.	48
Tabela 6 - Resultados dos ensaios de ILSS e CST.....	49
Tabela 7 - Resultados do ensaio de DMA	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
BP	<i>Buckypaper</i>
CST	Ensaio de cisalhamento por compressão
CNT	Nanotubos de carbono
CNTBP	<i>Buckypaper</i> de nanotubos de carbono
GRBP	<i>Buckypaper</i> de grafeno
HBP	<i>Buckypaper</i> híbrido
ILSS	Ensaio de cisalhamento interlaminar
PAEK	Poli(aril éter cetona)
PEEK	Poli (éter éter cetona)
PEI	Poli(éter imida)

LISTA DE SÍMBOLOS

σ_{app}	Resistência interlaminar aparente
F_{sbs}	Resistência ao cisalhamento interlaminar
P_{eff}	Carga efetiva
l	Comprimento
b	Largura
P_{tot}	Carga aplicada
P	Carga máxima
z	Distância horizontal entre o braço fixo e o braço móvel
R_d	Raio do braço móvel
d_i	Meia largura da amostra sujeita à força de compressão

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS.....	13
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	COMPÓSITO	15
2.2	COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS.....	16
2.3	POLI (ARIL ÉTER CETONA).....	19
2.4	GRAFENO	20
2.5	NANOTUBOS DE CARBONO.....	22
2.6	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS	24
2.7	FRACTOGRAFIA EM COMPÓSITOS	25
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1	MATERIAIS	27
3.2	ELETROFIAÇÃO DA MANTA POLIMÉRICA DE PEI.....	29
3.3	PROCESSAMENTO DE CARACTERIZAÇÃO DO <i>BUCKYPAPER</i>	30
3.4	MOLDAGEM POR COMPRESSÃO À QUENTE	32
3.5	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA.....	33
3.6	ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)	33
3.7	RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO INTERLAMINAR (ILSS).....	33
3.8	CISALHAMENTO INTERLAMINAR POR COMPRESSÃO (CST).....	34
3.9	VIBRAÇÃO	35
3.10	FRACTOGRAFIA	35
4.	RESULTADOS	36
4.1	ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS <i>BUCKYPAPERS</i>	36
4.2	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DA MATRIZ TERMOPLÁSTICA E DO SEMIPREG	38
4.3	CARACTERIZAÇÃO DA MANTA ELETROFIADA DE PEI	45
4.4	ENSAIO DE VIBRAÇÃO	47
4.5	ENSAIO DE CISALHAMENTO INTERLAMINAR (ILSS) E CISALHAMENTO INTERLAMINAR APARENTE (CST).....	49
4.6	FRACTOGRAFIA	51
4.6.1	Ensaio de ILSS.....	51
4.6.2	Ensaio de CST.....	52

4.6.3	Ensaio Dinâmico Mecânico (DMA).....	54
5.	CONCLUSÃO.....	56
	REFERÊNCIAS	57

1. INTRODUÇÃO

Desde o início da aviação há uma busca por materiais que possuam baixa massa específica associada a elevada resistência mecânica. No início do século XX, tais características eram encontradas nas fibras de origem vegetal, como papel e bambu, e de origem animal, como a seda, sendo utilizados no desenvolvimento do motoplanador dos irmãos Wright em 1903 e pelo avião de Santos Dumont em 1906 (SANTOS, 2003).

Com os avanços tecnológicos ocorridos na primeira guerra mundial surgiu a necessidade de materiais com elevadas propriedades mecânicas iniciando a incorporação dos metais na indústria aeronáutica. Mais tarde, com o surgimento dos compósitos, ocorreu uma mudança na indústria, como entre 1983 e 1985, onde as aeronaves A300 e A310 da *Airbus* substituíram 2000 peças metálicas por 100 peças constituídas de materiais compósitos (SANTOS, 2003).

O material compósito é formado a partir da união entre dois ou mais materiais distintos com o objetivo de formar um material com propriedades superiores aos materiais base (BOTELHO et al.; 2011). Na maioria dos casos, o material compósito é constituído de uma matriz e um reforço, sendo divididos em 3 grupos e seus subgrupos, sendo estes: reforçados com partículas, sejam estas grandes ou pequenas; com fibras, contínuas ou descontínuas; ou baseado na sua estrutura, dividida em laminados ou painéis sanduíches (CALLISTER; 2002).

As matrizes podem ser de material metálico, cerâmico ou polimérico. Porém, as que apresentam maior desempenho na indústria aeronáutica são as matrizes poliméricas, podendo estas ser divididas em dois grupos, termorrígidos ou termoplásticos. A primeira, após ser aquecida, endurece devido a formação de ligações covalentes cruzadas entre as cadeias moleculares adjacentes, evitando o movimento da cadeia e resultando em um material que, devido a força das ligações covalentes, não é possível reverter. Já a segunda apresenta um processo reversível, uma vez que o aquecimento do material enfraquece as ligações secundárias que conectam as cadeias, facilitando assim o seu movimento (BOTELHO et al.; 2011; CALLISTER; 2012).

Os compósitos mais utilizados na indústria aeroespacial são os compósitos poliméricos reforçados por fibras contínuas. O reforço, na maioria das vezes a fibra, tem a

função de oferecer resistência ao esforço, já a matriz é responsável pela transferência do esforço, além de proteger o reforço contra danos, condições ambientais etc. (BOTELHO et al.; 2011).

O crescente uso da fibra de carbono nesta indústria se dá pela busca de maior desempenho na resistência e rigidez mecânica, favorecendo a substituição do alumínio por compósitos na estrutura das aeronaves e resultando em uma redução de peso entre 20 e 30%, além da redução do custo de 25% na obtenção de peças (REZENDE; BOTELHO, 2000).

A gradativa utilização de compósitos poliméricos associado à constante busca por maior desempenho faz com que os compósitos nanoestruturados ganhem um destaque maior, uma vez que a incorporação de nanopartículas, além das melhorias mecânicas usualmente esperadas, promovem também um ganho nas propriedades térmicas, elétricas, magnéticas, entre outras (RIBEIRO; BOTELHO; COSTA, 2014). Os compósitos nanoestruturados são obtidos a partir da adição de um reforço com dimensões em escala nanométrica em uma matriz polimérica e podem ser produzidos a partir das seguintes técnicas: misturas em solução, em fusão ou por polimerização (MIGNONI; SOUZA, 2008).

Um desafio ainda presente no processamento dos compósitos nanoestruturados é a obtenção de uma dispersão homogênea e estável, portanto, como proposta para solucionar este desafio vem sendo apresentado a utilização dos *buckypapers* (BP), os quais se tratam de um filme fino e poroso composto exclusivamente por nanopartículas, normalmente nanotubos de carbono, processado a partir da técnica de filtração a vácuo (DÍEZ-PASCUAL et al., 2012; RIBEIRO et al., 2017). A principal vantagem do compósito processado com *buckypaper* em relação ao compósito nanoestruturado, no qual a nanopartícula se encontra dispersa na matriz polimérica, está na porcentagem das nanopartículas utilizadas. Enquanto em um compósito com nanopartículas dispersas se tem no máximo 5% em massa, um compósito nanoestruturado com BP pode apresentar até 30% em massa de nanopartículas (RIBEIRO et al., 2017).

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral processar compósitos termoplásticos de poli (aril éter cetona) (PAEK) reforçados com fibras de carbono e *buckypapers* (BPs) de grafeno, de nanotubos de carbono (CNT) e híbrido. Além disso, avaliar a influência dos BPs nas propriedades mecânicas do compósito.

Como objetivos específicos deste trabalho, encontram-se:

- Avaliar a influência da temperatura nas propriedades térmicas do semipreg e da manta de PEI a partir das análises de termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA).
- Processamento dos BPs de nanotubos de carbono, grafeno e híbrido a partir da técnica de filtragem a vácuo e caracterização da morfologia dos mesmos a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Processamento dos compósitos de PAEK/fibras de carbono com e sem adição de BPs, via moldagem por compressão a quente;
- Avaliação da influência da adição de *buckypapers* no comportamento mecânico dos compósitos de PAEK/fibras de carbono, a partir do ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) e *compression shear test*;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPÓSITO

Os materiais compósitos são constituídos a partir da união de dois ou mais materiais distintos, a fim de combinar as melhores propriedades de cada material, onde um material atuará como matriz e o outro como reforço (CALLISTER, 2012). A matriz tem como função proteger e distribuir a tensão aplicada para o reforço e moldar o compósito, enquanto o reforço contribui para o aumento das propriedades mecânicas do material (TETI, 2002).

As dimensões do reforço em relação a matriz determinam a sua contribuição para as propriedades do material, ou seja, um reforço particulado apresenta baixa resistência a fratura, se comparado ao compósito reforçado com fibras contínuas. Isto ocorre porque as partículas restringem a deformação da matriz, tornando o material mais rígido enquanto a fibra, que geralmente encontra-se paralela à carga aplicada, compartilha a carga recebida por todo o material (AGARWAL, 2018).

O compósito constituído de matriz polimérica é o mais empregado na indústria aeroespacial e utiliza comumente o reforço de fibras, podendo ser contínua ou descontínua, onde a primeira pode ser dividida em unidirecional ou em forma de tecido. Dentre as fibras utilizadas as mais comuns são as de vidro, as de carbono ou as de aramida, sendo a fibra de carbono a mais indicada em situações de altas temperaturas e desempenho mecânico. As propriedades mecânicas das fibras são evidenciadas na Tabela 1 (REZENDE; BOTELHO, 2000; TETI, 2002).

Tabela 1 - Propriedades mecânicas de uma matriz plástica com 60% do volume em fibras

Fibra unidirecional	Resistencia à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Densidade (g/cm ³)
Fibra de vidro	1000	45000	2,1
Fibra de carbono	1200	145000	1,6
Aramida	1000	75000	1,4

Fonte: Adaptado de Teti (2002)

Quanto a matriz polimérica, esta pode ser dividida em dois grupos, termorrígidos e termoplásticos. Os termorrígidos são caracterizados por endurecer durante o processo de cura e não amolecerem com o aumento da temperatura, devido aos grandes números de ligações

covalentes cruzadas entre as cadeias moleculares adjacentes, evitando o movimento da cadeia. Logo, expor a matriz termorrígida a temperaturas excessivas resultará em sua degradação permanente (DISSERTA; QU, 2018).

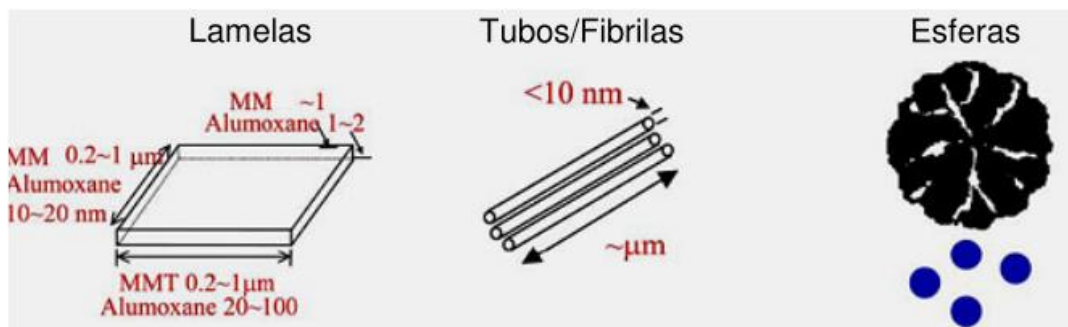
Por sua vez, as matrizes termoplásticas apresentam ligações secundárias com as cadeias adjacentes, resultando em um material que, amolece com o aumento da temperatura, facilitando seu processo de remodelagem e reciclagem (BOTELHO et al.; 2011; CALLISTER; 2012). Tal material apresenta elevada ductibilidade se comparado aos termorrígidos e, devido a sua facilidade na modelagem em peças complexas e reciclagem, os termoplásticos tem ganhado notoriedade no mercado, principalmente após o desenvolvimento dos chamados termoplásticos de alto desempenho como poli (éter éter cetona) (PEEK), poli (sulfeto de p-fenileno) (PPS), poli (aril éter cetona) PAEK entre outros, que possuem um alto desempenho mecânico e uma elevada temperatura de transição vítrea (PAULA, 2011; TETI, 2002).

2.2 COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS

Os compósitos nanoestruturados caracterizam-se por serem materiais multifásicos obtidos a partir da dispersão ou introdução de um reforço em que suas dimensões se encontram em escala nanométrica, ou seja, inferiores a 100 nm e abaixo de seu tamanho crítico. A literatura reporta uma grande variedade de materiais que vem sendo empregados como nanoreforços no processamento de compósitos nanoestruturados, dentre estes os nanotubos de carbono, grafeno, nano sílica, argila, entre outros se destacam (RODRIGUES JUNIOR et al., 2009). Vale ressaltar que os compósitos nanoestruturados podem ser obtidos a partir da dispersão dos materiais nanométricos na matriz ou a partir da incorporação de um filme fino poroso a base de um nanomaterial, conhecido como *buckypaper* (ZAERI et al., 2010).

Materiais nanométricos apresentam formas diferentes conforme exemplificado na Figura 1. Contudo, os nanomateriais que apresentam uma elevada área superficial, ao serem adicionados na matriz, resultam em um aumento de pontos de interação entre a matriz e o reforço, favorecendo o aumento nas suas propriedades mecânicas (MEHL, 2011).

Figura 1 - Tipos de nanoestruturas.



Fonte: Rodrigues Junior et al. (2009)

No processamento de compósitos nanoestruturados é necessário que as nanopartículas estejam bem dispersas, evitando a presença de aglomerados para que não haja a deterioração das propriedades (RODRIGUES JUNIOR et al., 2009; THOSTENSON; LI; CHOU, 2005). Estudos realizados por Tsai et al. (2004) utilizando compósitos reforçados com *nanoclay* (nano argila), evidenciam que a aglomeração das nanopartícula impacta nas propriedades finais. Portanto, laminados com partículas bem dispersas resultam em melhores propriedades mecânica enquanto o oposto é observado para compósitos com a presença de aglomerados.

Ao se tratar da dispersão das nanopartículas no material, o *buckypaper* apresenta vantagem, uma vez que a dispersão de nanomateriais de maneira homogênea em uma matriz polimérica é complicada devido à alta viscosidade do polímero, podendo resultar em aglomerados (ZAERI et al., 2010). A dispersão das nanopartículas no *buckypaper* é realizada de maneira mais simples, uma vez que a produção do BP é realizada em uma suspensão aquosa de baixa viscosidade e na presença de um surfactante afim de evitar aglomeração das nanopartículas (ROJAS et al., 2019).

As vantagens desse processo podem ser notadas ao evidenciar a porcentagem de carbono em cada material, no *buckypaper* de nanotubos de carbono há cerca de 30% de carbono em massa enquanto no compósito com nanotubos de carbono dispersos na matriz polimérica há cerca de 5% (RIBEIRO et al., 2017).

Devido as ligações de *van der Waals* há a tendência de aglomerar os nanotubos de carbono no material, resultando em uma diminuição de suas propriedades (AJAYAN et al., 2000). Para evitar este problema utiliza-se da funcionalização covalente e não covalente. Além disso, para um melhor desempenho do *buckypaper* é necessário que este seja denso como observado nos estudos de Zhang et al. (2012), no qual as características dos MWCNTs

são correlacionadas com as propriedades do *buckypaper* produzido, evidenciando que o MWCNT mais longos e com diâmetros menores resultam em um *buckypaper* mais densos e com porosidades mais uniformes (ZHANG; JIANG, 2012).

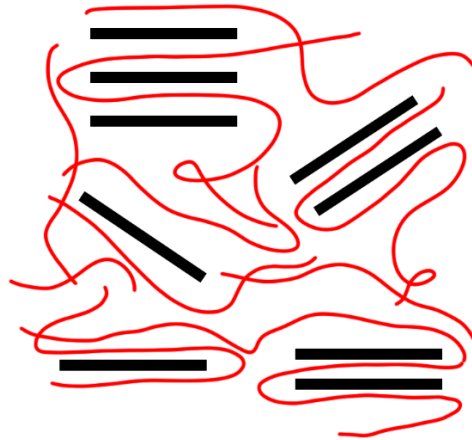
Além da porosidade, a organização dos nanotubos de carbono no *buckypaper* também influenciam nas suas propriedades, os nanotubos de carbono introduzidos de forma desorganizada no material resultam em melhores propriedades mecânicas, além de uma menor porosidade. Isso pode estar relacionado com pontos de intersecção entre os CNTs (ZAERI et al., 2010). A desordem dos MWCNTs resulta em um aumento isotrópico, favorecendo também a transferência de elétrons que resulta no aumento da sua capacidade de detecção de tensão (WANG et al., 2015).

Já a produção do *buckypaper* de grafeno, ou como conhecido *graphene paper*, se dá com maior facilidade a partir do óxido de grafeno devido à sua estabilidade e alta solubilidade em água (KHAN et al., 2016). Tal produção é realizada a partir do método de filtragem a vácuo. Durante o processo de filtragem as camadas de grafeno tendem a se depositar de forma ordenada no filtro. Tal fato é responsável pelas elevadas propriedades mecânicas do material (PUTZ et al., 2011).

Estudos realizados por Ranjbartoreh et al. (2011) evidenciam as propriedades do *buckypaper* de grafeno como módulo de Young de 31,69 GPa e de resistência máxima a tração de 78,29 MPa. Além disso, após um tratamento térmico de 400 °C durante 5 horas, este resultou em um aumento da dureza do material de 3,92 kg f/mm² para 217,53 kg f/mm², além do módulo elástico compressivo que aumentou de 2,66 GPa para 17,04 GPa (RANJBARTOREH et al., 2011). Tal fato pode estar vinculado com a desoxigenação que resultou em uma redução da distância entre as camadas de grafeno aumentando a interação entre as camadas (YAO; PING, 2018).

A junção do MWCNT com o grafeno, além de melhorar as propriedades do material, dificulta a aglomeração das nanopartículas devido a interação $\pi - \pi$ entre o grafeno e o MWCNT (ROY et al., 2015). Dichiara et al. (2014) evidenciam tal interação, na qual a combinação de grafeno e nanotubos de carbono para produção de adsorventes. Neste caso, os nanotubos de carbono formam uma grande rede onde o grafeno está inserido entre os nanotubos de carbono como mostrado na Figura 2. Tal composição aumenta a distância entre as mesmas nanopartículas o que aumenta a área de contato entre o soluto e as nanopartículas favorecendo a adsorção (DICHIARA et al., 2014).

Figura 2 - Esquema da interação entre nanotubos de carbono (vermelho) e grafeno (preto).



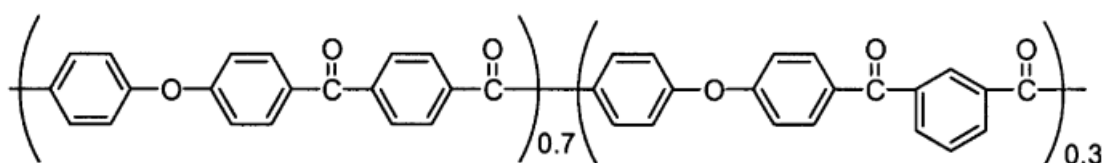
Fonte – Adaptado de Dichiara et al. (2014)

Além disso, o *buckypaper* híbrido apresenta propriedades superiores ao *buckypaper* de nanotubos de carbono, como visto no trabalho de Patole et al. (2018), onde o BP híbrido feito com 50 wt.% houve um aumento da condutividade elétrica de 247%, além disso a presença do grafeno na rede formada de MWCNT resultou em um aumento da expansão transversal com carga resultando em um coeficiente de Poisson negativo (PATOLE et al., 2018).

2.3 POLI (ARIL ÉTER CETONA)

O poli (aril éter cetona) (PAEK) é um termoplástico de alta performance (KEMMISH, 2010), portanto, possui temperatura de transição vítrea de aproximadamente 157°C e temperatura de fusão de 305°C. Sua estrutura química pode ser esquematizada a partir do revezamento dos grupos funcionais, onde um grupo fenil estará entre um grupo éter ou cetona como apresentado na Figura 3 (GARDNER et al., 1992).

Figura 3 – Estrutura química do PAEK.



Fonte: Gan et al. (2001)

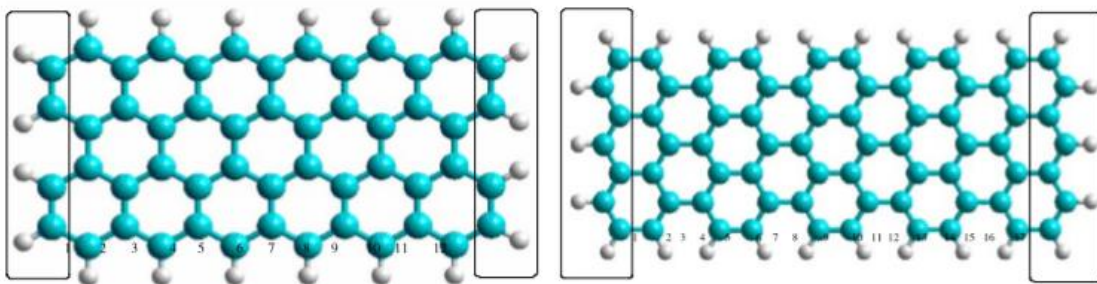
As ligações com o grupo funcional éter possui uma baixa barreira energética de conformação rotacional, sendo assim o grupo mais flexível, enquanto o grupo cetona aumenta a rigidez molecular resultando em um empacotamento maior na célula unitária aumentando a temperatura de transição vítrea e de fusão (GARDNER et al., 1992). Porém, ao incorporar monômeros afim de restringir o movimento da cadeia polimérica, pode reduzir a cristalinidade do material além de diminuir sua resistência química. No entanto, há uma relação entre a temperatura de transição vítrea e resistência química que podem ser alcançada a partir da copolimerização ou mistura fundida (VEAZEY; HSU; GOMEZ, 2017).

As propriedades mecânicas da matriz PAEK reforçada com fibra de carbono está relacionada com a direção e o volume ocupado pela fibra, além da interação matriz/fibra. É possível notar que o aumento considerável das propriedades mecânicas do compósito se dá quando as forças são aplicadas no mesmo sentido das fibras de carbono. Logo, para um melhor desempenho do material é preciso usar uma fibra em forma de tecido afim de distribuir os esforços em todas as direções (KEMMISH, 2010; VEAZEY; HSU; GOMEZ, 2017).

2.4 GRAFENO

O grafeno é composto por uma estrutura hexagonal de átomos de carbono com hibridização sp^2 podendo ser dividido em dois grupos, *zigzag* e *armchair*, exemplificados na Figura 4 (GAO; HAO, 2009). Tal estrutura resulta em um elétron livre por carbono no orbital p_z e, devido à sua aromaticidade, apresenta boas propriedades elétricas, o que favorece a aplicação do material em situações variáveis (LU; GOU, 2012; OLIVEIRA VILAR; SEGUNDO, 2016; YAO; PING, 2018).

Figura 4 – Grafeno *zigzag* e *armchair*, respectivamente.

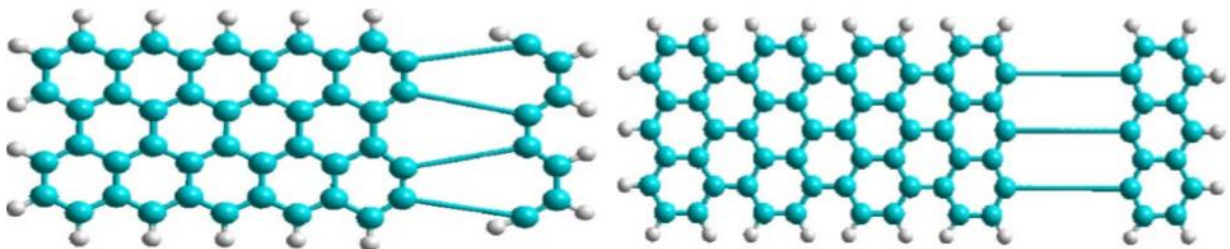


Fonte: Gao Hao (2009)

A condutividade térmica do grafeno a temperatura ambiente é de cerca de 5000M/m.K (OLIVEIRA VILAR; SEGUNDO, 2016). Estudos realizados por Mortazavi et al. (2015) mostram que tal característica se dá graças às ligações químicas e dimensões das folhas de grafeno. Ao aumentar as dimensões das folhas de grafeno, a condutividade térmica intrínseca das partículas começa a desempenhar um papel fundamental na condução do calor, onde aumentar em 20% o tamanho do grafeno resultou no aumento da condutividade térmica do material em 2 vezes. Isso ocorre devido ao aumento da área de contato para a transferência de calor (MORTAZAVI; RABCZUK, 2015). Além disso, o grafeno possui ótimas propriedades mecânicas, podendo ser considerado mais resistente que o diamante, além de possuir boa flexibilidade (LUISA, PASTRANA-MARTÍNEZ et al., 2013).

Estudos feitos por Gao e Hao (2009) usando simulações a base das técnicas de mecânica quântica e dinâmica molecular quântica procura evidenciar as características microscópicas do grafeno com suas propriedades macroscópicas. A fim de analisar as propriedades mecânicas dos dois tipos de grafeno, *zigzag* e *armchair*, foram realizados testes tração e compressão axial nas áreas destacadas da Figura 4. Após os ensaios notou-se que o grafeno *zigzag* possui melhores propriedades mecânicas que o grafeno *armchair*, resultando em uma maior carga crítica. Isso se dá ao fato das ligações carbono – carbono serem sujeitas a cargas mecânicas de maneiras diferentes. No grafeno *zigzag* as forças de tração e compressão intersectam a ligação covalente, enquanto que para o grafeno *armchair* tais forças são paralelas as ligações carbono – carbono como mostrado na Figura 5 (GAO; HAO, 2009).

Figura 5 – Grafeno *zigzag* e *armchair* sob tensão, respectivamente.



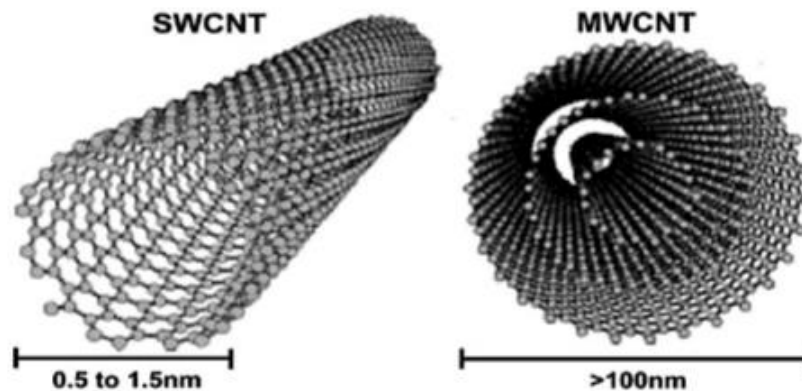
Fonte: Gao Hao (2009)

2.5 NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono consistem em uma folha de grafeno perfeita enrolada formando um cilindro, ou seja, uma rede de átomos de carbono sp^2 na forma hexagonal, são

usualmente encontrados de duas formas, *Single Walled Carbon Nanotube (SWCNT)* e o *Multi Walled Carbon Nanotube (MWCNT)*, conforme apresentado na Figura 6. O primeiro consiste em um material formado por uma única camada de grafeno enrolado com diâmetro entre 5 a 15 nanômetros e o segundo com duas ou mais camadas concêntricas de grafeno enroladas com seu diâmetro superior a 100 nanômetros (RIBEIRO et al., 2017). Os nanotubos de carbono ganharam destaque na área de compósitos devido a sua elevada rigidez e baixa densidade (LI; CHOU, 2003).

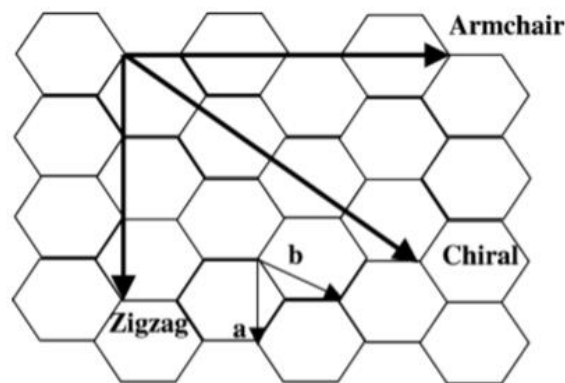
Figura 6 – Exemplo de nanotubos de paredes simples (SWCNT) e múltiplas paredes (MWCNT).



Fonte: Ribeiro et al. (2017)

Além disso, os nanotubos de carbono podem ser divididos em 3 subgrupos, *armchair*, *zigzag* e *chiral*, que são definidos a partir da direção que a camada de grafeno é enrolada, como ilustrado na Figura 7 (RUOFF; QIAN; LIU, 2003).

Figura 7 – Direções que resultam nos tipos de SWCNT



Fonte: Adaptado de Ruff et al. (2003)

O carbono realiza 3 ligações com os carbonos vizinhos resultando em uma periodicidade de ligações entre carbonos formando hexágonos no plano. Tal estrutura é resultado do processo de hibridização sp^2 formando um ângulo de 120 graus entre as ligações de cada átomo de carbono (HANKINS; STEVENS, 2013). A ligação covalente entre os carbonos, conhecida como ligação σ , é a responsável pela elevada propriedade mecânicas dos nanotubos de carbono, enquanto as ligações π são mais fracas e apresentam, no MWCNT, uma interação entre as camadas concêntricas de grafeno (RUOFF; QIAN; LIU, 2003).

Os nanotubos de carbono possuem boas propriedades mecânicas como seu módulo de elasticidade de aproximadamente 1TPa e resistência a tração numa faixa de 50GPa a 200GPa, sendo termicamente estável no vácuo de até 2800°C, além de sua condutividade térmica duas vezes maior que o diamante sendo possível transportar uma corrente elétrica 1000 vezes maior que os fios de cobre (RIBEIRO et al., 2017; STALLARD et al., 2018; THOSTENSON; REN; CHOU, 2001).

Vale ressaltar que o diâmetro dos nanotubos de carbono influencia no módulo de Young, onde o aumento do raio da nanopartícula resulta em um melhor desempenho. Logo, o MWCNT apresenta um desempenho de cerca de 7% superior, se comparado ao SWCNT (LI; CHOU, 2003).

Ao relacionar o número de camadas do MWCNT com o módulo de Young notou-se que ao aumentar o número de camadas há um aumento no módulo de Young. Porém, ao se tratar do módulo de cisalhamento, o aumento de camadas diminuiu tal propriedade. Isso se deve ao fato de que, ao aplicar uma carga de torção, as camadas internas do MWCNT não interagem efetivamente com a camada externa (FAN; LIU; HWU, 2009; LI; CHOU, 2003).

Já no ensaio de tração axial, foi aplicada uma força nas duas camadas do MWCNT, e verificou-se o deslocamento similar de ambas as camadas, contudo, a camada interna se

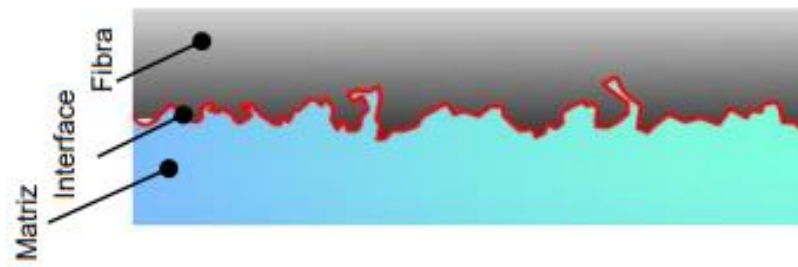
deslocou um pouco mais que a externa. Quando aplicada a força de tração na camada mais externa dos nanotubos de carbono observou-se um pequeno deslocamento axial da camada interna dos nanotubos de carbono mostrando que a força aplicada na camada externa é transferida para a camada interna, evidenciando a influência das ligações de van der Waals nas propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono (FAN; LIU; HWU, 2009; LI; CHOU, 2003). Além disso, vale ressaltar que os nanotubos de carbono de paredes múltiplas produzidos com grafeno do tipo *zigzag* apresentaram melhor desempenho mecânico nos estudos mencionados.

2.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS

O compósito termoplástico apresenta um comportamento elástico baseado na morfologia da sua cadeia polimérica e seu rearranjo durante o carregamento e descarregamento, sendo assim possui uma tenacidade superior aos termorrígidos podendo sofrer danos extensos sem fraturar ou falhar. Afim de melhorar suas propriedades mecânicas, a matriz termoplástica pode ser reforçada com um tecido de fibra de carbono, que ocupará toda a superfície da matriz (VAIDYA; CHAWLA, 2008).

Deste modo, nota-se que a ligação (interface) entre matriz e fibra é importante para a transferência da carga aplicada na matriz para a fibra, tal adesão sofre influência da rugosidade da fibra, uma vez que a transferência de carga é ocasionada através da interface entre os dois materiais como mostrado na Figura 8. O processo de adesão da matriz com a fibra é realizado a partir do encaixe mecânico resultando no *interlocking* entre os materiais, para favorecer esse processo é necessário a contração da matriz durante o processamento. Durante esse processo de interação mecânica ocorre outros fenômenos que aumentam a adesão, são eles: atração eletrostática e formação de ligações químicas (NOSSA, 2011).

Figura 8 – Esquema representativa da presença de interface entre a matriz e fibra.



Fonte: Adaptado de Nossa (2011)

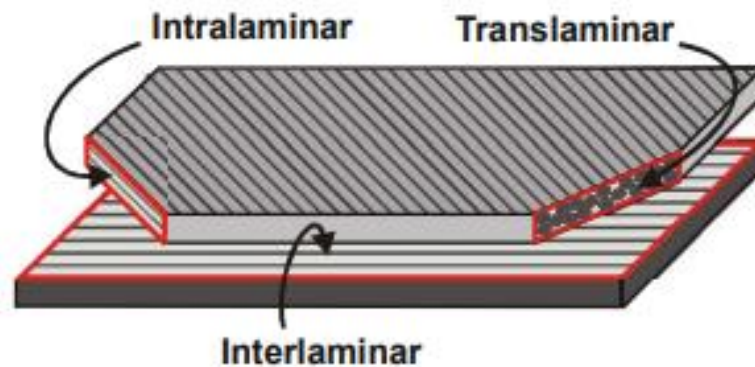
Assim, a aplicação do *buckypaper* no compósito está relacionada com a sua influência interlaminar, uma vez que tal característica apresenta um papel importante nas propriedades mecânicas do material. Trabalhos realizados por Lui e Shen (2015) utilizando um compósito de epóxi com fibras de carbono reforçados com BP obtidos por moldagem por compressão a quente evidenciam tal relação. Ensaio sobre a resistência a fratura interlaminar realizados por Liu et al. (2015) mostraram que o compósito com BP apresenta um rendimento superior com uma taxa de liberação de energia de deformação crítica de até 73% elevando o carregamento de fratura de 900 para 1000N. Já nos ensaios de ILSS o material com BP também apresentou resultados superiores com um aumento de 29% (LIU; SHEN, 2015).

2.7 FRACTOGRAFIA EM COMPÓSITOS

Após a realização dos ensaios mecânicos a fractografia apresenta papel fundamental na compreensão dos motivos que ocasionaram a falha no material bem como a adesão da matriz com o reforço. No entanto, as falhas do material compósito dependem de diversos fatores, como a direção do carregamento e as condições ambientais (GREENHALGH; HILEY, 2008).

Os micro mecanismos de falhas do compósito podem ser divididos em 3 grupos e estão mostrados na Figura 9, sendo estes: a falha translaminar que resulta na fratura da fibra de reforço por motivos como, curvatura, cisalhamento e clivagem de fibras; a falha interlaminar, conhecida como delaminação, que implica em uma fratura entre as camadas, esta ocorre por toda extensão da fibra podendo causar a separação entre matriz e fibra; e a falha intralaminar, ocasionada no interior de uma lâmina (GREENHALGH; HILEY, 2008).

Figura 9 - Tipos de falhas em compósitos poliméricos laminados.



Fonte: Adaptado de Jollivet et al. (2015)

A aparência macroscópica da fratura depende de qual destes mecanismos tiveram maior relevância na fratura do material, sendo assim, o início da análise fractográfica se dá a olho nu a fim de identificar onde foi o início da falha e as direções de propagação da trinca. Após identificar a região é utilizado um microscópio eletrônico de varredura para a análise desta área que pode dar informações sobre os principais motivos da falha (JOLLIVET; GREENHALGH, 2015).

A falha no compósito ocorre geralmente em regiões onde o início da fratura necessita baixa energia, como a interface matriz/fibra que, enquanto estágios críticos, como o rompimento do reforço, necessita de alto nível de energia. Logo, a adesão reforço/matriz apresenta papel importante na análise de falhas do material uma vez que grande parte das trincas se iniciam na interface entre matriz/fibra (JOLLIVET; GREENHALGH, 2015; PURSLOW, 1986).

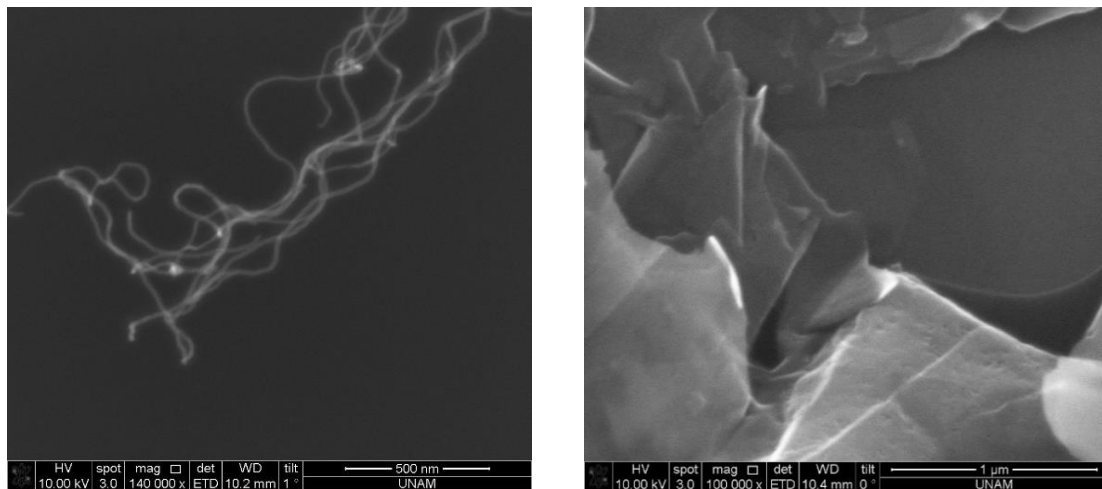
3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O presente trabalho vem sendo desenvolvido segundo uma série de atividades que tem como intuito avaliar a influência da adição de *buckypapers* de nanotubos de carbono e

de grafeno nas propriedades mecânicas de compósitos termoplásticos. Para a realização deste trabalho, os nanotubos de carbonos de múltiplas paredes (MWCNT) e o grafeno foram fornecidos pela empresa alemã Nanografi na forma de aglomerados. As principais propriedades destes materiais se encontram na Tabela 2 e a morfologia dos materiais, obtidas a partir da microscopia eletrônica de transmissão, se encontram na Figura 10.

Figura 10 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão para o MWCNT e o grafeno, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Nanografi (2020)

Tabela 2 - Propriedades do MWCNT e grafeno.

Propriedade	MWCNT	Grafeno
-------------	-------	---------

Densidade	2,4 g/cm ³	1,9-2,2 g/cm ³
Pureza	92% em massa	99,9+%
Cor'	Preto	Preto
Diâmetro interno	8-10 nm	-
Diâmetro externo	5-15 nm	1.5µm
Comprimento	1-3 µm	X
Espessura	X	3 nm
Área específica de superfície	290 m ² /g	320 m ² /g
Condutividade elétrica	98 S/cm	1400-1900 S/m
Método de preparação	CVD*	

Fonte: Adaptado de Nanografi (2020)

Para o processamento dos laminados foi fornecido, pela empresa *Toray Advanced Composites*, o *semipreg* de PAEK/fibra de carbono, com arranjo 5HS modelo T300JB (Toray Cetex[®] TC1225) e as principais propriedades deste material, encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades do semipreg PAEK/Fibra de carbono.

Propriedades	Valores
Temperatura de fusão	305°C
Temperatura de transição vítrea	147 °C
Peso das fibras	280 g/m ²
Peso por dobra	489 g/m ²
Teor de resina em massa	42%
Espessura das telas consolidadas	0,31 mm
Densidade	1,53 g/cm ³

Fonte: Adaptado de Toray Advanced Composites (2020)

O polímero PEI foi utilizado no processamento das mantas eletrofiadas que foram utilizadas no processamento do BP de grafeno e nanotubos de carbono. O polímero, de nome

comercial ULTEM 1000[®], foi fornecido na forma de *pellets* pela empresa Sabic e suas principais propriedades encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Principais propriedades do PEI.

Propriedades	Valores
Módulo de tensão, 5mm/min	3580 MPa
Condutividade térmica	0,22 W/m-°C
Temperatura de molde	135-165 °C
Temperatura de fusão	350-400 °C
Resistividade de volume	1.E+17 Ohm-cm
Dureza	109

Fonte: Adaptado de Sabic (2020)

O surfactante Triton X-100[®] foi usado para auxiliar na dispersão dos MWCNT e grafeno durante a fabricação do BP, e foi fornecido pela empresa *Labsynth*. Este surfactante consiste em um líquido viscoso, incolor, com pH entre 6,0 e 8,0, temperatura de ebulição de 200 °C e densidade de 1,07 g/cm³. Os solventes Dimetilacetamida (DMAC) e N-Metil Pirrolidona (NMP), ambos fornecidos pela empresa Neon, foram utilizados na solubilização do PEI para posterior eletrofiação.

3.2 ELETROFIAÇÃO DA MANTA POLIMÉRICA DE PEI

A necessidade de produzir uma manta de PEI surgiu a partir da dificuldade de manusear os *buckypapers* com dimensões de (100x100) mm e com intuito de favorecer a adesão destes materiais ao *semipreg*. Primeiramente, ocorreu a solubilização de 15% m/m de PEI em uma mistura de n-metil pirrolidona/dimetilacetamida (NMP/DMAC) utilizando uma proporção de 7:3 em volume.

O sistema de eletrofiação por gravidade utilizado neste trabalho (Figura 11) é composto por uma seringa de vidro de 20 mL equipada com uma agulha inox tipo Hamilton de 8mm de comprimento e 2 mm de diâmetro, um cilindro para deposição da manta de PEI, um motoredutor modelo MRT910 da marca Teknoum e um tacômetro modelo MDT2238A da marca Minipa.

Figura 11 – Sistema de eletrofiação por gravidade utilizado.



Fonte: Autor

A tensão aplicada entre a agulha e o cilindro foi de 19kV, gerada com uma fonte de alta tensão, 0 a 30kV, da marca Faísca. Além disso, tal processo foi realizado a 21°C por 3 horas e umidade de 50%. Para manter a umidade do ar foi utilizado um desumidificador modelo Desidrat Plus da marca Thermomatic e, para monitorar a temperatura e umidade correta foi usado um termo-higrômetro modelo MT-241 da marca Minipa. A distância de trabalho, distância entre a ponta da agulha e o coletor, foi de 8 cm.

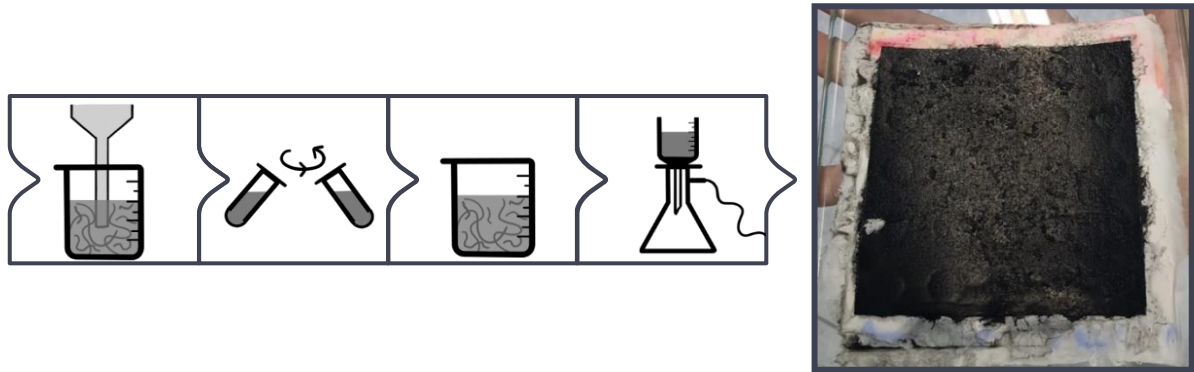
3.3 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO *BUCKYPAPER*

A produção do *buckypaper* de nanotubos de carbono segue as etapas apresentadas na Figura 12. Primeiramente, realizou-se a dispersão de 300 mg de nanotubos de carbono e 6 g de surfactante (Triton X-100) em 600 mL de água deionizada. Tal suspensão, foi levada a ponteira ultrassônica UP400St da marca Hielscher, por 40 minutos, com amplitude de 40%, potência de 100W e 10s *on* e 5s *off*. Posteriormente, a suspensão foi enviada a centrifuga K 14-4000 da marca Kasvi, por 30 minutos a 4000 rpm. Após a centrifugação realizou-se a filtração a vácuo, portanto um dispositivo desenvolvido pelo grupo de pesquisa ao qual este trabalho se encontra vinculado foi utilizado e contou com o auxílio da bomba de vácuo E12 da Symbol.

Durante o processo de filtração os nanotubos de carbono foram depositados em uma membrana de *nylon* com porosidade de 45µm e duas camadas de mantas eletrofiadas de PEI.

Por fim, o BP é lavado com 50 mL de álcool isopropílico e 50 mL de acetona para retirar o surfactante e a secagem foi realizada, em uma estufa a vácuo durante 12 horas a 80°C.

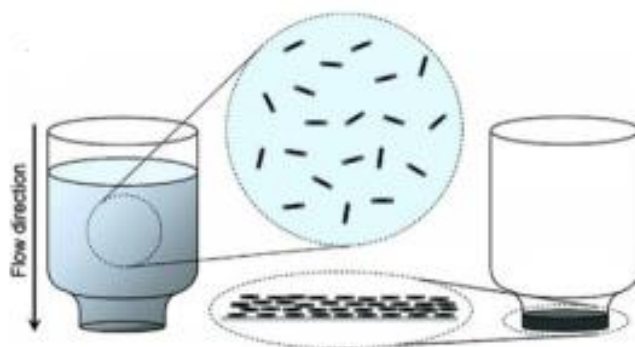
Figura 12 - Esquema representativo do processamento de *buckypapers* de nanotubos de carbono.



Fonte: Autor

O processamento dos *buckypapers* de grafeno seguiu as mesmas etapas utilizadas dos *buckypapers* de nanotubos de carbono, porém a massa de grafeno utilizada foi de 400 mg e a etapa de centrifugação não foi realizada. Estas alterações foram realizadas baseadas em experimentos prévios. Vale ressaltar que conforme mostrado por Putz (2011) o grafeno tende a depositar de forma ordenada no filtro, como apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Deposição do grafeno sob o filtro durante a filtragem à vácuo.

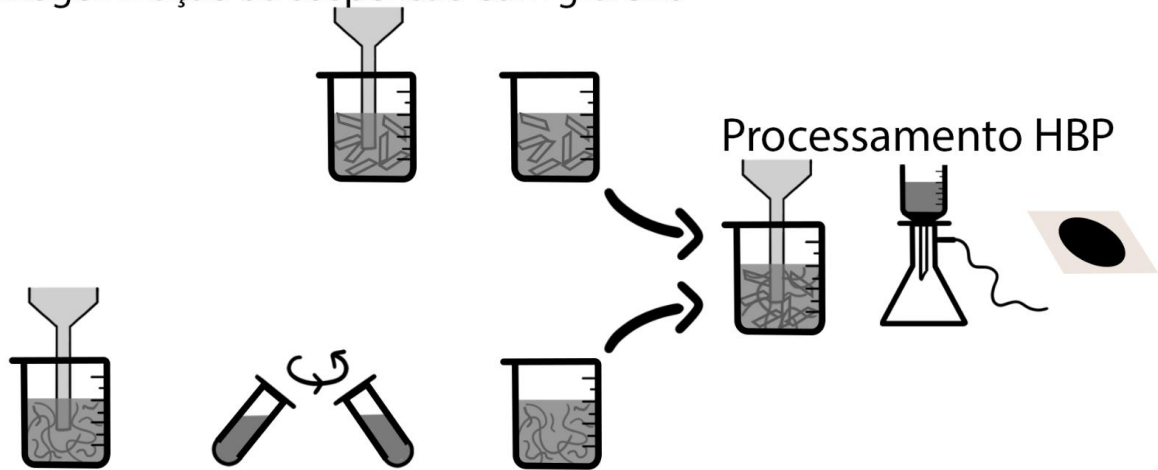


Fonte: Adaptado de Putz et al. 2011

O *buckypaper* híbrido é processado a partir de duas suspensões, a primeira formada por nanotubos de carbono e a segunda, por grafeno. O processamento destas suspensões seguiu os parâmetros mencionados acima. Em seguida, ambas suspensões são misturadas em uma ponteira ultrassônica por 30 minutos com o objetivo de garantir a homogeneidade das

nanopartículas, por fim, é realizada a filtragem á vácuo. As etapas deste processamento estão evidenciados na Figura 14.

Figura 14 - Esquema representativo do processamento de *buckypaper* híbrido.
Homogeinização da suspensão com grafeno



Homogeinização da suspensão com CNT

Fonte: Autor

3.4 MOLDAGEM POR COMPRESSÃO À QUENTE

A moldagem por compressão a quente foi realizada a partir do empilhamento dos materiais, matriz e reforço, em um molde preparado com um desmoldante. Após inserir os materiais no molde, este é levado a prensa hidráulica de aquecimento e resfriamento controlado da série Monarch da empresa Carver, modelo CMV100H-15-X (NOGUEIRA; MARLET; REZENDE, 1999).

O processamento do compósito ocorreu a partir do empilhamento de 14 camadas de *semipreg* e na região central do compósito, após a 7ª camada, foi inserido o *buckypaper* (nanotubos de carbono, grafeno ou híbrido) com a manta de PEI com a finalidade de produzir um compósito com a configuração $[(0^\circ/90^\circ)_7]_s$. Este material foi processado entre duas chapas de aço inoxidável previamente preparadas com o desmoldante líquido, Polidesmo 55, e filmes de poliimida. Posteriormente, a consolidação se deu a partir do aquecimento do material até a temperatura de 340°C , realiza-se um patamar de 10 min para garantir a homogeneização da temperatura em toda a placa, aplicou-se a pressão de 2 bars e um novo patamar de 30 min para garantir a molhabilidade da matriz nas fibras e *buckypapers* foi realizado. Por fim, manteve-se a pressão e o material foi resfriado até temperatura ambiente.

3.5 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

Nesta primeira etapa, a caracterização térmica da matriz termoplástica e da manta de PEI teve como objetivo avaliar a estabilidade térmica dos materiais, bem como as temperaturas de fusão e cristalização do PAEK.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um equipamento SII Nanotechnology – Seiko, modelo TG/DGA 6200 e os parâmetros adotados foram: faixa de temperatura de 25 °C a 1000 °C, razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, atmosfera de nitrogênio com fluxo de 10 mL/min, um porta amostras de platina e como material de referência, alumina. Já a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada em um equipamento da PerkinElmer, modelo DSC 8000 com os seguintes parâmetros: faixa de temperatura de 25 °C a 380 °C, taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C.min⁻¹, atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL/min, porta amostra hermética de alumínio e em modo *dual-scan* (o material foi aquecido, resfriado e aquecido novamente).

3.6 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)

A análise de DMA consiste na variação de temperatura e de frequência de oscilação a fim de medir a deformação sofrida pelo material ou a tensão resultante. Tal oscilação é, na maioria dos casos, senoidal e com baixa amplitude podendo ser realizada a partir de oscilação livre ou forçada (CASSU; FELISBERTI, 2005). Este ensaio foi realizado para avaliar a influência dos *buckypapers* nas propriedades viscoelásticas dos compósitos.

A análise de DMA foi realizada em um equipamento da SII Nanotechnology modelo DMS 6100 e os seguintes parâmetros foram adotados: amplitude de 10 µm, frequência de 1 Hz, modo de flexão, atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL.min⁻¹, taxa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹ e faixa de temperatura de 25 a 250 °C

3.7 RESISTENCIA AO CISALHAMENTO INTERLAMINAR (ILSS)

O ensaio ILSS tem como objetivo avaliar as tensões de cisalhamento no material a fim de analisar a susceptibilidade à delaminação durante um esforço mecânico. Tal método consiste na flexão de três pontos por viga curta, conforme a norma ASTM D2344 estabelecida para compósitos com fibra de carbono (COSTA; ALMEIDA; REZENDE, 2005).

Este ensaio foi realizado em uma máquina universal de ensaios mecânicos da série Autograph AG-X da marca Shimadzu, usando uma célula de carga de 5kN e uma velocidade de deslocamento de 1 mm.min⁻¹. Ao todo, foram ensaiados 10 corpos de provas com

dimensões de (24x8x4) mm. A resistência ao cisalhamento interlaminar (F_{sbs}) é calculada de acordo com a equação 1. Onde P é a carga máxima obtida durante o ensaio, b é a largura e h é a espessura da amostra.

$$F_{sbs} = \frac{0,75 \cdot P}{b \cdot h} \quad (1)$$

3.8 CISALHAMENTO INTERLAMINAR POR COMPRESSÃO (CST)

Este ensaio, além do baixo custo associado, apresenta resultados semelhantes aos encontrados em processos tradicionais e com custos mais elevados.

O ensaio de CST consiste em um corpo de prova preso nas suas extremidades entre dois suportes, um imóvel e outro móvel, após ajustar o corpo de prova no equipamento é realizado uma pressão perpendicular ao plano de cisalhamento. Os corpos de prova que podem ser utilizados neste equipamento podem ser tanto planos como curvos, em relação as medidas do corpo de prova, devem possuir até 20 mm, sendo comumente utilizados corpos de 10 a 16 mm (BOTELHO; REZENDE, 2002; SCHNEIDER; LAUKE; BECKERT, 2001).

Este teste consiste na aplicação de uma carga de cisalhamento aplicada diretamente na interface interlaminar afim de avaliar o cisalhamento puro, durante este processo a distribuição da tensão é praticamente uniforme por toda espessura do material apresentando tensões maiores nas bordas do material (SANTOS et al., 2017). Para a realização deste ensaio, uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca Shimadzu série Autograph AG-X foi utilizada. Ao todo 10 corpos de provas com dimensões de (10x10x4) mm foram ensaiados, com uma velocidade de ensaio de 0,25 mm.min⁻¹ e célula de carga de 5kN. A resistência interlaminar aparente foi calculada com base nas equações 2 e 3.

$$\sigma_{app} = \frac{P_{eff}}{(l \cdot b)} \quad (2)$$

$$P_{eff} = \frac{P_{tot} \cdot z}{(R_d + d_i)} \quad (3)$$

Onde σ_{app} é a resistência interlaminar aparente em MPa; P_{eff} é a carga efetiva em Kgf; P_{tot} é a carga aplicada em Kgf; z é a distância horizontal entre o braço fixo e o braço móvel em mm; R_d é o raio do braço móvel em graus; e d_i é a meia largura da amostra sujeita à força de compressão em mm.

3.9 VIBRAÇÃO

O ensaio de vibração é uma técnica não destrutiva que tem como objetivo obter o módulo de elasticidade do material a partir das frequências naturais geradas a partir vibração da amostra resultante de um impacto mecânico (TARGA; BALLARIN; BIAGGIONI, 2005). Tal ensaio foi conduzido em 3 corpos de prova, que foram impulsionados 5 vezes utilizando a norma ASTM E-1876, utilizando o equipamento Sonelastic® (ATCP Engenharia Física) onde a resposta acústica foi obtida a partir de indução por impacto mecânico nos fios que suportam o corpo de prova. Com os dados obtidos no ensaio, o equipamento calcula, baseado na resposta acústica emitida pelo corpo de prova, o decremento logarítmico e a taxa de atenuação do sinal, além do módulo de elasticidade, uma vez que a resposta acústica é proporcional ao módulo de elasticidade do material associado a direção da vibração (BATISTA, 2012).

3.10 FRACTOGRAFIA

A análise fractográfica foi realizada após os ensaios mecânicos e com o objetivo de avaliar a influência da adição de *buckypapers* nos modos de falha do compósito, bem como a adesão do BP no compósito. Portanto, para realização desta, utilizaram-se o microscópio ótico X e o estereoscópio Y. Neste caso, as amostras não foram lixadas e polidas, uma vez que se deseja proteger a superfície da fratura.

4. RESULTADOS

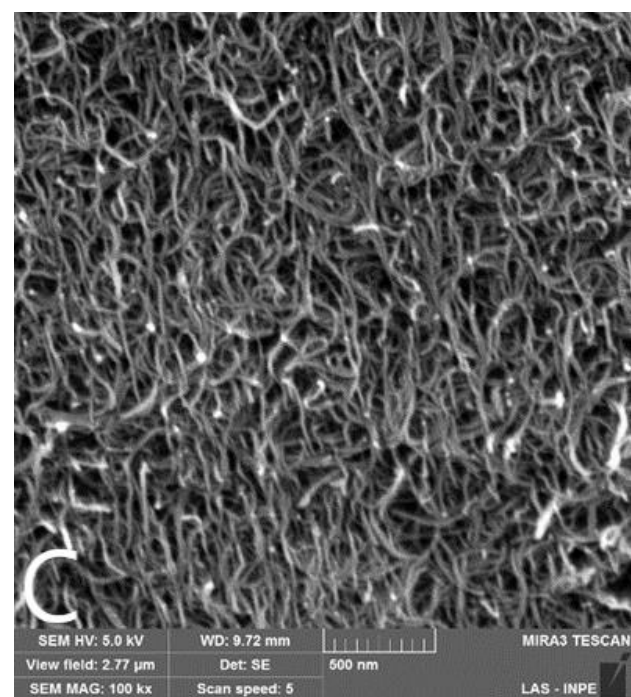
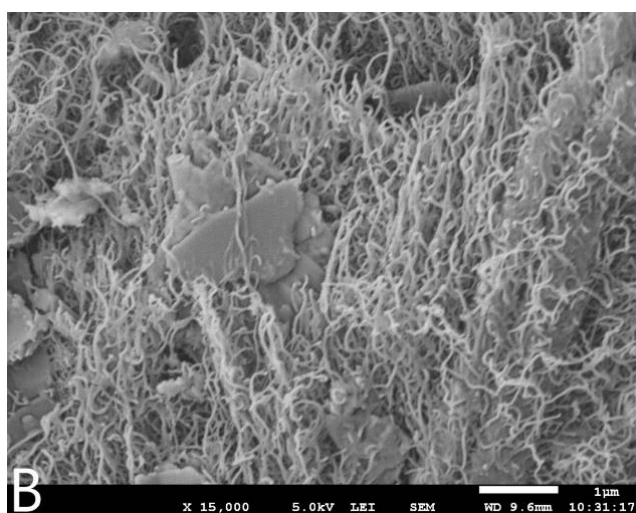
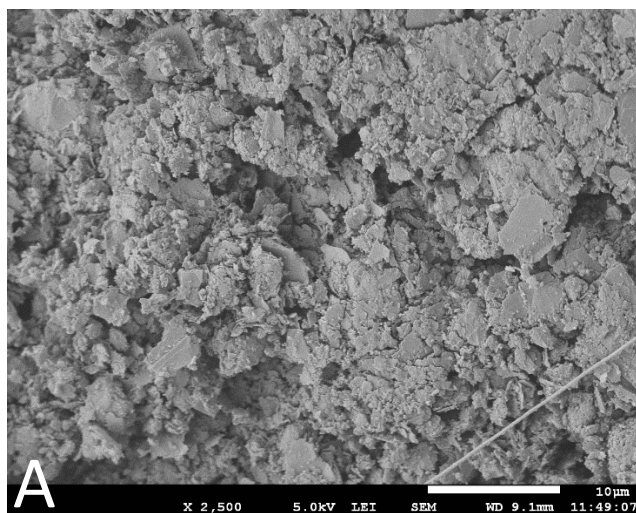
4.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS *BUCKYPAPERS*

A morfologia dos *buckypapers* está diretamente relacionada com o seu desempenho, onde a homogeneização na distribuição das nanopartículas por todo o material é um dos responsáveis pelo seu comportamento. Além disso, um *buckypaper* denso apresenta uma melhor correlação entre as características das nanopartículas e as propriedades do BP

produzido, como mostrado no trabalho de Zhang *et al.* (2012). Ao se tratar do BP de nanotubos de carbono, quanto mais longos forem os MWCNT mais denso será o *buckypaper* e com porosidade mais uniforme, o que favorece a impregnação da matriz polimérica no *buckypaper* e, conseqüentemente, a transferência de carga entre a matriz e o BP (KHAN; KAUSAR; SIDDIQ, 2015; ZHANG; JIANG, 2012). Ao se tratar da dispersão das nanopartículas, os *buckypapers* híbridos se destacam em relação aos demais. Estudos recentes mostram que a interação π - π entre os nanotubos de carbono e o grafeno inibem a formação de aglomerados. Tal fato, ocasiona uma melhora nas propriedades do material devido a formação de uma rede de nanopartículas (ROY *et al.*, 2015).

No presente trabalho a morfologia dos *buckypapers* processados foi avaliada através da microscopia eletrônica de varredura e os resultados obtidos se encontram na Figura 15. A partir da morfologia do BP de nanotubos de carbono (CNTBP) (Figura 15C) é possível notar que não houve aglomerados no material, apresentando uma distribuição homogênea e aleatória das nanopartículas, o que favorece um melhor desempenho do material (STALLARD *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2015). Além disso, o material apresenta nanotubos de carbono com comprimentos longos, o que influencia em uma distribuição uniforme da porosidade e a ultrassonificação de alta potência não promoveu danos na estrutura dos nanotubos de carbono. Características estas que favorecem a impregnação homogênea da matriz polimérica e, conseqüentemente, uma melhor transferência de carga pelo material (WANG *et al.*, 2015; ZAERI *et al.*, 2010; ZHANG; JIANG, 2012).

Figura 15 - Micrografias dos *buckyapers* (a) GRBP, (b) HBP e (c) CNTBP.

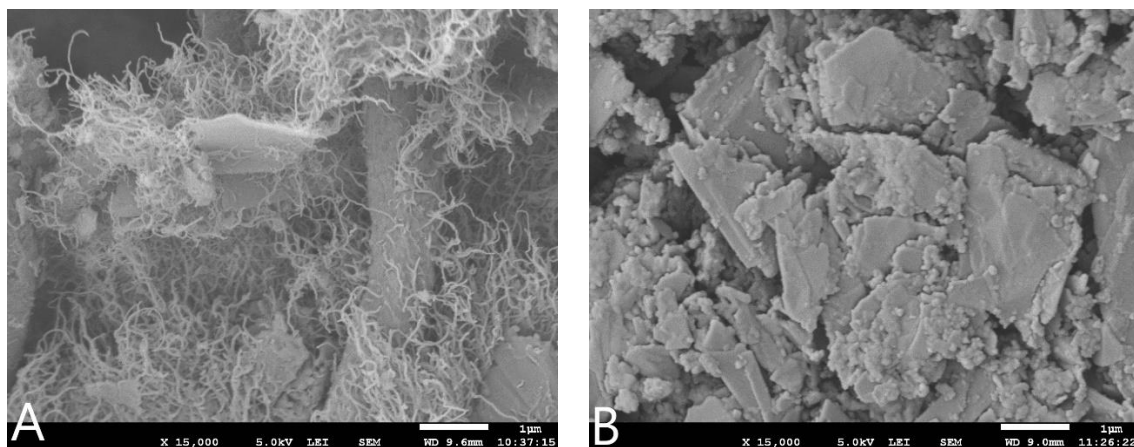


Fonte: Autor

A partir da Figura 15A observa-se que o *buckypaper* de grafeno (GRBP) apresenta uma dispersão homogênea das nanopartículas, no qual grande parte das nanopartículas se depositaram de forma paralela, como evidenciado no trabalho de Putz et al. (2011). Portanto, resultando em um material com menor porosidade, se comparado ao *buckypaper* de nanotubos de carbono. Já no *buckypaper* híbrido (HBP) (Figura 15B), a morfologia dos nanotubos de carbono e grafeno podem ser bem distinguidas nas imagens, sendo possível notar a distribuição homogênea dos nanotubos de carbono que preenchem as lacunas entre as camadas de grafeno.

Vale ressaltar que os nanotubos de carbono também atuaram na esfoliação de algumas folhas de grafeno, aumentando a distância entre elas, como pode ser visto na comparação entre a Figura 16A e 16B. Tal fato também foi observado por Dichiara et al. (2014). Ao avaliar os BPs híbridos foi possível notar que o BP com proporção de 2:1 apresentou uma menor porosidade sem ocasionar aglomerados das nanopartículas pelo material.

Figura 16 - (a) Folhas de grafeno sob ação esfoliante do CNT e (b) folhas de grafeno sem a presença de CNT.



Fonte: Autor

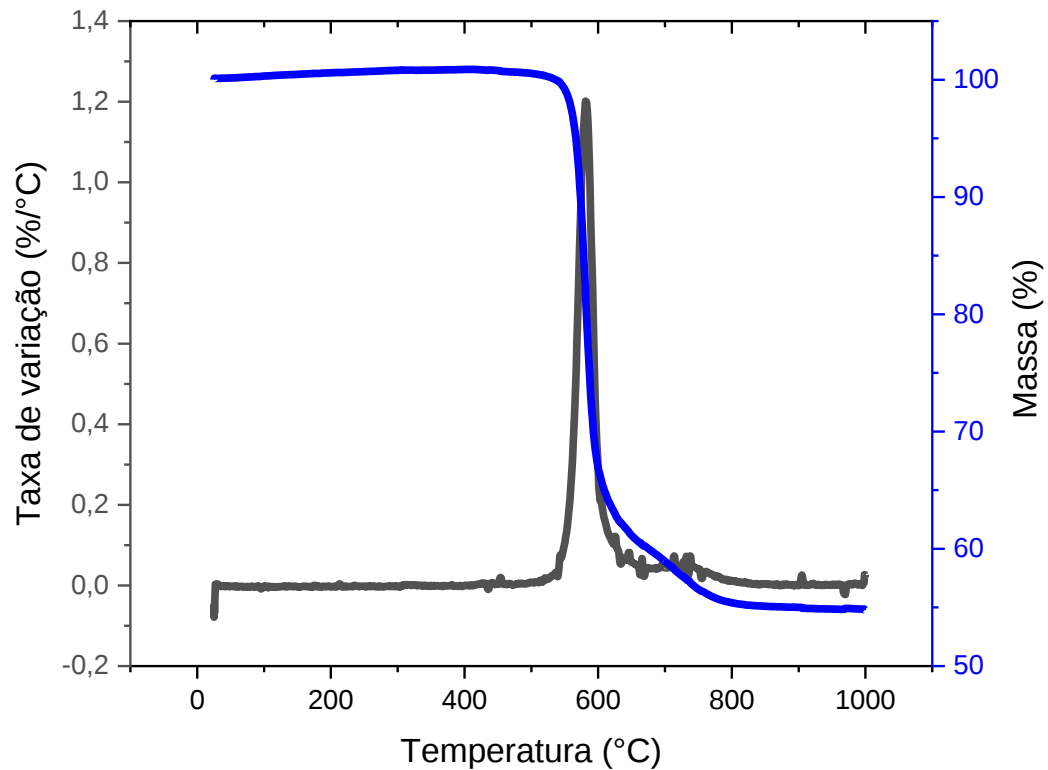
4.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DA MATRIZ TERMOPLÁSTICA E DO SEMIPREG

A fim de definir os parâmetros adequados para o processamento do compósito a partir de moldagem por compressão a quente o *semipreg* de poli (aril éter cetona) (PAEK) e o polímero puro de PAEK, foram caracterizados a partir das seguintes análises térmicas de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

O TGA foi realizado com um aquecimento lento afim de separar os eventos térmicos sobrepostos garantindo melhor compreensão do material. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 17 e 18. O gráfico em azul da Figura 17 apresenta a variação da massa em função da temperatura evidenciando que a decomposição térmica do PAEK ocorre em pelo menos um estágio. Já o gráfico em preto, apresenta a mesma informação, porém é resultado da primeira derivada da curva de TG e mostra a taxa de variação de massa em relação a temperatura. Portanto, com a DTG auxilia na identificação, de forma mais fácil, da temperatura inicial (T_i), já seu pico mostra a temperatura onde ocorre a taxa de variação máxima da massa. Além disso cada pico evidencia um evento térmico.

Logo, a temperatura inicial e final de decomposição do PAEK puro é de aproximadamente 502°C e 740°C , respectivamente, comprovando sua boa estabilidade térmica em elevadas temperaturas e atinge a variação máxima de massa a 578°C evidenciando somente um evento térmico. Nota-se que o pico é acentuado o que evidencia que a variação de massa do PAEK ocorre rapidamente.

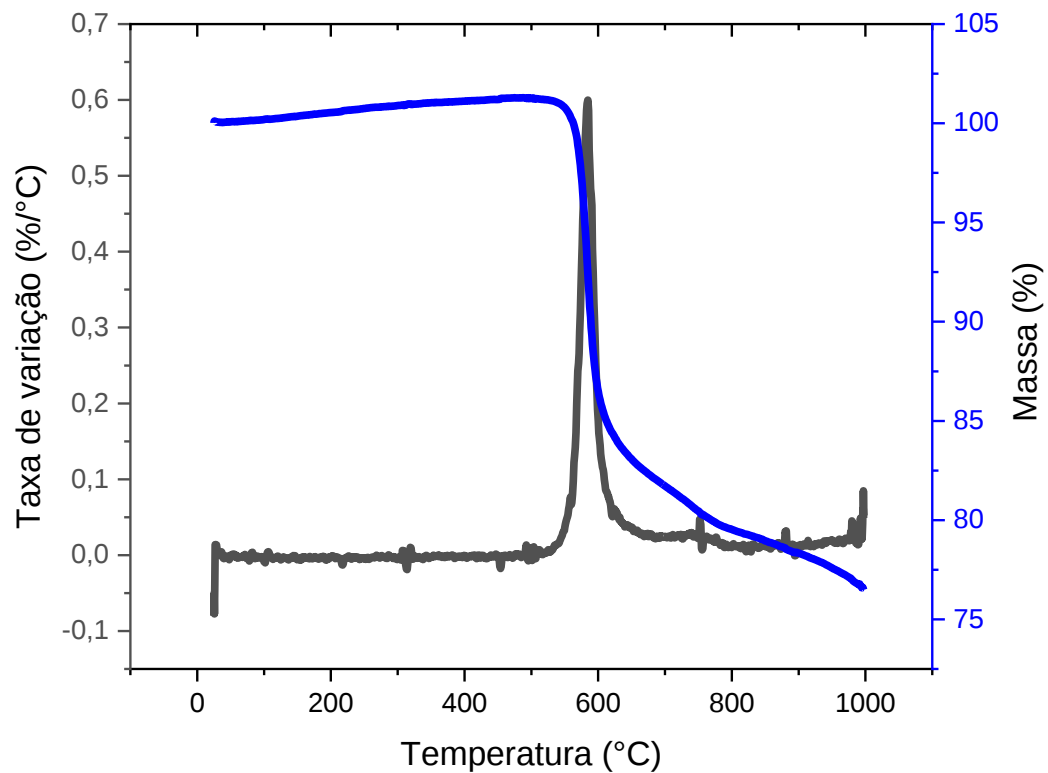
Figura 17 - Curva TGA DTG (B) para o PAEK puro.



Fonte: Autor

A partir dos resultados obtidos para o *semipreg* (Figura 18) observou-se um aumento das temperaturas inicial e final de decomposição, 518°C e 740°C respectivamente, atingindo a sua taxa de variação máxima em 581°C como mostrados no gráfico em preto da Figura 18, esta variação se deve a presença das fibras de carbono. Vale ressaltar que o *semipreg* também possui um único evento térmico de decomposição, porém a taxa de perda de massa do material foi reduzida, como pode ser notado ao comparar o gráfico em azul da Figura 18 com a Figura 17, onde o primeiro apresenta um resíduo de 60% e o segundo de 82 %.

Figura 18 – Curva TGA e DTG do semipreg.



Fonte: Autor

A introdução da fibra de carbono resultou em um aumento de temperatura de decomposição do material, isto ocorre devido a capacidade de absorção de calor das fibras de carbono ser maior que a da matriz. Com o aumento da fibra, há uma maior absorção de calor, logo o material deverá absorver uma maior quantidade de energia para ultrapassar o limiar de energia necessário para o início da decomposição. Rezaei et al. (2009) observaram que o aumento das fibras de reforço resulta em um material com melhor estabilidade térmica (REZAEI; YUNUS; IBRAHIM, 2009).

O DSC é uma técnica de caracterização do material, onde são medidas diferenças de fluxo de calor que ocorrem de forma linear entre a amostra estudada e um material de referência, tal técnica foi utilizada para se determinar a temperatura de fusão e cristalização do material. O processo de cristalização de um polímero semicristalino apresenta um papel fundamental nas propriedades finais do material como demonstrado nos seguintes trabalhos Deporter et al. (1993) e Gao et al. (2000). Tal processo ocorre entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão que é impulsionada pela taxa de nucleação e pela taxa na qual

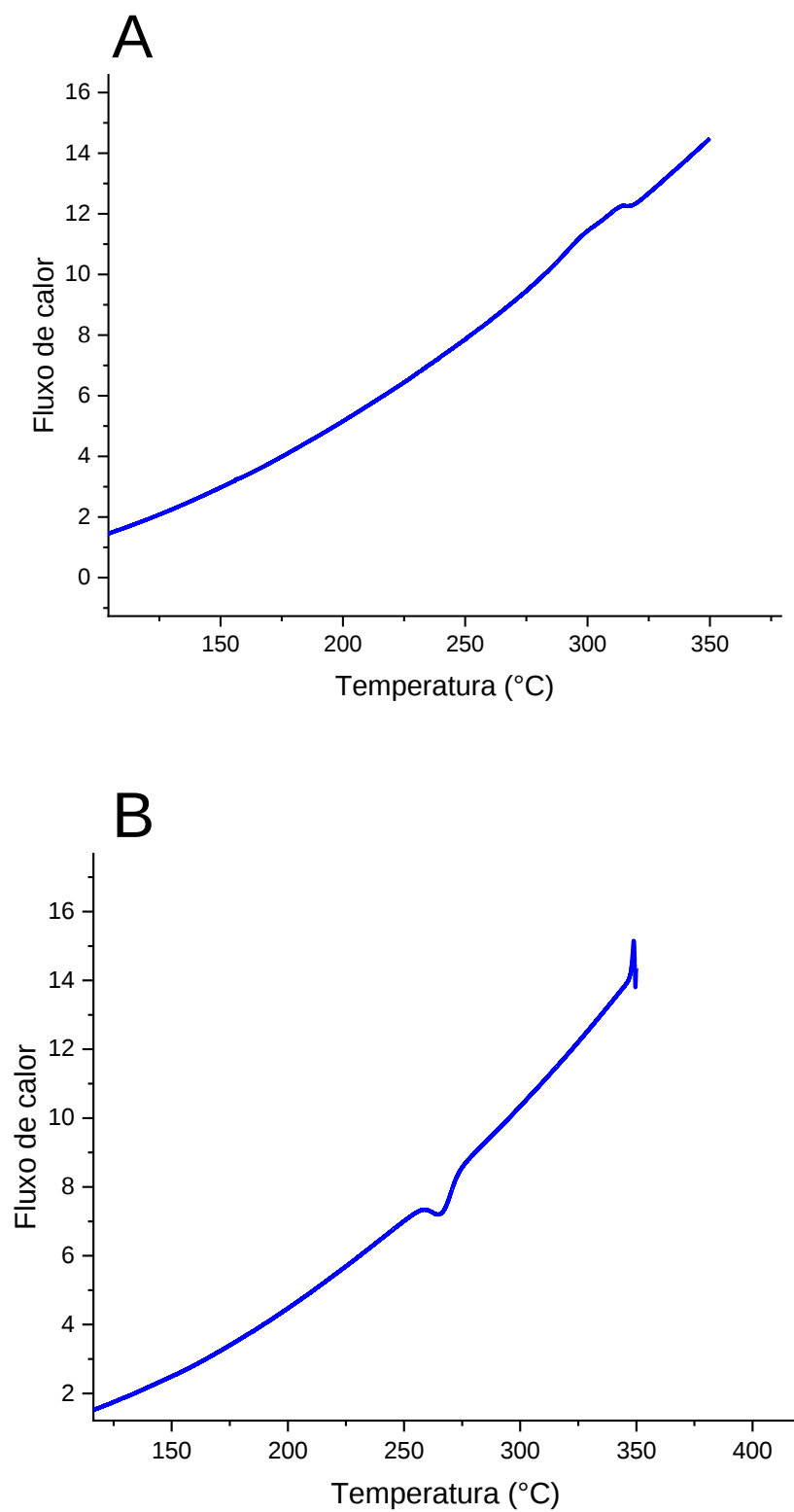
as cadeias poliméricas podem se organizar em uma superfície cristalina nucleada (A.J.B, 1984; KEMMISH, 2010).

Sendo assim, a nucleação apresenta papel importante na cristalização do material. Em baixas temperaturas há um ambiente com baixa energia o que facilita que os núcleos atinjam seu raio crítico, porém as cadeias poliméricas terão baixa mobilidade. Já em altas temperaturas, as cadeias poliméricas apresentaram alta mobilidade, porém haverá dificuldade para realizar nucleação. Logo, é necessário estabelecer uma taxa de temperatura adequada para o melhor desempenho da cristalização do material, evidenciando a importância da taxa de resfriamento e aquecimento escolhidos durante a análise térmica (ICENOGLE, 1985; KEMMISH, 2010).

O resultado da análise DSC do PAEK puro é apresentado na Figura 19. Na Figura 19A nota-se uma pequena variação no fluxo de calor na curva de aquecimento, em aproximadamente 310°C, o que evidencia a absorção de energia do material para realizar a quebra das ligações químicas garantindo maior mobilidade as cadeias até atingir o desaparecimento total da cristalinidade do material, indicado pelo pico da curva, caracterizando a temperatura de fusão.

É possível notar uma segunda variação no fluxo de calor na curva de resfriamento, Figura 19B, em aproximadamente 265°C, evidenciando a liberação de calor latente do material para dar início a nucleação em diversas regiões da amostra que, posteriormente, resultarão no desenvolvimento de cristais na região. A taxa de resfriamento lento de 10°C.min⁻¹ ocasiona um tempo maior para as cadeias poliméricas se organizarem de forma regular resultando em estruturas cristalinas. Vale ressaltar que os grupos funcionais éter e cetona influenciam na cristalização do PAEK como mostrado por Konnecke (1994). A partir dos resultados é possível determinar a temperatura de cristalização e de fusão do PAEK puro de aproximadamente 265°C e 310°C, respectivamente.

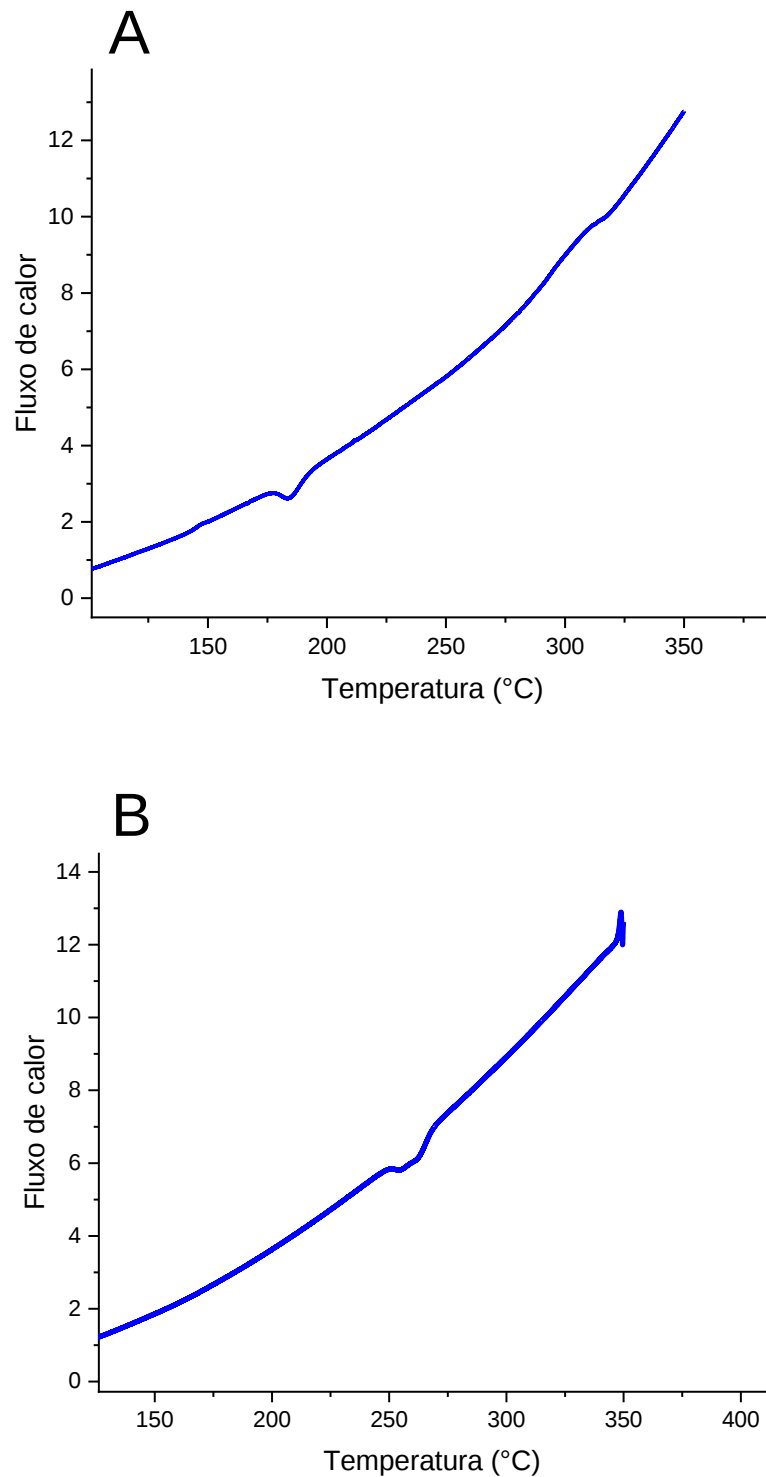
Figura 19– Curva DSC do PAEK puro; aquecimento (A); resfriamento (B) (Endo *Up*).



Fonte: Autor

Ao analisar os resultados obtidos na Figura 20B para o *semipreg* foi observado uma pequena variação na temperatura de cristalização do material para 260°C, o que se encontra dentro do erro do equipamento, e a temperatura de fusão permaneceu a mesma do PAEK puro, 309 °C, conforme mostrado na Figura 20A.

Figura 20 – Curva DSC do semipreg aquecimento (A), resfriamento (B) (Endo Up)



Vale ressaltar um pequeno pico registrado durante o primeiro aquecimento do material em aproximadamente 182°C, o qual corresponde a uma cristalização a quente. Este fenômeno ocorre devido ao resfriamento rápido do *semipreg* durante o seu processamento, não permitindo que o processo de cristalização do material termine, portanto, ao reaquece-lo, ocorre a continuação do processo de cristalização (PANDA; BIJWE; PANDEY, 2019; VANDEN POEL; MATHOT, 2007).

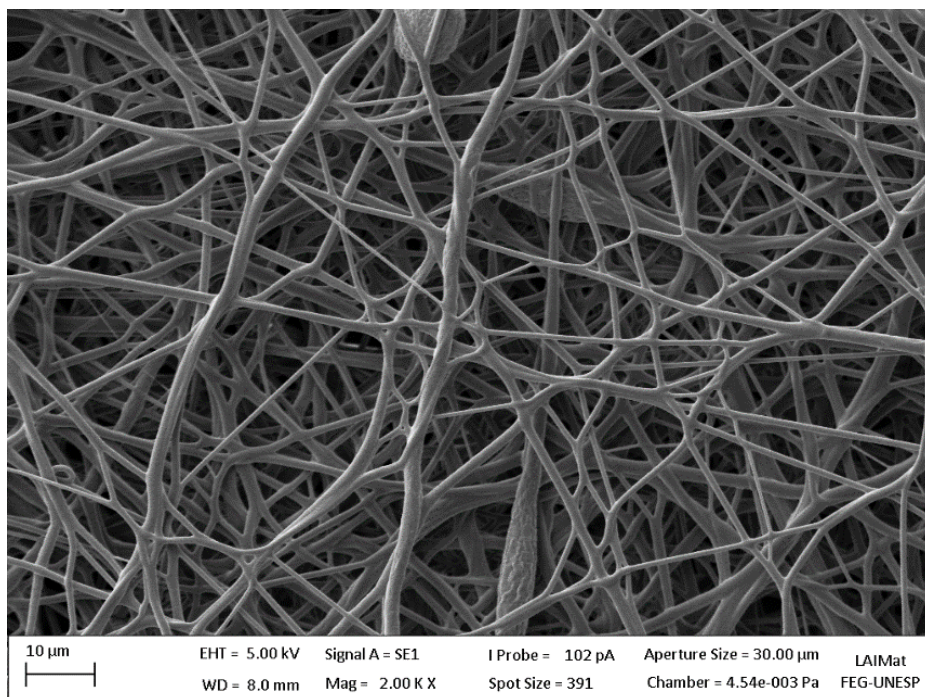
A partir dos resultados obtidos e do *datasheet* do *semipreg* Toray Cetex® TC1225 definiu-se o seguinte ciclo de processamento via moldagem por compressão: aquecimento do material até 350°C e um patamar de 30 min para garantir a homogeneidade de temperatura em toda a área do material, aplica-se a pressão de 10 bar durante 20 min, e por fim, mantendo-se a pressão resfriamento do material até temperatura ambiente.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA MANTA ELETROFIADA DE PEI

O poli (éter imida) foi escolhido para o processamento das mantas, uma vez que a solubilização do PAEK não foi possível com os solventes disponíveis em literatura, isto se deve a elevada estabilidade química deste polímero, como mostrado nos trabalhos de Hsiao e Sauer (1993) e Liu *et al* (2017).

A morfologia da manta de PEI está evidenciada na Figura 21, nota-se uma boa dispersão das fibras formando várias camadas sobrepostas. Além disso vale ressaltar a sua homogeneidade apresentada em vários planos de fibras seguida da falta de defeitos de gota, defeito mais comum na produção de mantas poliméricas utilizando a técnica de eletrofiação, que está relacionado com a concentração baixa do polímero na solução. Destaca-se ainda que concentração também influencia na viscosidade e na tensão superficial das fibras como mostrado no trabalho de Moon *et al* (2008).

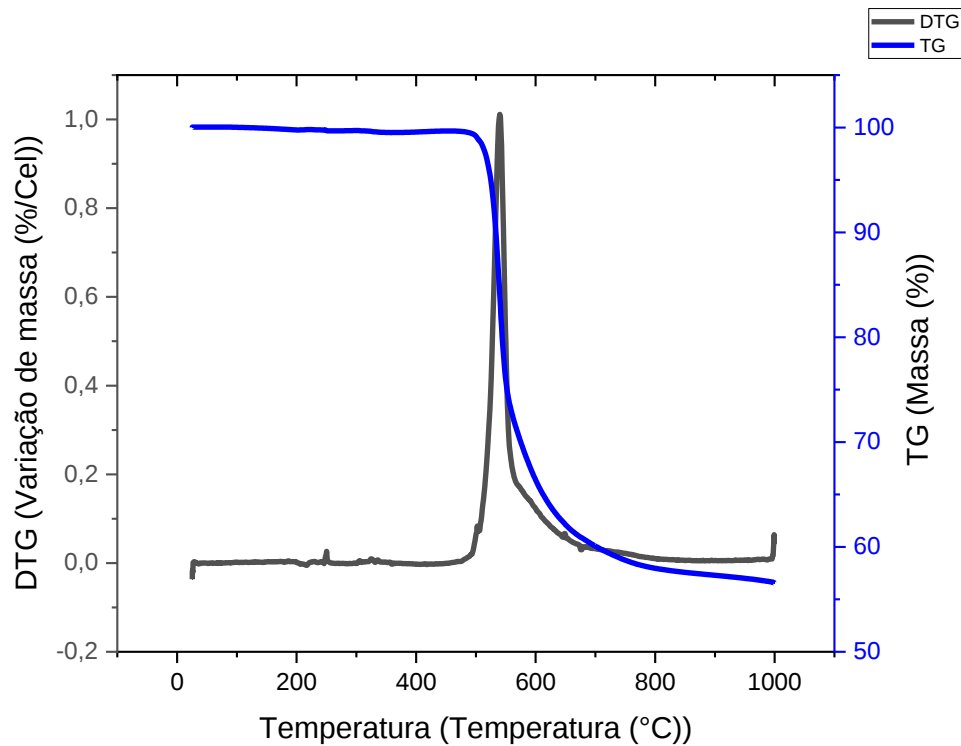
Figura 21 – Morfologia da manta de PEI.



Fonte: Autor

Além da morfologia é necessário conhecer a temperatura de decomposição térmica do material afim de estabelecer os parâmetros de processamento do compósito, portanto foi realizado uma análise de termogravimetria da manta de PEI, tendo seus resultados apresentados na Figura 22.

Figura 22– Curva TGA e DTG da manta de PEI, respectivamente.



Fonte: Autor

Verifica-se que o processo de decomposição térmica do PEI ocorre em pelo menos uma única etapa, possuindo sua temperatura de inicial e final de 455°C e 808°C, respectivamente, com a temperatura com maior fluxo de variação de massa em 531°C apresentando uma perda de massa em torno de 43%.

Vale ressaltar que o PEI inicia seu processo de degradação em temperaturas menos elevadas que o semipreg PAEK/fibra de carbono, cerca de 63 °C a menos, porém este material não irá sofrer degradação durante a fabricação do compósito uma vez que a temperatura de processamento durante a produção do material será em torno de 350°C, temperatura de fusão do semipreg utilizado.

4.4 ENSAIO DE VIBRAÇÃO

Na Tabela 5 estão evidenciados os módulos de elasticidade de cada material, obtidos com uma frequência de aproximadamente 5300 Hz.

Tabela 5 - Módulo de elasticidade dos materiais.

Material	Módulo de Elasticidade (GPa)	Desvio Padrão (GPa)
PAEK/CF	60,50	5,69
PAEK/FC/CNTBP	63,37	5,53
PAEK/FC/GRBP	66,39	6,47
PAEK/CF/HBP	68,31	1,99

Fonte: Autor

É possível notar que os compósitos com *buckypaper* tiveram um aumento no módulo de elasticidade. Este comportamento pode estar relacionado com a boa adesão entre a matriz e o *buckypaper* otimizando a transferência da carga entre as camadas. Ademais, o aumento do módulo de elasticidade de compósitos com BP já foi evidenciado em trabalhos como o de Díez Pascual et al. (2012) e Pham et al. (2008). O PAEK/FC/HBP obteve um maior módulo de elasticidade, cerca de 12,9% superior ao PAEK/CF enquanto o PAEK/CF/CNTBP e o PAEK/CF/GRBP apresentaram um resultado de 4,7% e 9,7% superior em relação a amostra padrão, respectivamente. Isto pode estar relacionado com a deposição das folhas de grafeno durante o processamento do *buckypaper*, ou seja, de acordo com Putz et al. (2011) durante o processamento do BP o grafeno tende a se depositar paralelamente ao filtro (PUTZ et al., 2011). Portanto, é possível que o grafeno apresente uma maior área de contato com a matriz, facilitando a sua adesão e favorecendo a transferência de carga.

Por fim, o aumento no módulo de elasticidade observado sugerem uma boa adesão entre o BP e a matriz, além disso, a presença dos nanotubos de carbono no BP híbrido influenciaram de forma significativa na transferência de carga entre as folhas de grafeno. Como visto no trabalho de Dichiaro et al. (2014), os nanotubos de carbono tendem a se posicionar sobre as folhas de grafeno, evitando a aglomeração das placas de grafeno e criando uma rede de nanoestruturas. Um provável mecanismo para este comportamento é a transferência de carga entre as nanoestruturas a partir das suas ligações $\pi - \pi$.

4.5 ENSAIO DE CISALHAMENTO INTERLAMINAR (ILSS) E CISALHAMENTO INTERLAMINAR APARENTE (CST)

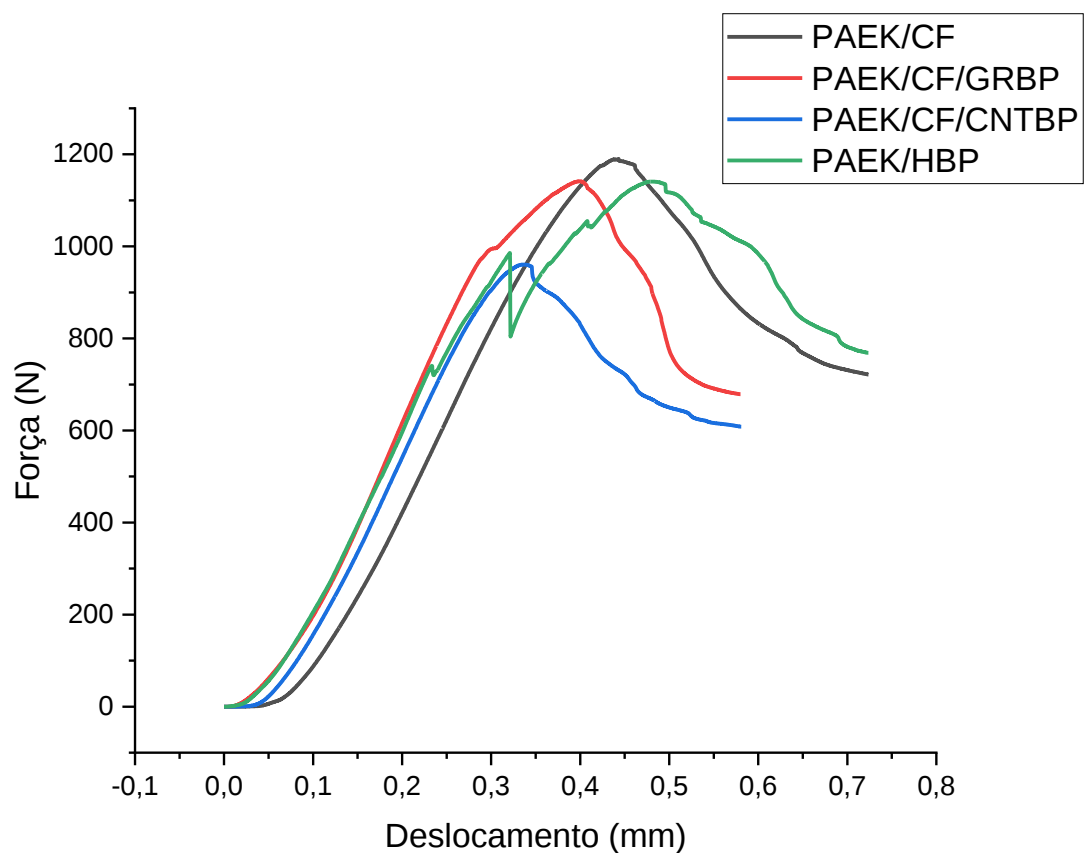
A média dos resultados obtidos a partir do ensaio de ILSS e CST estão evidenciados na Tabela 6, já o comportamento médio dos corpos de prova, estão na Figura 23 e 24, respectivamente.

Tabela 6 - Resultados dos ensaios de ILSS e CST.

	PAEK/CF	PAEK/CF/CNTBP	PAEK/CF/GRBP	PAEK/CF/HBP
Cisalhamento Interlaminar – ILSS (Pa)	65,92	52,15	54,91	47,35
Cisalhamento Interlaminar aparente – CST (Pa)	29,85	18,29	20,07	9,04

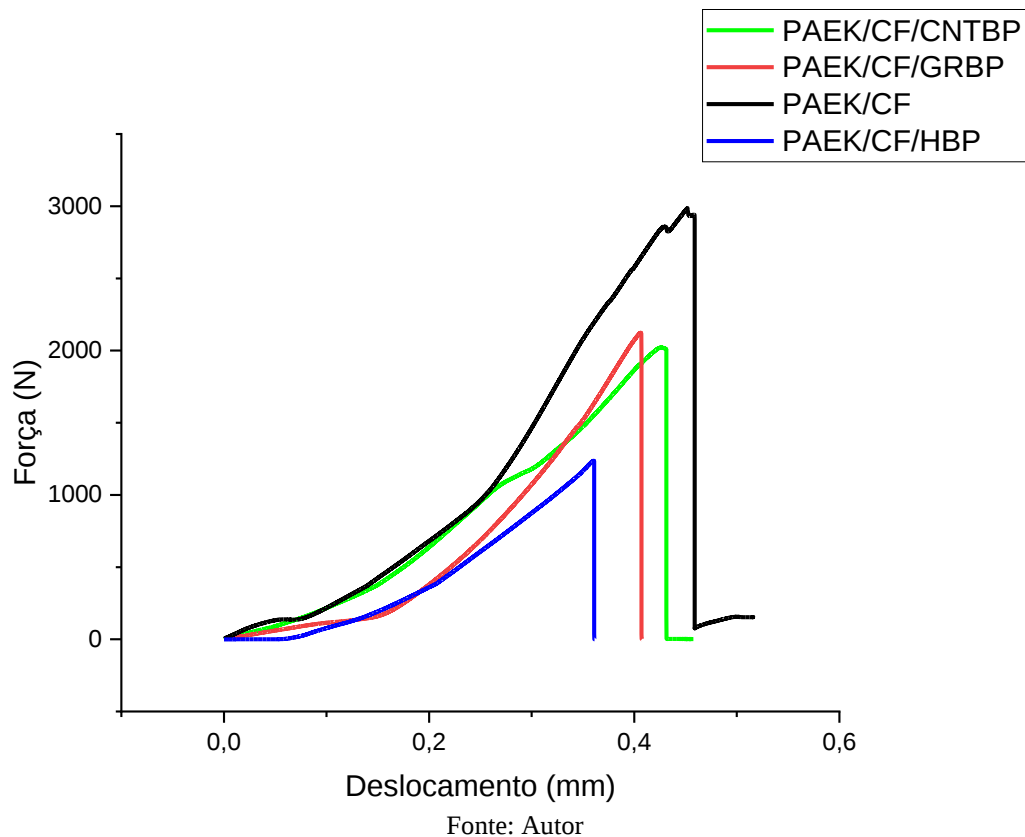
Fonte: Autor

Figura 23 - Curvas de tensão versus deslocamento obtidos no ensaio de ILSS PAEK/CF , PAEK/CF/CNTBP, PAEK/CF/GRBP e PAEK/CF/HBP.



Fonte: Autor

Figura 24 - Curvas de força versus deslocamento obtidos no ensaio de CST PAEK/CF , PAEK/CF/CNTBP, PAEK/CF/GRBP e PAEK/CF/HBP.



De acordo com o gráfico de força por deslocamento observa-se que os materiais possuem comportamentos semelhantes, porém ao adicionar o BP de grafeno ou nanotubos de carbono há uma redução da resistência ao cisalhamento interlaminar. A partir dos resultados de ILSS a adição do BP de grafeno, nanotubos de carbono e híbrido promoveu uma redução de 20%, 16% e 28, respectivamente, se comparado com a amostra padrão (PAEK/FC). . Para o PAEK/CF/HBP observa-se que antes de atingir a carga máxima e fraturar, há um primeiro pico que indica a zonas de tensões no interior do compósito, resultando uma deterioração da propriedade. Este mesmo comportamento foi observado no ensaio de CST no qual a adição de BP de grafeno, de nanotubos de carbono e híbrido promoveu uma redução de 39%, 32% e 69%, respectivamente.

Além disso, os polímeros termoplásticos possuem uma viscosidade elevada e os *buckypapers* por serem constituídos de materiais com dimensões nanométricas, fazem com que a impregnação dos poros que caracterizam sua morfologia sejam uma tarefa importante, a qual impactará nas propriedades finais dos laminados (LOPES et al., 2010; ROJAS et al., 2019). Portanto, a redução da resistência ao cisalhamento interlaminar para os laminados PAEK/FC/CNTBP e PAEK/FC/GRBP pode estar associada há uma deficiência da

impregnação do *buckypaper* (ROJAS et al., 2021). Vale ressaltar que o material com BP de grafeno (PAEK/FC/GRBP) apresentou um comportamento superior ao material com BP de CNT, característica esta que pode estar associada a estrutura planar do grafeno promovendo uma maior área de contato com o a matriz polimérica e, portanto, uma melhora na impregnação (PUTZ et al., 2011).

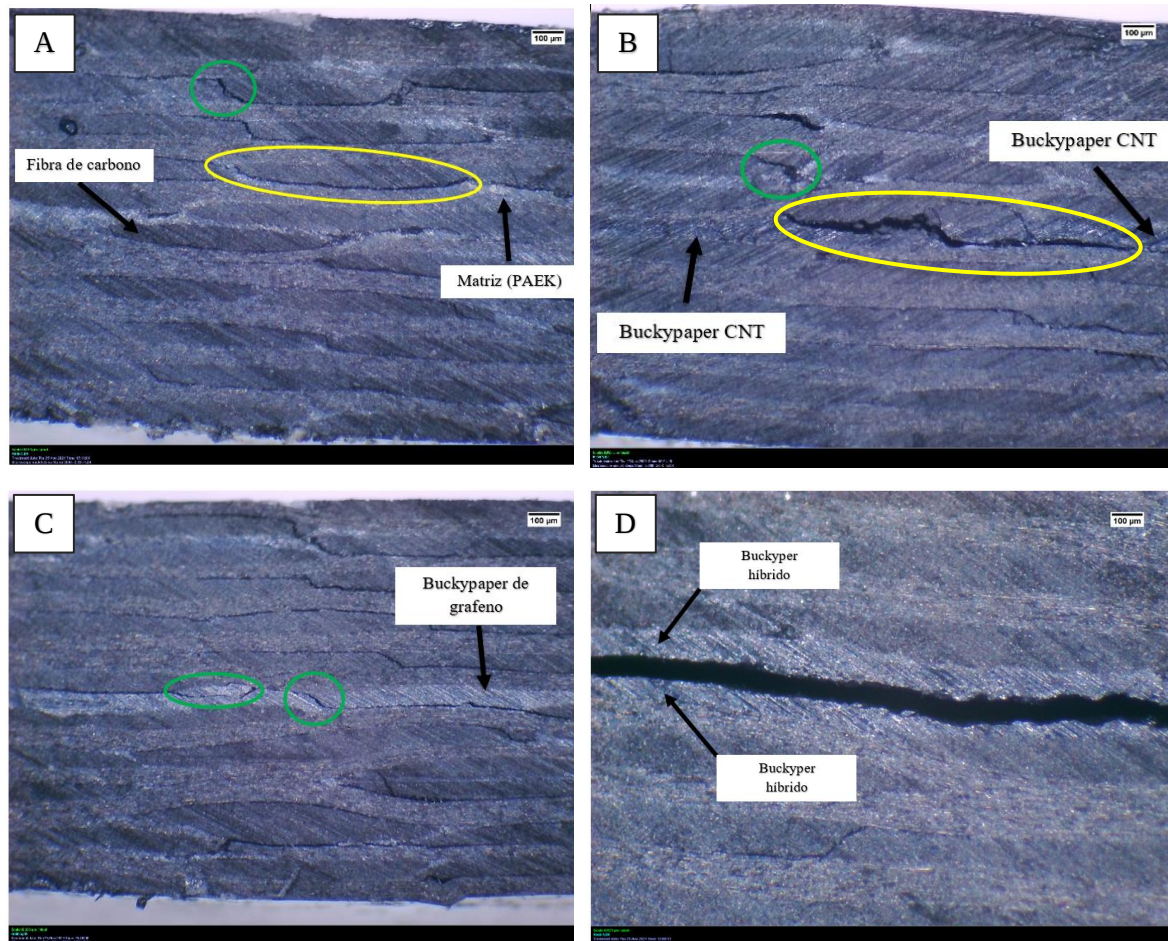
4.6 FRACTOGRAFIA

4.6.1 Ensaio de ILSS

Ao avaliar o laminado puro após o ensaio de ILSS é possível notar fraturas interlaminares (evidenciadas em amarelo) e intralaminares (evidenciadas em verde), como pode ser visto na Figura 25A. Já nas amostras com CNTBP foi identificado fraturas interlaminares (amarelo) e intralaminares (verde), como pode ser visto na Figura 25B. Ao avaliar a fratura na região onde se encontra o *buckypaper* foi possível notar que a fratura predominante foi a interlaminar, não indicando uma boa adesão entre o BP e o *semipreg*, justificando a redução no valor de resistência ao cisalhamento interlaminar desse compósito, o mesmo também apresentou uma região com fratura intralaminar grosseira (Figura 25B).

Enquanto no laminado reforçado com BP de grafeno é possível notar que a região com BP apresentou maiores regiões com fratura intralaminar (verde), evidenciando uma melhor adesão do BP com a matriz, como pode ser visto na Figura 25C. Por fim, no material processado com HBP, notou-se uma fratura intralaminar na região do BP por grande parte do corpo de prova, como visto na Figura 25D. Além disso, é possível notar que, após esta região, a fratura passa a ser interlaminar.

Figura 25 – Fraturas pós ensaio de ILSS, PAEK/CF (A), PAEK/CF/CNTBP (B), PAEK/CF/GRBP (C), PAEK/CF/HBP (D)



Fonte: Autor

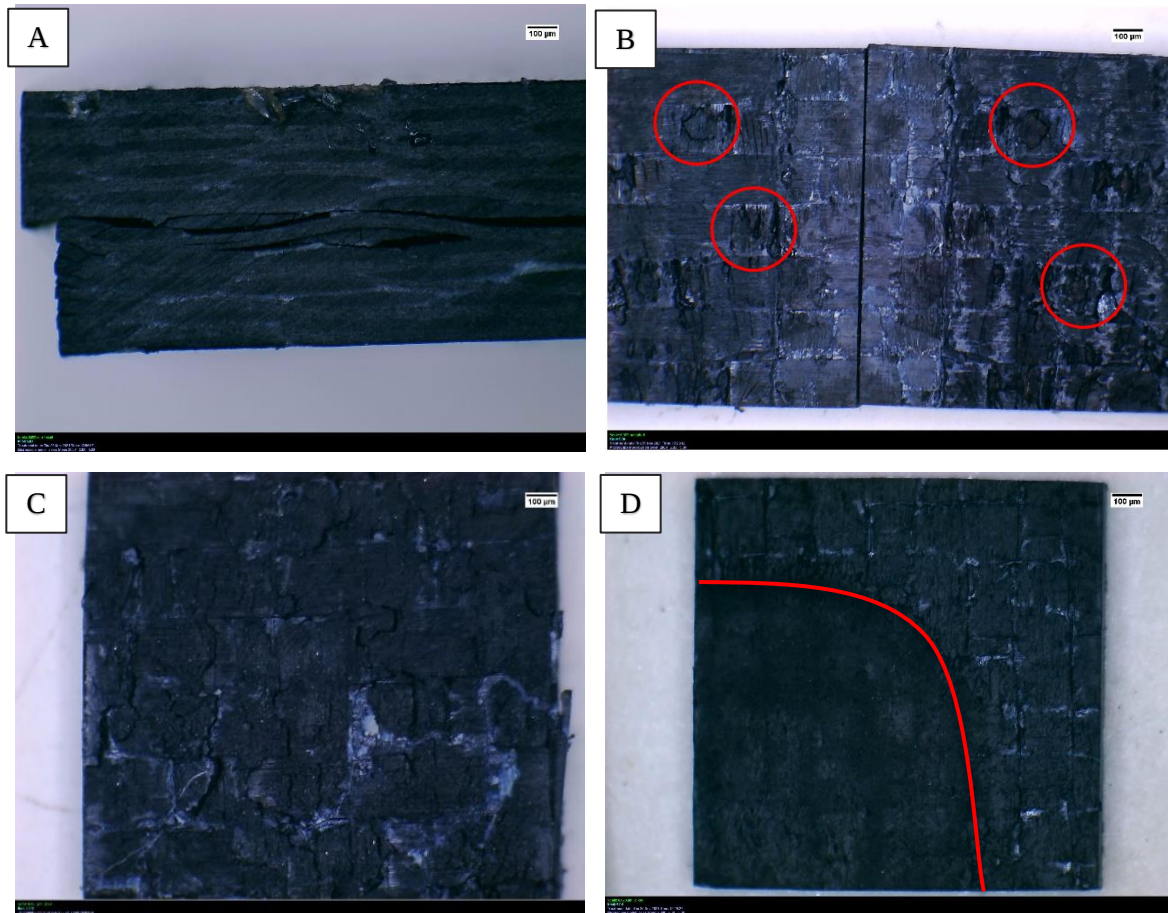
4.6.2 Ensaio de CST

Ao avaliar o laminado puro, nota-se fraturas semelhantes a ocorridas no ensaio de ILSS, porém mais evidentes, como mostrado na Figura 26A. Além disso, é possível notar que não houve um rompimento completo do material durante este ensaio. Já o material processado com CNTBP ocorreu um rompimento completo do corpo de prova. As regiões foscas, algumas evidenciadas em vermelho na Figura 26B, são referentes ao CNTBP, demonstrando a má adesão do BP com a matriz. Tal fato, justifica a queda de desempenho mecânico do material.

Enquanto no laminado de PAEK/CF/GRBP, evidenciado na Figura 26C, mostra uma superfície de fratura com *buckypaper* distribuídos por toda a superfície, justificando a melhor adesão do GRBP com a matriz e, conseqüentemente, um melhor desempenho mecânico, se comparado ao PAEK/CF/CNTBP. Por fim, no laminado reforçado com *buckypaper* híbrido,

é possível notar que houve adesão da matriz com o BP somente em uma região, apresentado em vermelho na Figura 26D. Tal fato justifica o pior desempenho mecânico, uma vez que a concentração do BP em uma única região pode ter atuado como concentrador de tensão, facilitando o cisalhamento do material. Este comportamento pode justificar o primeiro pico visto no ensaio de ILSS mostrado na Figura 23.

Figura 26 -Fraturas pós ensaio de CST, PAEK/CF (A), PAEK/CF/CNTBP (B), PAEK/CF/GRBP (C), PAEK/CF/HBP (D)



Fonte: Autor

4.6.3 Ensaio dinâmico mecânico (DMA)

Os resultados obtidos a partir da análise de DMA se encontram na Figura 27 e os dados foram compilados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados do ensaio de DMA

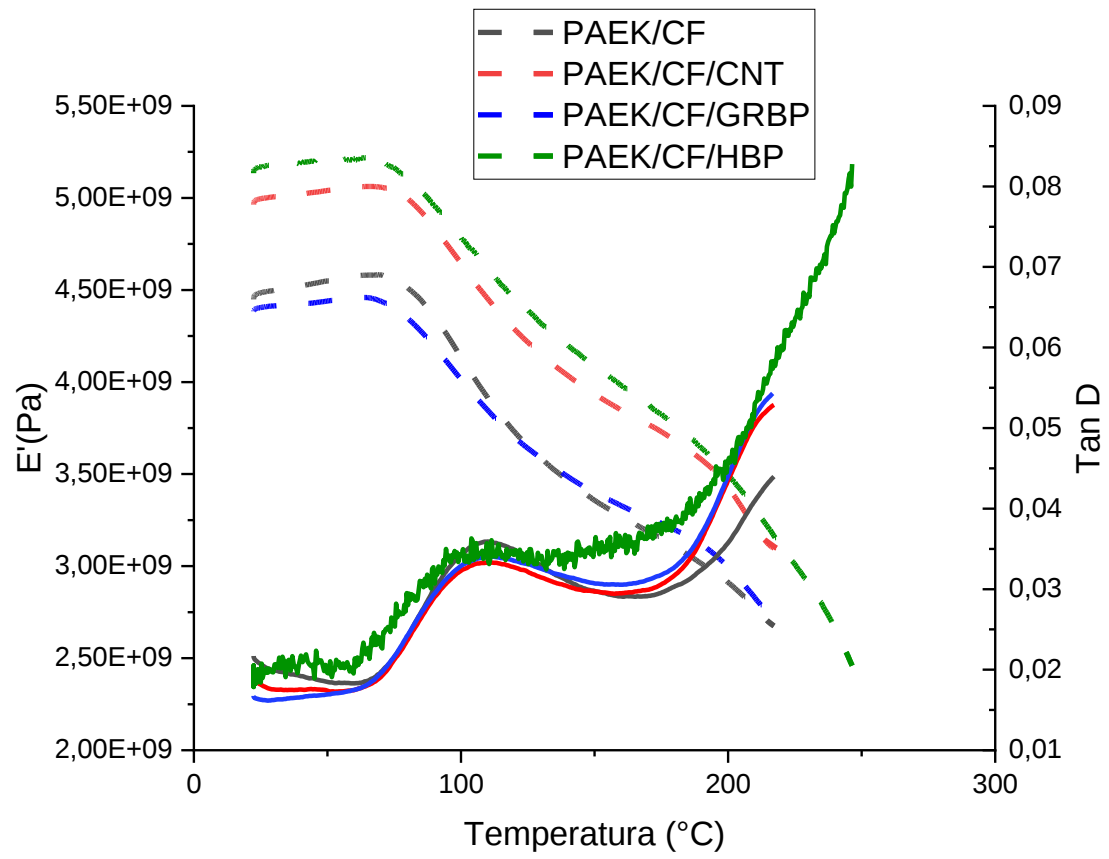
	PAEK/CF	PAEK/CF/CNTBP	PAEK/CF/GRBP	PAEK/CF/HBP
E' (GPa)	4,6	5,1	4,5	5,2
E'' (GPa)	0,15	0,15	0,13	0,16
Tan δ	0,0359	0,0333	0,0340	0,0337
Tg (°C)	108	105	108	108,36

Fonte: Autor

De acordo com trabalhos disponíveis na literatura (DÍEZ-PASCUAL; NAFFAKH, 2013; HER; LIN, 2017; LIU; TONG; ZHANG, 2007; LOPEZ et al., 2019) a incorporação de grafeno e nanotubos de carbono promovem um aumento do módulo de armazenamento que está associada a componente elástica do material. Porém, a partir dos resultados obtidos verifica-se que a incorporação dos *buckypapers* de nanotubos de carbono e grafeno não promoveram mudanças significativas nas propriedades viscoelásticas do compósito PAEK/FC. Conforme mencionado anteriormente, os polímeros termoplásticos possuem uma elevada viscosidade e os *buckypapers* possuem uma baixa permeabilidade, fatores estes que dificultaram melhoras significativas nos compósitos reforçados com *buckypapers* (RIBEIRO et al., 2020; WANG et al., 2015).

Em relação a temperatura de transição (T_g) dos materiais obtidas a partir do tan δ observou-se também que não houve variações significativas (Tabela 7). Portanto, a incorporação dos *buckypapers* (ambos com as mantas de PEI) não foram capazes de favorecer os mecanismos de interdifusão dos polímeros (PEI e PAEK) que promoveram um aumento do volume livre entre as cadeias poliméricas, consequentemente reduzindo a T_g (ROMANZINI et al., 2013). A altura do pico de tan δ praticamente permaneceu a mesma para os materiais indicando que não houve variação na capacidade de dissipação de energia dos materiais.

Figura 27 - Ensaio de DMA



Fonte: Autor

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, o processamento dos *buckypapers* mostrou-se eficiente, garantindo um material com dispersão homogênea de nanopartículas e sem danos em sua , apresentando, portanto, condições favoráveis para o processamento do compósito nanoestruturado. Já a manta de PEI exibiu uma morfologia favorável e, após a análise térmica de TGA, evidenciou-se que tal material não irá degradar durante o processamento, garantindo assim, a integridade do compósito produzido.

O processamento dos compósitos termoplásticos de PAEK/Fibras de carbono com a adição de *buckypapers* de grafeno, de nanotubos de carbono e híbrido foram realizados a partir da moldagem por compressão à quente e, posteriormente, caracterizados pelos ensaios de excitação por impulso, CST, ILSS e DMA. Os resultados de ILSS e CST demonstraram que o comportamento dos materiais reforçados com *buckypaper* tiveram um desempenho inferior a amostra padrão (PAEK/CF). Vale ressaltar que dentre os materiais reforçados com BP, o PAEK/FC/GRBP apresentou o melhor desempenho.

Já no ensaio de excitação por impulso, o material reforçado com buckypaper híbrido apresentou o maior módulo de elasticidade, este comportamento pode estar relacionado a rede de nanopartículas formada pelos nanotubos de carbono e grafeno, garantindo uma maior distribuição de carga pelo material. Por fim, a redução das propriedades mecânicas para os materiais com *buckypapers* pode estar associada a uma deficiência na impregnação durante o processamento. Em relação aos dados de DMA verifica-se que os *buckypapers* não foram capazes de promover mudanças significativas no comportamento viscoelástico dos materiais.

REFERÊNCIAS

- AJAYAN, B. P. M. *et al.* Single walled carbon nanotubes-polymer composites: Strength and weakness. **Advanced materials**, California, v. 12, n. 10, p. 750–753, mai. 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200005\)12:10<750::AID-ADMA750>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200005)12:10<750::AID-ADMA750>3.0.CO;2-6). Acesso em: 15 ago. 2021.
- 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, nov. 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282002000300007>. Acesso em: 13 ago. 2022.
- CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 255–263, mai. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000200017>. Acesso em: 5 fev. 2022.
- 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, mai. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282001000400008>. Acesso em: 4 mar. 2022.
- DICHIARA, A. B. *et al.* Free-standing carbon nanotube/graphene hybrid papers as next generation adsorbents. **Nanoscale**, Cambridge, v. 6, n. 12, p. 6322–6327, abr. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4NR01028K>. Acesso em: 5 abr. 2022.
- DÍEZ-PASCUAL, A. M. *et al.* Poly(phenylene sulphide) and poly(ether ether ketone) composites reinforced with single-walled carbon nanotube buckypaper: II - Mechanical properties, electrical and thermal conductivity. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Amsterdam, v. 43, n. 6, p. 1007–1015, jun. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.003>. Acesso em: 5 fev. 2022.
- DÍEZ-PASCUAL, A. M.; NAFFAKH, M. Enhancing the thermomechanical behaviour of poly(phenylene sulphide) based composites via incorporation of covalently grafted carbon nanotubes. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Amsterdam, v. 54, p. 10–19, nov. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.06.018>. Acesso em: 5 fev. 2022.
- LOPES, B. J. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos termoplásticos reforçados por fibras de carbono desenvolvimento e caracterização de compósitos termoplásticos reforçados por fibras de carbono**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) - Pontífica Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/34967/34967.PDF>. Acesso em: 19 out. 2022.
- FAN, C. W.; LIU, Y. Y.; HWU, C. Finite element simulation for estimating the mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, California, v. 95, n. 3, p. 819–831, fev. 2009. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-009-5080-y>. Acesso em: 13 ago. 2022.

GAN, D. *et al.* Mechanical properties and frictional behavior of a mica-filled poly(aryl ether ketone) composite. **European Polymer Journal**, Amsterdam, v. 37, n. 7, p. 1359–1365, jul. 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(01\)00010-6](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00010-6). Acesso em: 13 ago. 2022.

GAO, Y.; HAO, P. Mechanical properties of monolayer graphene under tensile and compressive loading. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, Oxford, v. 41, n. 8, p. 1561–1566, ago. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2009.04.033>. Acesso em: 14 jun. 2022.

GARDNER, K. C. H. *et al.* Structure, crystallization and morphology of poly (aryl ether ketone ketone). **Polymer**, California, v. 33, n. 12, p. 2483–2495, 1992. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)91128-O](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)91128-O). Acesso em: 14 jun. 2022.

GREENHALGH, E. S.; HILEY, M. J. Fractography of polymer composites: current status and future issues. *In: 13TH EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS*, 46., 2008. Londres. **Anais [...]**. Londres: Spiral, 2008. Disponível em: https://spiral.imperial.ac.uk/bitstream/10044/1/31486/2/Greenhalgh_ECCM13_Plenary.pdf FractFinalVersion.doc (imperial.ac.uk). Acesso em: 10 ago. 2022.

MONTHIOUX, M. *et al.* Introduction to Carbon Nanotubes. *In: BHUSHAN, B. (eds) Springer Handbook of Nanotechnology*. Berlin, Heidelberg: Springer Handbooks v.1, cap. 3, p.47-118

HER, S. C.; LIN, K. Y. Dynamic mechanical analysis of carbon nanotube-reinforced nanocomposites. **Journal of Applied Biomaterials and Functional Materials**, Reino Unido, v. 15, n. 1, p. 13–18, jun. 2017. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.5301/jabfm.5000351> (sagepub.com). Acesso em: 19 out. 2022.

HSIAO, B. S.; SAUER, B. B. Glass transition, crystallization, and morphology relationships in miscible poly(aryl ether ketones) and poly(ether imide) blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, California, v. 31, n. 8, p. 901–915, jul. 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/polb.1993.090310801>. Acesso em: 19 out. 2022.

ICENOGLE, R. D. Temperature-dependent melt crystallization kinetics of poly(butene-1): a new approach to the characterization of the crystallization kinetics of semicrystalline polymers. **Journal of polymer science. Part A-2, Polymer physics**, Hoboken, v. 23, n. 7, p. 1369–1391, jul. 1985. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pol.1985.180230706>. Acesso em: 5 mar. 2022.

GREENHALGH, E. S. **Introduction to failure analysis and fractography of polymer composites**. Reino Unido: Woodhead. 2014. 22 p.

JOLLIVET, T. *et al.* Fractography, a powerful tool for identifying and understanding fatigue in composite materials. **Procedia Engineering**, Amsterdam, v. 133, n. 1, p. 171–178, jun. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.12.646>. Acesso em: 01 jun. 2022.

KEMMISH, D. **Update on the technology and applications of polyaryletherketones**.

Reino Unido: Smithers, 2010. 1 p.

KHAN, F.; KAUSAR, A.; SIDDIQ, M. A review on properties and fabrication techniques of polymer/carbon nanotube composites and polymer intercalated buckypapers. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, Abingdon, v. 54, n. 14, p. 1524–1539, jun. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1021486>. Acesso em: 5 jun. 2022.

KHAN, Z. U. *et al.* A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: Properties and fabrication techniques. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, California, v. 32, n. 4, p. 336–379, ago. 2016. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1177/8756087915614612> er/graphene composites: Properties and fabrication techniques (sagepub.com). Acesso em: 10 jun. 2022.

LI, C.; CHOU, T. W. Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces. **Composites Science and Technology**, Reino Unido, v. 63, n. 11, p. 1517–1524, ago. 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00072-1](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00072-1). Acesso em: 11 ago. 2022.

LIU, C. *et al.* In situ surface crosslinked tight ultrafiltration membrane prepared by one-step chemical reaction-involved phase inversion process between activated PAEK-COOH and PEI. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 538, n. 5, p. 58–67, set. 2017. Disponível em: <https://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM20proceedings/papers/paper-1202-4.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2022.

LIU, L.; SHEN, L. L. Influence of CNT buckypaper on the interlaminar shear strength of laminates. **ICCM International Conferences on Composite Materials**, Belfast, v. jul. 2015, n. 7, p. 19–24, 2015. Disponível em: <https://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM20proceedings/papers/paper-1202-4.pdf>. Acesso em: 9 ago. 2022.

LIU, T.; TONG, Y.; ZHANG, W. DE. Preparation and characterization of carbon nanotube/polyetherimide nanocomposite films. **Composites Science and Technology**, Reino Unido, v. 67, n. 3–4, p. 406–412, mar. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.09.007>. Acesso em: 14 ago. 2022.

LOPES, P. E. *et al.* High CNT content composites with CNT Buckypaper and epoxy resin matrix: Impregnation behaviour composite production and characterization. **Composite Structures**, Californica, v. 92, n. 6, p. 1291–1298, mai. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2009.11.003>. Acesso em: 15 ago. 2022.

LOPEZ, V. *et al.* Improvement of the mechanical and flame-retardant properties of polyetherimide membranes modified with Graphene oxide. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, Londres, v. 58, n. 11, p. 1170–1177, jul. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/03602559.2018.1542723>. Acesso em: 17 jun. 2022.

LU, H.; GOU, J. Study on 3-D high conductive graphene buckypaper for electrical actuation of shape memory polymer. **Nanoscience and Nanotechnology Letters**, California, v. 4, n. 12, p. 1155–1159, dez. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1166/nml.2012.1455>. Acesso em: 19 jun. 2022.

LUISA, PASTRANA-MARTÍNEZ *et al.* Nanotubos e Grafeno: Os primos mais jovens na família do carbono! **Química**, São Paulo, v. 1, n. 128, p. 21 - 27, jan. 2013. Disponível em: <https://bibliotecadigital.ipb.pt/handle/10198/8300bono!>. Acesso em: 17 ago. 2022.

MEHL, H. **Nanocompósitos Formados por Nanotubos de Carbono , Nanopartículas de Prata e Polianilina : Síntese e Caracterização**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/25814>. Acesso em: 22 ago. 2022.

MIGNONI, M. L.; SOUZA, R. F. DE. **Síntese, caracterização e aplicações de nanocompósitos polímero-argila**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) -Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Porto Alegre, 2008. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/15272/000673089.pdf?seque>. Acesso em: 22 ago. 2022.

MORTAZAVI, B.; RABCZUK, T. Multiscale modeling of heat conduction in graphene laminates. **Carbon**, Londres, v. 85, n. 8, p. 1–7, abr. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.046>. Acesso em: 15 ago. 2022.

NOGUEIRA, C. L.; MARLET, J. M. F.; REZENDE, M. C. Processo de obtenção de pré-impregnados poliméricos termoplásticos via moldagem por compressão a quente. **Polímeros**, São Carlos, v. 9, n. 3, p. 18–27, set. 1999. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/ntmYpS66B5YGXNDgqxFHWBm/?lang=pt&format=html>. Acesso em: 10 ago. 2022.

NOSSA, T. S. **Estudo comparativo das tensões na interface de compósitos de resina epóxi reforçados com fibras de carbono, aramida e vidro**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011. Disponível em: https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/1161/NOSSA_Tamires_2011.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 15 ago. 2022.

PANDA, J. N.; BIJWE, J.; PANDEY, R. K. Optimization of the amount of short glass fibers for superior wear performance of PAEK composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Amsterdam, v. 116, n. 1, p. 158–168, jan. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.10.034>. Acesso em: 5 ago. 2022.

PAULA, P. G. **Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade estadual do norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2011. Disponível em: <https://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2013/07/DISSERTA%C3%87%C3%83O-IMPRIMIR.pdf> R.pdf (uenf.br). Acesso em: 12 ago. 2022.

PURSLOW, D. Matrix fractography of fibre-reinforced epoxy composites. **Composites**, Reino Unido, v. 17, n. 4, p. 289–303, out. 1986. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(86\)90746-9](https://doi.org/10.1016/0010-4361(86)90746-9). Acesso em: 5 ago. 2022.

PUTZ, K. W. *et al.* Evolution of order during vacuum-assisted self-assembly of graphene

oxide paper and associated polymer nanocomposites. **ACS Nano**, California, v. 5, n. 8, p. 6601–6609, jul. 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn202040c>. Acesso em: 10 ago. 2022.

RANJBARTOREH, A. R. *et al.* Advanced mechanical properties of graphene paper. **Journal of Applied Physics**, Reino Unido, v. 109, n. 1, p. 1 - 7, jan. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3528213>. Acesso em: 15 ago. 2022.

REZAEI, F.; YUNUS, R.; IBRAHIM, N. A. Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Materials and Design**, Amsterdam, v. 30, n. 2, p. 260–263, fev. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.05.005>. Acesso em: 17 ago. 2022.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. The use of structural composites in the aerospace industry. **Polímeros**, São Carlos, v. 10, n. 2, p. 4–10, jun. 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000300002>. Acesso em: 17 ago. 2022.

RIBEIRO, B. *et al.* Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review. **Polímeros**, São Carlos, v. 27, n. 3, p. 247–255, jul. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.03916>. Acesso em: 5 ago. 2022.

RIBEIRO, B. *et al.* Multifunctional Characteristics of Glass Fiber-Reinforced Epoxy Polymer Composites with Multiwalled Carbon Nanotube Buckypaper Interlayer. **Polymer Engineering and Science**, California, v. 60, n. 4, p. 740–751, jan. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pen.25332>, Acesso em: 8 ago. 2022.

RIBEIRO, B.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L. Estudo da cinética de decomposição de compósitos nanoestruturados de poli (sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono. **Polímeros**, São Carlos, v. 24, n. 6, p. 720–725, dez. 2014. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/130334>. Acesso em: 14 ago. 2022.

ROJAS, J. A. *et al.* Optimization of Triton X-100 removal and ultrasound probe parameters in the preparation of multiwalled carbon nanotube buckypaper. **Materials and Design**, California, v. 166, n. 1, p. 2 - 10, mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107612>. Acesso em: 14 ago. 2022.

ROJAS, J. A. *et al.* Morphological, mechanical, and electromagnetic interference shielding effectiveness characteristics of glass fiber/epoxy resin/MWCNT buckypaper composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Reino Unido, n. 1, p. 7–12, fev. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.50589>. Acesso em: 14 ago. 2022.

ROMANZINI, D. *et al.* Influence of fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of glass/ramie polymer composites. **Materials and Design**, Amsterdam, v. 47, n. 1, p. 9–15, mai. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.12.029>. Acesso em: 13 ago. 2022.

ROY, S. *et al.* Mechanically and thermally enhanced multiwalled carbon nanotube-graphene hybrid filled thermoplastic polyurethane nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, Berlim, v. 300, n. 3, p. 346–357, dez. 2015. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mame.201400291>. Acesso em: 13 ago.

2022.

RUOFF, R. S.; QIAN, D.; LIU, W. K. Mechanical properties of carbon nanotubes: Theoretical predictions and experimental measurements. **Comptes Rendus Physique**, Paris, v. 4, n. 9, p. 993–1008, nov. 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/mame.201400291>. Acesso em: 15 ago. 2022.

SANTOS, L. F. P. *et al.* Processing, thermal and mechanical behaviour of PEI/MWCNT/carbon fiber nanostructured laminate. **Materials Research Express**, Reino Unido, v. 4, n. 11, p.1-10, nov. 2017. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/170746>. Acesso em: 15 ago. 2022.

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**, Reino Unido, v. 8, n. 1, p. 43–62, jan. 2001. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1008919114960>. Acesso em: 14 ago. 2022.

STALLARD, J. C. *et al.* The mechanical and electrical properties of direct-spun carbon nanotube mats. **Extreme Mechanics Letters**, Reino Unido, v. 21, n. 2352, p. 65–75, mai. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eml.2018.03.003>. Acesso em: 16 ago. 2022.

TARGA, L. A.; BALLARIN, A. W.; BIAGGIONI, M. A. M. Avaliação do módulo de elasticidade da madeira com uso de método não-destrutivo de vibração transversal. **Engenharia Agrícola**, São Paulo, v. 25, n. 2, p. 291–299, ago. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-69162005000200001>. Acesso em: 17 ago. 2022.

TETI, R. Machining of composite materials. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 51, n. 2, p. 611–634, fev. 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)61703-X](https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)61703-X). Acesso em: 16 ago. 2022.

THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, T. W. Nanocomposites in context. **Composites Science and Technology**, Reino Unido, v. 65, n. 3–4, p. 491–516, mar. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.11.003>. Acesso em: 17 ago. 2022.

THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites science and Technology**, Reino Unido, v. 61, n. 19, p. 1899–1912, out. 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(01\)00094-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00094-X). Acesso em: 17 ago. 2022.

VAIDYA, U. K.; CHAWLA, K. K. Processing of fibre reinforced thermoplastic composites. **International Materials Reviews**, Leeds, v. 53, n. 4, p. 185–218, jul. 2008. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/233632968_Processing_of_fibre_reinforced_thermoplastic_composites. Acesso em: 22 ago. 2022.

VANDEN POEL, G.; MATHOT, V. B. F. High performance differential scanning calorimetry (HPer DSC): A powerful analytical tool for the study of the metastability of polymers. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 461, n. 1–2, p. 107–121, set. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.04.009>. Acesso em: 25 ago. 2022.

VEAZEY, D.; HSU, T.; GOMEZ, E. D. Next generation high-performance carbon fiber thermoplastic composites based on polyaryletherketones. **Journal of Applied Polymer Science**, Reino Unido, v. 134, n. 6, p. 19–21, set. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.44441>. Acesso em: 23 ago. 2022.

LUISA, PASTRANA-MARTÍNEZ, E. O.; SEGUNDO, J. E. D. V. Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 11, n. 2, p. 54–57, fev. 2017. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/493/387>. Acesso em: 22 ago. 2023.

WANG, X. *et al.* Tensile strain sensing of buckypaper and buckypaper composites. **Materials and Design**, Amsterdam, v. 88, n. 264, p. 414–419, dez. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.035>. Acesso em: 20 ago. 2022.

YAO, Y.; PING, J. Recent advances in graphene-based freestanding paper-like materials for sensing applications. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 105, n. 165, p. 75–88, ago. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.04.014>. Acesso em: 24 ago. 2022.

ZAERI, M. M. *et al.* Mechanical modelling of carbon nanomaterials from nanotubes to buckypaper. **Carbon**, Londres, v. 48, n. 13, p. 3916–3930, nov. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.06.059>. Acesso em: 11 ago. 2022.

ZHANG, J.; JIANG, D. Influence of geometries of multi-walled carbon nanotubes on the pore structures of Buckypaper. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Amsterdam, v. 43, n. 3, p. 469–474, mar. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.016>. Acesso em: 10 ago. 2022.