

ALBERTO LIMA SANTOS

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FIBRAS DE CARBONO POR
MEIO DE TRATAMENTOS A PLASMA PARA O AUMENTO DA ADESÃO NA
INTERFACE DE COMPÓSITOS DE FIBRA DE CARBONO/PPS**

Guaratinguetá
2015

ALBERTO LIMA SANTOS

ESTUDO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FIBRAS DE CARBONO
POR MEIO DE TRATAMENTOS A PLASMA PARA O AUMENTO DA
ADESÃO NA INTERFACE DE COMPÓSITOS DE FIBRA DE CARBONO/PPS

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

Orientador: Prof^a. Dr^a. Leide Lili Gonçalves da Silva Kostov
Coorientador: Prof Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coorientador: Dr. Mario Ueda

Guaratinguetá
2015

S237e	Santos, Alberto Lima Estudo da modificação superficial de fibras de carbono por meio de tratamentos a plasma para o aumento da adesão na interface de compósitos fibra de carbono/PPS / Alberto Lima Santos. - Guaratinguetá , 2015 155 f.: il. Bibliografia: f. 112-133 Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015 Orientador: Prof. Dr. Leide Lili Gongalves da Silva Co-orientador: Prof Dr. Edson Cocchieri Botelho Prof. Dr. Mario Ueda 1. Fibras de carbono 2. Implantação iônica 3. Termoplasticos I. Título CDU 549.74
-------	--

ALBERTO LIMA SANTOS

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

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

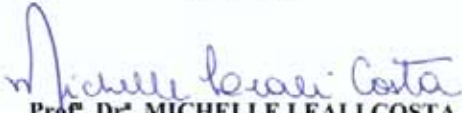
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. LEIDE LILI GONÇALVES DA SILVA KOSTOV
Orientadora / UNESP/FEG


Prof. Dr. ROGERIO PINTO MOTA
UNESP/FEG


Prof. Dr. MICHELLE LEALI COSTA
UNESP/FEG


Prof. Dr. MIRABEL CERQUEIRA REZENDE
UNIFESP/Campus de São José dos Campos


Prof. Dr. CARINA BARROS MELLO
LAP/INPE

Fevereiro de 2015

DADOS CURRICULARES

ALBERTO LIMA SANTOS

NASCIMENTO	13.07.1990 – TAUBATÉ / SP
FILIAÇÃO	Valdir do Nascimento dos Santos Cidenia do Carmo Lima Santos
2011/ -	Doutorado Direto Bolsista FAPESP (2011/01636-0 e 2013/09842-4)
2010	Iniciação Científica Bolsista FAPESP (2009/13843-0)
2008/2010	Curso de Graduação Tecnologia em Metalurgia – FATEC Pindamonhangaba

A minha família,

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Valdir e Cidenia e minha irmã Lígia, que sempre me incentivaram e que acreditaram em mim, mesmo quando nem eu acreditava,

a minha namorada Amanda, pelo apoio diário e pela paciência em momentos difíceis do trabalho,

a minha orientadora, Profa. Dra. Leide Lili Gonçalves da Silva Kostov pela orientação e pela oportunidade da conquista de mais uma etapa em minha vida,

aos meus coorientadores, Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho e Dr. Mario Ueda, pelas contribuições e apoio para o desenvolvimento do trabalho,

ao Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov, quem eu considero o meu quarto orientador, pelas contribuições ao trabalho,

ao Dr. Andras Tóth e ao Dr. Maurício Ribeiro Baldan pela análise de XPS,

aos colegas do LAP-INPE, Ataíde, Samantha, Élver e Matheus, pelo auxílio no decorrer do trabalho,

aos colegas da FEG-UNESP, Natássia, Cirlene e Élton, pelo suporte durante o decorrer do trabalho,

à FAPESP pelo apoio financeiro (processos: 2011/01636-0 e 2013/09842-4).

“O futuro pertence àqueles que acreditam
na beleza de seus sonhos.”

Eleanor Roosevelt

SANTOS, A. L. Estudo da Modificação Superficial de Fibras de Carbono Por Meio de Tratamentos a Plasma Para o Aumento da Adesão na Interface de Compósitos Fibra de Carbono/PPS. 2015. 155 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RESUMO

Este trabalho refere-se ao processamento de compósitos termoplásticos obtidos a partir de fibras de carbono tratadas por meio de técnicas assistidas por plasma. Os tratamentos empregados foram Descarga Elétrica com Barreira Dielétrica (DBD), que é realizada em pressão atmosférica, envolvendo menores energias e a Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP), que é realizada em baixa pressão, envolvendo energias mais elevadas. Após o tratamento, foi realizada a caracterização das amostras tratadas e não tratadas para efeito de comparação e também para verificar qual tratamento foi mais eficaz na obtenção de melhores propriedades físico-químicas da fibra para a obtenção dos compósitos termoplásticos, os quais foram produzidos pelo método de moldagem por compressão a quente. Várias técnicas de caracterização foram empregadas, tais como: microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, difração de raios-X, e alguns ensaios mecânicos do compósito, tais como: testes de cisalhamento interlaminar e análise dinâmico-mecânica. Após a análise dos resultados, verificou-se que os tratamentos DBD e 3IP são ferramentas eficazes para melhorar a adesão da interface fibra/matriz polimérica, devido ao aumento da rugosidade da fibra e da introdução de grupos polares em sua superfície. Adicionalmente, houve um aumento da resistência ao cisalhamento dos compósitos obtidos a partir de fibras tratadas por ambos os processos a plasma (DBD e 3IP).

PALAVRAS-CHAVE: Fibra de Carbono, Descarga de Barreira Dielétrica, Implantação Iônica por Imersão em Plasma, Compósitos Termoplásticos.

SANTOS, A. L. Study of Carbon Fibers Surface Modification by Plasma Treatments for Enhancing Adhesion of the Carbon Fiber/PPS Composites Interface. 2015. 155 f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

In this it has been carried out the processing of thermoplastic composites obtained from carbon fibers (CF) treated by plasma assisted techniques. The employed treatments were Dielectric Barrier Discharge (DBD) that is performed in atmospheric pressure, involving low energy and Plasma Immersion Ion Implantation (PIII), which is held in low pressure regime, consisting of higher energies. After these treatments, both treated and untreated samples, were characterized. A comparison of the results was carried out to determine which treatment is most effective to achieve better physico-chemical properties on the fibers to obtain thermoplastic composites, which were produced by hot compression molding. Several characterization techniques were employed, such as scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction, and some mechanical tests of the composites, such as interlaminar shear strength (ILSS) and dynamic mechanical analysis (DMA). After analyzing the results, it was verified that the DBD and PIII treatments are effective tools for improving the adhesion of the carbon fiber/polymeric matrix interface, due to the CF roughness increasing and the introduction of polar groups on the carbon fiber surface. Additionally, it was noticed an increase of composites shear strength that were produced with treated carbon fibers (DBD and PIII).

KEYWORDS: Carbon Fiber, Dielectric Barrier Discharge, Plasma Immersion Ion Implantation, Thermoplastic Composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Estrutura da fibra de carbono e (b) uma das formas de como a fibra pode ser trançada (1x1, <i>plain weave</i>).....	31
Figura 2 - Fórmula estrutural da unidade de poliacrilonitrila.....	32
Figura 3 - Principais etapas do processo de obtenção da fibra de carbono.....	33
Figura 4 - Fórmula estrutural do PPS.....	34
Figura 5 – Materiais empregados na fabricação da aeronave Boeing 787.....	40
Figura 6 – Interações na interface: (a) entrelaçamento molecular seguido de interdifusão, (b) atração eletrostática, (c) grupos catiônicos no fim de moléculas atraídas por superfície aniônica, resultando em orientação polimérica da superfície, (d) ligação química e (e) adesão mecânica.....	43
Figura 7 - Configurações típicas dos eletrodos de um reator DBD: (a) geometria planar, (b) geometria cilíndrica e (c) geometria coplanar.....	49
Figura 8 - Forma de onda típica da tensão e da corrente de uma DBD.....	51
Figura 9 - Figura de Lissajous Q-V de uma DBD.....	52
Figura 10 – Diagrama das etapas envolvidas no processamento de compósitos termoplásticos durante a moldagem por compressão a quente.....	58
Figura 11 – Representação esquemática dos principais mecanismos que ocorrem durante o processamento de compósitos termoplásticos: (a) percolação da resina ao redor	

das fibras; (b) fluxo transversal das fibras sob pressão; (c) cisalhamento interlaminar e (d) deslizamento entre as camadas.....	59
Figura 12 – Modos de falha dos materiais compósitos: intralaminar; interlaminar e translaminar.....	60
Figura 13 – Modos de falhas possíveis em amostras ensaiadas pelo método de cisalhamento interlaminar em três pontos (<i>short beam</i>).....	61
Figura 14 - Geometria de fixação e desenho esquemático do corpo de prova para ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar em três pontos (<i>short beam</i>), e - espessura; l – largura; v – vão; P – força.....	61
Figura 15 – Modo de como se obter a T_g por meio do E' , E'' e $\tan \delta$	62
Figura 16 – Exemplo do $\tan \delta$ de um material viscoelástico.....	63
Figura 17 - Tecido de fibra de carbono utilizado no presente trabalho.....	64
Figura 18 – Fluxograma dos tratamentos a plasma e caracterização das FCs.....	65
Figura 19 – Fluxograma de produção e caracterização dos compósitos FC/PPS.....	65
Figura 20 - Vista do reator DBD utilizado no trabalho.....	66
Figura 21 - Diagrama esquemático da montagem experimental utilizada no estudo do processo DBD.....	67
Figura 22 - Vista do osciloscópio acoplado ao reator DBD.....	67

Figura 23 – Desenho esquemático da câmara 3IP utilizada para o tratamento das fibras de carbono.....	68
Figura 24 – Diagrama esquemático do sistema 3IP.....	69
Figura 25 – Porta-amostras com a fibra de carbono (a) fora e (b) dentro da câmara 3IP.....	70
Figura 26 – Esquema do cabo de fibra de carbono onde se observa a superfície tratada.....	71
Figura 27 – Curva obtida por meio da análise DSC da matriz de PPS.....	73
Figura 28 – Curva obtida por meio da análise TGA da matriz de PPS.....	74
Figura 29 – Molde utilizado na fabricação dos compósitos FC/PPS (a) parte inferior do molde e (b) parte superior do molde.....	75
Figura 30 - (a) Desenho esquemático do empilhamento das fibras e dos filmes de PPS, (b) Prensa Carver modelo CMG100H-15-X, utilizada na produção dos compósito e (c) Curva de processamento utilizada no processamento dos compósitos FC/PPS.....	76
Figura 31 - Forma de onda típica da tensão e da corrente medida em um reator DBD.....	79
Figura 32 - Figura de Lissajous QxV da DBD (a) sem amostra e (b) com uma amostra.....	79
Figura 33 - Micrografias da fibra não-tratada (a) e tratadas por DBD (b-e) nos diferentes tempos de tratamento (30, 60, 120 e 180 s), ampliação: 10000x.....	81

Figura 34 – Imagens obtidas por AFM da superfície das FC não-tratada (a) e tratadas (b-e) nos diferentes tempos de tratamento (30, 60, 120 e 180 s).....	82
Figura 35 - Rugosidade das fibras de carbono não tratada e tratadas por DBD em diferentes tempos de tratamento.....	83
Figura 36 – Processo de diminuição da rugosidade de materiais tratado por DBD.....	83
Figura 37 - Espectros Raman de fibras de carbono não-tratada e tratadas em diferentes tempos.....	84
Figura 38 - Espectro Raman e as bandas D e G estimadas por curvas lorentzianas.....	85
Figura 39 – Razão I_D/I_G em relação aos diferentes tempos de tratamento DBD das FCs.....	85
Figura 40 - Espectros C1s da FC (a) sem tratamento e (b) tratada por 120 s.....	87
Figura 41 – Relação O/C na superfície da fibra de carbono em função do tempo de tratamento DBD.....	87
Figura 42 – Esquema de como os dipolos de um grupo carboxílico são arranjados.....	88
Figura 43 – Temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos FC/PPS em função do tempo de tratamento das FCs.....	89
Figura 44 - Resistência ao cisalhamento interfacial do compósito FC/PPS em função do tempo de tratamento DBD.....	90

Figura 45 – Seção transversal do corpo de prova de FC/PPS antes do ensaio de cisalhamento.....	92
Figura 46 – Seção transversal dos corpos de prova de FC/PPS ensaiados por ILSS de fibras (a) sem tratamento e tratadas por DBD durante (b) 30 s (c) 60 s (d) 120 s e (e) 180 s. Ampliação: 5x.....	93
Figura 47 – Micrografias das fibras de carbono: (a) não-tratada, (b-f) tratadas por 3IP com ar e (g-k) tratadas por 3IP com nitrogênio durante 5, 10, 15, 20 e 30 min, ampliação: 10000x.....	95
Figura 48 – Imagens obtidas por AFM da superfície das FC (a) não-tratada, (b-f) tratadas por 3IP com ar e (g-k) com nitrogênio por 5, 10, 15, 20 e 30 min.....	96
Figura 49 - Rugosidade das fibras de carbono não-tratada e tratadas com ar e nitrogênio em diferentes tempos por 3IP.....	98
Figura 50 - Espectros Raman de fibras de carbono não tratada e tratada por 3IP.....	99
Figura 51 – Razão I_D/I_G em relação aos diferentes tratamentos 3IP.....	100
Figura 52 – Curvas obtidas por DRX das FC não-tratada e tratadas por 3IP.....	101
Figura 53 - Espectros C1s da FC (a) sem tratamento; tratada por 3IP (b) com ar por 20 min e (b) com N ₂ por 20 min.....	102
Figura 54 – Relação O/C na superfície da fibra de carbono em função do tempo de tratamento 3IP para ambos os gases de tratamento.....	103

Figura 55 – Temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos FC/PPS em função do tempo de tratamento 3IP das FCs.....	104
Figura 56 - Resistência ao cisalhamento interfacial do compósito FC/PPS em função do tempo de tratamento 3IP da FCs.....	106
Figura 57 – Seção transversal dos corpos de prova de FC/PPS ensaiados por ILSS de fibras (a) não-tratada, (b-f) tratadas por 3IP com ar e (g-k) tratadas por 3IP com nitrogênio durante 5, 10, 15, 20 e 30 min. Ampliação: 5x.....	107
Figura 58 - Diagrama esquemático de um microscópio de força atômica.....	142
Figura 59 – Curvas obtidas por DMA da amostra não tratada.....	147
Figura 60 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por DBD durante 30 s.....	147
Figura 61 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por DBD durante 60 s.....	148
Figura 62 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por DBD durante 120 s.....	148
Figura 63 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por DBD durante 180 s.....	149
Figura 64 – Curvas obtidas por DMA da amostra não tratada.....	150
Figura 65 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por 3IP de ar durante 5 min.....	150
Figura 66 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por 3IP de ar durante 10 min.....	151

Figura 67 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por 3IP de ar durante 15 min.....	151
Figura 68 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por 3IP de ar durante 20 min.....	152
Figura 69 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por 3IP de ar durante 30 min.....	152
Figura 70 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por 3IP de N ₂ durante 5 min.....	153
Figura 71 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por 3IP de N ₂ durante 10 min.....	153
Figura 72 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por 3IP de N ₂ durante 15 min.....	154
Figura 73 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por 3IP de N ₂ durante 20 min.....	154
Figura 74 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por 3IP de N ₂ durante 30 min.....	155

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades dos principais compósitos termoplásticos.....	36
Tabela 2 – Propriedades de compósitos termoplásticos unidirecionais (10 camadas).....	38
Tabela 3 – Efeito da cristalinidade da matriz e da taxa de resfriamento nas propriedades mecânicas de compósitos de fibra de carbono unidirecional/PEEK.....	38
Tabela 4 – Aumento da tensão interfacial e interlaminar (ILSS/IFSS) de diferentes compósitos de FC utilizando diferentes técnicas.....	44
Tabela 5 - Parâmetros dos picos D e G das fibras de carbono não tratada e tratadas por DBD nos diferentes tempos.....	84
Tabela 6 – Parâmetros obtidos dos espectros Raman das fibras de carbono não tratada e tratada por 3IP nos diferentes tempos.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DBD	- Descarga de Barreira Dielétrica
3IP	- Implantação Iônica por Imersão em Plasma
AFM	- Microscopia de Força Atômica
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
DMA	- Análise Dinâmico-mecânica
FC	- Fibra de Carbono
ILSS	- Resistência ao Cisalhamento Interlaminar
XPS	- Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X
DRX	- Difração de Raios-X
PPS	- Poli(sulfeto de p-fenileno)

LISTA DE SÍMBOLOS

i	Corrente
V	Tensão
R	Resistência
Q	Carga
C	Capacitância
E_{el}	Energia Elétrica
f	Frequência
R_a	Rugosidade média aritmética
R_q	Rugosidade média quadrática
K	Energia cinética dos fotoelétrons
$h\nu$	Energia dos fótons
E_L	Energia de ligação dos elétrons ao átomo
Φ	Função trabalho necessária para o elétron vencer as colisões ao sair do sólido
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
$\tan \delta$	Tangente de perda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	24
1.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	24
1.2	OBJETIVO DO TRABALHO.....	29
1.3	APRESENTAÇÃO DO TRABALHO.....	29
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	31
2.1	FIBRA DE CARBONO.....	31
2.1.1	Poliacrilonitrila (PAN).....	32
2.1.2	Fibra de Carbono a Partir da PAN.....	32
2.2	POLISSULFETO DE FENILENO (PPS).....	34
2.3	COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS.....	35
2.3.1	Aplicações.....	39
2.3.2	Interface FC/Matriz.....	40
2.4	MECANISMOS DE ADESÃO.....	41
2.4.1	Modificação Superficial da FC.....	43
2.5	PROCESSOS A PLASMA.....	48
2.5.1	Descarga com Barreira Dielétrica (DBD).....	48
2.5.1.1	Corrente de Descarga.....	50
2.5.1.2	Carga e Potência de Descarga.....	51
2.5.1.3	Capacitância do Reator e da Barreira Dielétrica.....	52
2.5.2	Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP).....	53
2.5.2.1	Processo 3IP.....	54
2.6	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	56
2.6.1	Processamento de Compósitos Termoplásticos.....	56
2.6.2	Moldagem por compressão a quente.....	57
2.6.3	Comportamento Mecânico dos Compósitos.....	59
2.6.3.1	Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS).....	60
2.6.3.2	Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....	61
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	64
3.1	MATERIAIS.....	64
3.1.1	Fibra de Carbono.....	64
3.1.2	Polissulfeto de fenileno (PPS).....	64
3.2	METODOLOGIA DE TRABALHO.....	65
3.3	PROCESSOS A PLASMA.....	66
3.3.1	Descarga Com Barreira Dielétrica (DBD).....	66
3.3.1.1	Medidas Elétricas das Descargas.....	67
3.3.2	Implantação Iônica por Imersão em Plasma.....	68
3.4	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL E QUÍMICA DA FIBRA DE CARBONO.....	70
3.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	70
3.4.2	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	71
3.4.3	Espectroscopia Raman.....	72

3.4.4	Difração de Raios-X de alta resolução (DRX).....	72
3.4.5	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	72
3.5	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE FIBRA DE CARBONO/PPS.....	73
3.5.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	73
3.5.2	Análise Termogravimétrica (TGA).....	74
3.5.3	Prensagem a quente.....	75
3.5.4	Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS).....	76
3.5.5	Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....	77
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	78
4.1	DESCARGA COM BARREIRA DIELÉTRICA (DBD).....	78
4.1.1	Caracterização Elétrica do Reator DBD.....	78
4.1.2	Caracterização Morfológica, Estrutural e Química da Fibra de Carbono.....	80
4.1.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	80
4.1.2.2	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	81
4.1.2.3	Espectroscopia Raman.....	84
4.1.2.4	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	86
4.1.3	Caracterização dos Compósitos de Fibra de Carbono/PPS.....	88
4.1.3.1	Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....	88
4.1.3.2	Resistência ao Cisalhamento Interlaminar (ILSS).....	90
4.1.3.3	Microscopia Óptica dos Corpos de Prova Cisalhados.....	92
4.2	IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (IIP).....	94
4.2.1	Caracterização Morfológica, Estrutural e Química da Fibra de Carbono.....	94
4.2.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	94
4.2.1.2	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	96
4.2.1.3	Espectroscopia Raman.....	98
4.2.1.4	Difração de Raios-X de alta resolução (DRX)	101
4.2.1.5	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	101
4.2.2	Caracterização dos Compósitos de Fibra de Carbono/PPS.....	103
4.2.2.1	Análise Dinâmico-mecânica (DMA).....	103
4.2.2.2	Resistência ao Cisalhamento Interlaminar (ILSS).....	105
4.2.2.3	Microscopia Óptica dos Corpos de Prova Cisalhados.....	106
5	CONCLUSÕES.....	109
	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	111
	REFERÊNCIAS.....	112
	APÊNDICE A - REFERÊNCIAS TABELA 4.....	134
	APÊNDICE B - REVISÃO DA LITERATURA DA CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL E QUÍMICA DA FC.....	141
B.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	141
B.3	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	142
B.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	143

B.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE ALTA RESOLUÇÃO (DRX).....	144
B.6	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS).....	145
APÊNDICE C - CURVAS DE ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA UTILIZADAS PARA SE OBTER OS PONTOS DA FIGURA 43 (SEÇÃO 4.1.3.1.).....		147
APÊNDICE D - CURVAS DE ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA UTILIZADAS PARA SE OBTER OS PONTOS DA FIGURA 55 (SEÇÃO 4.2.2.1).....		150

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O presente trabalho de doutorado é resultado da cooperação entre os Departamentos de Engenharia de Materiais e Tecnologia (DMT) e de Física e Química (DFQ) da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – FEG/UNESP, em conjunto com o Laboratório Associado de Plasma (LAP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de São José dos Campos. Esta pesquisa foi financiada pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) a partir dos projetos: 2011/01636-0 e 2013/09842-4.

No Laboratório de Plasma do DFQ foi realizado o tratamento das fibras de carbono por descarga de barreira dielétrica, enquanto que, no DMT, os compósitos de fibra de carbono/PPS foram produzidos e caracterizados por DMA e ILSS. O tratamento das fibras de carbono por 3IP foi conduzido no LAP/INPE, assim como algumas caracterizações superficiais da fibra de carbono, tais como: MEV, AFM, espectroscopia Raman, XPS e difração de raios X.

Atualmente, a fibra de carbono (FC) é uma das fibras mais amplamente utilizadas como reforço para materiais compósitos termoplásticos e termorrígidos, devido à sua resistência específica, ao seu módulo de elasticidade e às suas propriedades térmicas e físicas. Desde a sua introdução comercial no final de 1969 para aplicações aeroespaciais, o uso desta fibra cresceu e continua crescendo ano a ano (HAJDUK, 2005; AKONDA et al., 2012).

Uma vez que as fibras de carbono têm resistência e módulo extremamente elevados, juntamente com uma boa resistência à deformação e propriedades elétricas diferenciadas, essas vêm sendo amplamente utilizadas como materiais de reforço em compósitos de elevado desempenho (PARK et al., 2012). Compósitos de fibra de carbono são, principalmente, concebidos para aplicações de alta resistência. Este material apresenta vantagens e características únicas, tais como: baixa massa específica, elevadas resistências à corrosão e à erosão e boas resistências mecânica, elétrica e térmica (YUAN et al., 2012). Estes materiais vêm sendo amplamente utilizados em aeronaves, em vários tipos de artigos esportivos e na indústria automobilística. Além destas, áreas da construção civil e a fabricação de próteses são setores de grande potencial para os compósitos, com um crescimento de 5% ao ano, e de criações de novos

materiais a cada ano (LI et al., 2008; CHOI, JEON, CHUNG, 2000; QIAN-QIAN, XIAN-HUA, 2007; KAMAE, DRZAL, 2012).

Embora os compósitos tenham excelentes propriedades, ainda existem exigências para a melhoria na resistência à tração, à compressão e à resistência interlaminar desses materiais (KAMAE, DRZAL, 2012). As propriedades físico-químicas e mecânicas de um material compósito não são apenas função das características do material de reforço e da matriz, mas também das propriedades da interface, o que depende das condições utilizadas durante sua fabricação (NARDIN, ASLOUN, SCHULTZ, 1990; LAUNAY, HANSEN, ALMDAL, 2007). Além do tipo de fibra, os fatores que influenciam a adesão interfacial em compósitos com fibras são: intertravamento mecânico (JENNINGS, 1972), interações físicas dispersivas (RAGHAVENDRAN, DRZAL, ASKELAND, 2002), polar (OWENS, WENT, 1969), ácido-base (FOWKES, 1987), interações químicas (HOOK, AGRAWAL, DRZAL, 1990), a presença de defeitos (BIKERMAN, 1961), de tensões residuais, devido ao tratamento térmico (PAIVA et al., 1997) ou ao encolhimento da matriz (VAUTARD, XU, DRZAL, 2010).

Além destes, a interação da matriz com a superfície da fibra de carbono é de suma importância para as propriedades mecânicas finais do compósito (VICKERS et al., 2000; TSAI, SUN, 2004; NODA, TAKAHARA, KAJIYAMA, 2001; BRIGHENTI, 2004), ou seja, uma forte adesão entre a superfície da fibra e a matriz polimérica é a questão-chave para melhorar a resistência do compósito, resultando em seu bom desempenho mecânico (LU et al., 2012; SCHAEFER et al., 2013; PARK et al., 2009; VAUTARD, OZCAN, MEYER, 2012)

No entanto, as fibras de carbono têm baixa molhabilidade, porque a superfície da fibra de carbono é apolar e composta de planos basais grafíticos altamente ordenados (ATKINSON, KIELY, 1998; AGEORGES, FRIEDRICH, YE, 1999). Por conseguinte, a ligação interfacial entre as fibras de carbono e matrizes poliméricas é relativamente fraca e um bom desempenho mecânico dos compósitos só pode ser alcançado com a modificação da superfície das fibras (MONTES-MORAN et al. 2005; PARK et al. 2012a). Logo, a adesão pode ser melhorada pelo tratamento da superfície das fibras, por meio de oxidação, ou seja, introduzindo grupos reativos na sua superfície para que estes possam reagir com a matriz polimérica (VAUTARD, OZCAN, MEYER, 2012; GU et al. 2012), aumentando, assim sua energia superficial e a sua rugosidade.

Uma variedade de métodos tem sido aplicada para modificar a superfície da fibra e promover uma melhor adesão interfacial, tais como: método químico (BURAKOWSKI, 2001; VAUTARD et al., 2012), método eletroquímico para a preparação de eletrodo (ISHIFUNE et al., 2005), tratamento a plasma (MA et al., 2011; WEN et al. 2006), etc.

Tratamentos eletroquímicos da superfície ainda são amplamente utilizados, especialmente para a produção industrial de fibras de carbono (VAUTARD, OZCAN, MEYER, 2012). Neste contexto, entre os eletrólitos mais empregados se destacam: o ácido fosfórico (PARK, KIM, 2000); o ácido sulfúrico (GULYÁS et al., 2001); o ácido nítrico (PROCTOR, SHERWOOD, 1983); as soluções alcalinas (BISMARCK et al., 1999); os sais de amônio (KOZLOWSKI, SHERWOOD, 1986) e o nitrato de potássio (WASEEM et al., 1998).

Atualmente, um dos métodos inovadores é o uso de nanotubos de carbono (CNT) (IJIMA, 1991), como revestimento da fibra de carbono. Nanotubos de carbono não são conhecidos apenas por possuírem excelentes propriedades mecânicas (TREACY, EBBESEN, GIBSON, 1996), mas também excelentes propriedades elétricas (EBBESEN, 1996; THESS et al., 1996; WILDOER et al., 1998) e térmicas (RUOFF, LORENTS, 1995; BERBER, KWON, TOMANEK, 2000; POP et al. 2006). Uma das propriedades, do compósito, esperadas para ser melhorada é a resistência à compressão, porque o módulo de cisalhamento e a resistência ao cisalhamento da matriz polimérica são reforçados pelos CNT, impedindo que o compósito flexione. Outra propriedade melhorada é a tenacidade à fratura interlaminar pois o CNT impede a propagação das trincas. Além disso, as condutividades elétricas e térmicas geralmente aumentam com a introdução de nanotubos de carbono, por meio da criação de caminhos elétricos e térmicos entre as fibras de carbono pelos CNT (KAMAE, DRZAL, 2012).

Dentre os processos a plasma existentes, os plasmas não térmicos, cuja temperatura de elétrons se situa entre 1-10 eV, vêm se tornando promissores no tratamento de superfícies, na produção de ozônio e também na purificação de gases. Os plasmas frios podem ser gerados a partir de uma descarga *glow* (luminescente), descarga corona ou descarga com barreira dielétrica (DBD). Estas descargas apresentam uma baixa densidade de energia, assim, modificando apenas sua superfície e preservando a integridade do material tratado (ELIASSON, KOGELSCHATZ, 1991).

Um exemplo de tratamento com plasma frio é a descarga com barreira dielétrica (DBD), que é tanto eficaz na oxidação, quanto no aumento da rugosidade e da energia superficial da amostra (LI et al., 2009). Este tratamento possui uma grande vantagem, se comparado a aqueles usando outros tipos de plasma: o de ser realizado à pressão atmosférica diminuindo, assim, o tempo do processo e, principalmente, o capital investido em equipamentos. Além disso, este tratamento não é tóxico e nem corrosivo, ao contrário de muitos tratamentos químicos.

De acordo com a literatura, trabalhos foram realizados com o intuito de automatizar o processo DBD (XI et al., 2008). Logo, cada vez mais áreas que requerem alta tecnologia e grande volume de produção, como a indústria aeroespacial, têm investigado a influência do DBD na modificação superficial dos materiais, como: compósitos, ligas de alumínio (PRYSIAZHNYI et al., 2012) e revestimentos de fuselagem de aeronaves (SCOTT, FIGGURES, DIXON, 2004).

Outros trabalhos que visam a modificação superficial por meio do tratamento DBD foram realizados recentemente (LIU et al., 2013; XU et al., 2013; NIU et al., 2013), inclusive em alguns outros tipos de fibra utilizadas como reforço (LIU et al., 2013), mostrando resultados interessantes. Nestes trabalhos, os autores observaram um aumento maior que 41% na resistência ao cisalhamento interlaminar dos compósitos PBO/BMI poli-(p-fenileno de Benzobisoxazol)/bismaleimida). Outra importante conclusão desses trabalhos é que a rugosidade tem maior influência no aumento da resistência ao cisalhamento do que a introdução de grupos polares em sua superfície, fato este muito discutido na literatura.

Um fator muito importante que deve ser levado em conta no tratamento da fibra com DBD é a redução da resistência mecânica da amostra, pois se o tratamento danificar a fibra ao ponto de comprometer a aplicação final do compósito, o tratamento da fibra não tem sentido. Assim, alguns autores mostram esta perda gradual da resistência mecânica das fibras após diferentes tratamentos superficiais (GIOVEDI, 2005; BURAKOWSKI, 2001).

O outro método a plasma investigado neste trabalho, a Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIIP ou 3IP), é um método avançado para modificar as características superficiais de um material. Essa tecnologia foi desenvolvida por volta dos anos 80 por Conrad (CONRAD et al. 1987; CONRAD, 1988), na universidade de Wisconsin, nos Estados Unidos da América pelo grupo ANSTO/Sydney (ENSINGER, 1996). Na literatura, o 3IP pode ser encontrado com diferentes nomenclaturas, tais como Implantação Iônica por Fonte de Plasma (PSII – “*Plasma*

Source Ion Implantation”), Implantação Iônica a Plasma (PII), Implantação Iônica baseada no Plasma (PBII) e “*Plasma Doping*”. Inicialmente, esta tecnologia foi utilizada apenas para metais, porém, mais tarde, passou a ser utilizada em diversos tipos de materiais, tais como: metais ferrosos e não ferrosos, materiais semicondutores e dielétricos.

A utilização do processo 3IP produz mudanças químicas e microestruturais, melhorando a superfície dos materiais em que são empregados. Quando o processo 3IP é limitado à implantação de espécies gasosas, as propriedades superficiais são alteradas pela formação de nitretos, óxidos e carbetos, por exemplo, e também devido ao aumento da rugosidade superficial da amostra (SILVA, 2007), fatores esses muito interessantes que podem levar ao aumento da resistência interlaminar nos compósitos.

Brocas de aço rápido, lâminas de faca para cortar madeira, ferramentas para aplicação odontológica, moldes de aço rápido, prótese de ligas de titânio e magnésio, semicondutores, cerâmicas e polímeros são exemplos de materiais que foram modificados superficialmente, com sucesso, pelo processo 3IP (UEDA et al., 2012; WU et al., 2012). O maior limitante desta tecnologia é seu custo. Por se tratar de uma tecnologia de ponta todo seu processo é oneroso, desde a construção da câmara de vácuo até a consolidação do tratamento superficial em si. Porém, seus excelentes resultados quanto às propriedades desejadas são pontos fortes do processo e promovem o retorno do investimento a longo prazo. Como em todos os procedimentos adotados pela indústria, uma relação custo/benefício tem de ser adotada.

Diante do exposto, é válido destacar o caráter inovador deste trabalho, tendo em vista que, até o presente momento, existe somente um único trabalho realizado pelo nosso grupo de pesquisa (SILVA et al. 2011), no qual foi investigado os efeitos do tratamento 3IP nas propriedades das fibras de carbono, apesar dos vários trabalhos encontrados na literatura sobre o processo 3IP, que utilizam outros substratos (UEDA et al., 2012) para variadas aplicações. Em termos de desenvolvimento dentro do LAP-INPE, este trabalho vem introduzir um novo material de aplicação aeroespacial e a construção de uma nova câmara de grandes dimensões para o tratamento de grandes áreas. Em termos de desenvolvimento dentro do Laboratório de Plasma da FEG-UNESP, este trabalho vem introduzir a fibra de carbono como um novo material a ser tratado por DBD, além dos polímeros usualmente tratados. Apesar de existirem alguns trabalhos na literatura utilizando o DBD para tratar a fibra de carbono (KUSANO et al., 2007), trata-se de

um estudo recente (SANTOS et al., 2013, LIU et al., 2013) e inovador dentro do cenário nacional.

1.2 OBJETIVO DO TRABALHO

O presente trabalho tem como objetivo principal modificar a superfície de fibras de carbono por meio de processos a plasma com o intuito de aumentar sua adesão à matriz de PPS, conferindo ao compósito melhores propriedades mecânicas em relação àquelas obtidas a partir de fibras de carbono não tratadas. Para tanto, algumas metas específicas a serem alcançadas são:

- a) otimizar os parâmetros dos tratamentos da fibra de carbono por 3IP e DBD, assim como as características de ambos os plasmas;
- b) alterar a energia superficial da fibra de carbono por meio dos tratamentos a plasma, pela introdução de grupos polares na superfície da fibra de carbono, de modo a favorecer uma melhor interação química na interface do material compósito;
- c) criar um perfil de rugosidade na superfície das fibras de carbono tratadas, para que favoreça uma melhor ancoragem mecânica da fibra ao polímero;
- d) caracterizar as FCs tratadas a plasma, assim como seus compósitos, com o intuito de avaliar as características do tratamento que obteve a maior adesão na interface dos compósitos.

1.3 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Esta tese apresenta no Capítulo 2 uma revisão da literatura sobre a fibra de carbono e o polímero PPS, os tratamentos a plasma DBD e 3IP, a obtenção dos compósitos, assim como os princípios de algumas técnicas de caracterização, tais como: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS), Raios X, Ensaio de Cisalhamento Interlaminar (ILSS) e Análise Dinâmico-mecânica (DMA).

No Capítulo 3 é abordada a parte experimental dos tratamentos da FC por plasma DBD e 3IP. Adicionalmente, são descritos os parâmetros experimentais referentes às técnicas de caracterização utilizadas para analisar as fibras de carbono e os compósitos obtidos.

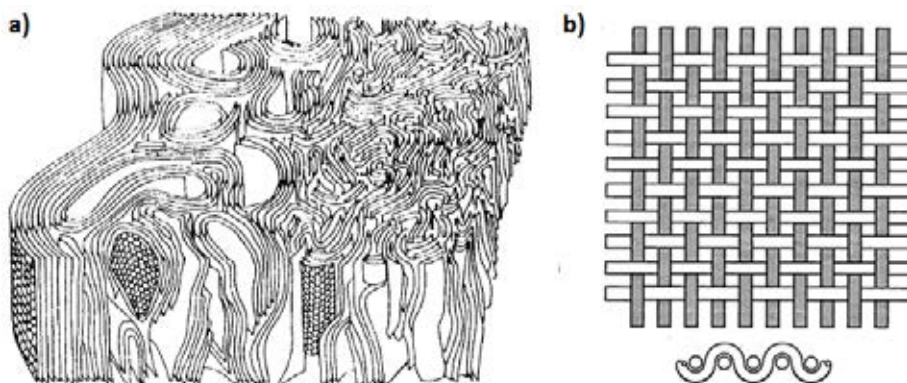
No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos das caracterizações realizadas nas FCs e no compósito, assim como as discussões destes resultados. E, finalmente, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões gerais do trabalho, sugestões de trabalhos futuros, referências e anexos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 FIBRA DE CARBONO

O material estudado neste trabalho é a fibra de carbono (FC), um material com grande potencial de aplicações modernas, utilizado principalmente na constituição de materiais compósitos destinados à indústria aeronáutica. Esta consiste em um material composto por átomos de carbono apresentando partes cristalinas e amorfas (Figura 1(a)) e o tecido de FC como mostra a Figura 1(b), no qual cada cabo de fibra possui milhares de monofilamentos. Esta fibra possui elevadas resistências à tração e à compressão, elevada resistência à temperatura em atmosfera inerte, baixa molhabilidade (YUAN et al., 2012). Esta última característica é pouco interessante na produção de materiais compósitos, uma vez que para tal emprego é necessário uma boa aderência entre fibra e matriz (CALLISTER, 2008).

Figura 1 - (a) Estrutura da fibra de carbono e (b) uma das formas de como a fibra pode ser trançada (1x1, *plain weave*)



Fonte: (CHUNG, 2014).

As fibras de carbono são adequadas para a fabricação dos mais diversos materiais, tais como: tecidos, telas, micro-telas para a filtragem de líquidos e gases de grande propriedade corrosiva. As fibras são resistentes a altas temperaturas e servem especialmente como catalisadores utilizados em processos químicos (NETO, PARDINI, 2006).

A produção de fibras de carbono envolve a pirólise, ou seja, a decomposição pelo calor de algum material rico em átomos de carbono. Um exemplo deste material (precursor polimérico) é

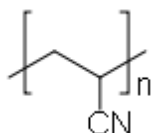
a poliacrilonitrila conhecida pela sigla "PAN". Para se produzir uma fibra carbônica de boa qualidade a partir de uma fibra precursora, é necessário um processo de tratamento térmico e condições controladas de tensão, atmosfera, tempo e, principalmente, temperatura.

As fibras de carbono sozinhas não são apropriadas para uso, porém, ao serem combinadas com matrizes poliméricas, estas resultam em um material com propriedades mecânicas excelentes. Este novo material é chamado de material compósito, também designado como materiais plásticos reforçados por fibra de carbono e estão, neste momento, em enfoque por parte das indústrias aeroespacial, automobilística e marítima (NETO, PARDINI, 2006).

2.1.1 Poliacrilonitrila (PAN)

A poliacrilonitrila (PAN) é um polímero obtido a partir da polimerização da acrilonitrila (C_3H_3N). A polimerização responsável pela formação da poliacrilonitrila é uma reação de adição (ou polimerização por reação em cadeia), processo no qual unidades monoméricas bifuncionais são fixadas, uma de cada vez, conforme uma cadeia, para formar uma macromolécula linear (NETO, PARDINI, 2006), como mostra a Figura 2.

Figura 2 - Fórmula estrutural da unidade de poliacrilonitrila



As fibras acrílicas são usadas essencialmente como fibra têxtil (geralmente em roupas de inverno), tendo em sua composição pelo menos 85% em massa de poliacrilonitrila.

2.1.2 Fibra de Carbono a Partir da PAN

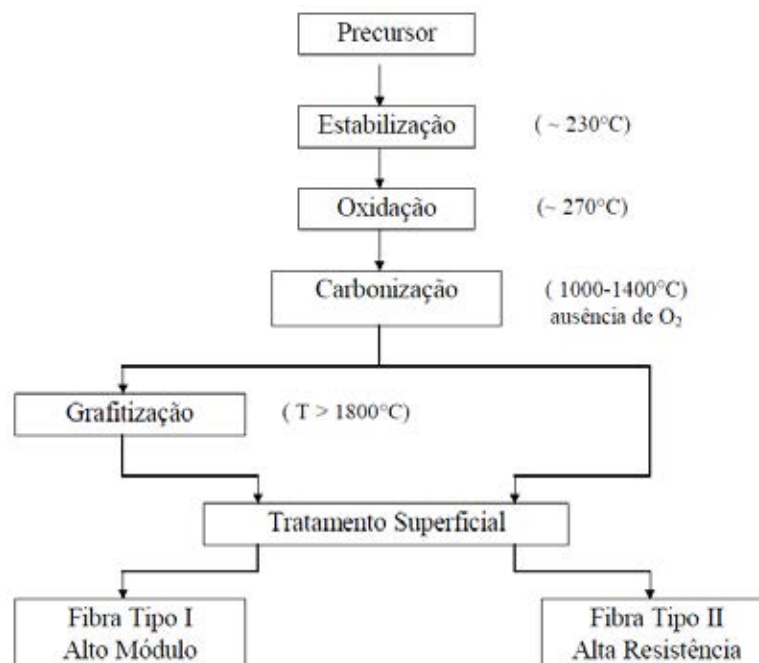
Na metade da década de 60 foi descoberto que a estrutura da PAN poderia ser estabilizada por um processo de oxidação, tornando possível a obtenção de uma fibra de carbono superior às produzidas até então (THOMAS, 1993). A qualidade final da fibra encontra-se fortemente ligada

à qualidade da PAN e às condições do processo de estabilização e de carbonização (KOSTIKOV, 1995; BUCKLEY, 1998).

Como a poliacrilonitrila possui uma cadeia linear e é um termoplástico, esta é fusível. Para reverter este problema é necessário um tratamento de estabilização oxidativa, sendo realizado a temperaturas entre 200 e 300°C, variando de 1 a 24 h de tratamento (BUCKLEY, 1998). O produto estabilizado é denominado de PANOX (poliacrilonitrila oxidada) (JENKINS, KAWAMURA, 1976).

Após a etapa de estabilização, a fibra está preparada para suportar as temperaturas de carbonização (1000 - 1400°C), obtendo-se, assim, uma fibra de alta resistência. No momento em que ocorre a pirólise começam a surgir subprodutos, devido à decomposição gasosa. A contração do material passa a ocorrer aumentando assim sua rigidez mecânica. Em alguns tipos de fibras de carbono são liberados nitrogênio, dióxido de carbono, vapor d'água, cianureto de hidrogênio e amônia. Para a obtenção de fibras com alto módulo há a necessidade de um posterior tratamento térmico com temperaturas acima de 1800°C (grafitização), onde ocorre uma orientação mais acentuada das cadeias carbônicas (NOHARA, 1988; GUPTA, HARRISON, 1997). Um esquema de como o processo ocorre é mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Principais etapas do processo de obtenção da fibra de carbono



Fonte: (THOMAS, 1993; SAVAGE, 1993).

2.2 POLI(SULFETO DE P-FENILENO) (PPS)

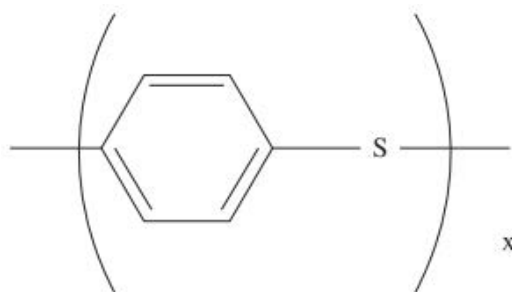
O PPS é um polímero orgânico constituído de anéis aromáticos ligados por sulfetos. Fibras têxteis feitas deste polímero resistem a ataques químicos e térmicos. O PPS é comumente utilizado para a fabricação de tecido de filtro para caldeiras de carvão, feltros para a fabricação de papel, isolamento elétrico, membranas especiais, juntas e embalagens em geral (PARKER, 2002).

O PPS é um plástico de engenharia, sendo este um termoplástico de alto desempenho. Este pode ser moldado, extrudado ou usinado com tolerâncias elevadas. Na sua forma sólida pura é opaco à luz branca e de cor amarelada. Sua temperatura de serviço máxima é de 218°C. O PPS não é solúvel em nenhum solvente em temperaturas inferiores a 200°C (PARKER, 2002).

O PPS é um dos mais importantes polímeros termoplásticos com tolerância a altas temperaturas, pois exibe um número de propriedades desejáveis, tais como elevada resistência a ácidos e bases em altas temperaturas, é resistente a branqueadores, à luz solar e à abrasão. Este material absorve apenas pequenas quantidades de solventes e resiste à pintura.

O processo para produzir comercialmente o PPS foi inicialmente desenvolvido pelo Dr. H. Wayne Hill Jr. e Mr. James T. Edmonds na Phillips Petroleum Company (HILL, 1967). O PPS é capaz de ser fabricado na forma de filmes, que vêm sendo utilizados na fabricação de compósitos, devido à uma distribuição mais homogênea da matriz no compósito final se comparado com compósitos processados a partir de polímero em pó. A fórmula estrutural do PPS é apresentada na Figura 4.

Figura 4 - Fórmula estrutural do PPS



Fonte: (COSTA et al., 2001)

Nota-se, a partir da Figura 4 que o átomo de enxofre faz com que a macromolécula do PPS seja bastante polar. Durante a fabricação do compósito, este enxofre faz ligações secundárias com os átomos da fibra de carbono, contribuindo, assim, para uma melhor adesão na interface FC/PPS. Assim, dentre os vários termoplásticos existentes, o PPS foi escolhido para a produção dos compósitos neste trabalho, não apenas devido às suas propriedades interessantes aos setores de alta tecnologia, mas, também por favorecer uma maior interação química com a superfície da fibra de carbono.

2.3 COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS

Compósitos de fibra de carbono e matriz polimérica têm as seguintes propriedades (CHUNG, 2014):

- a) baixa massa específica (40% menor do que a do alumínio);
- b) alta resistência (tão alto quanto a dos aços de alta resistência);
- c) elevada rigidez (mais elevado do que a do titânio, mesmo com menor densidade);
- d) boa resistência à fadiga (uma vida praticamente ilimitada sob a carga de fadiga);
- e) baixo coeficiente de fricção e boa resistência ao desgaste;
- f) tenaz e tolerante a danos;
- g) alta resistência química (resistência química controlada pela matriz);
- h) resistente à corrosão;
- i) boa estabilidade dimensional;
- j) capacidade de amortecimento de vibrações (excelente amortecimento estrutural quando comparado com metais);
- k) baixa resistividade elétrica;
- l) elevada interferência eletromagnética (blindagem);
- m) elevada condutibilidade térmica;
- n) baixa resistência ao cisalhamento interlaminar.

Compósitos de matriz polimérica (termoplásticos e termorrígidos) são muito mais fáceis de se fabricar do que compósitos de matriz metálica, matriz de carbono ou compósitos de matriz cerâmica. Isto se deve ao fato das temperaturas de processamento serem relativamente mais

baixas se comparadas a dos outros tipos de matrizes. Para matrizes termorrígidas, tais como epóxi, fenólica e resina furfurílica, a temperatura de processamento varia desde a temperatura ambiente até cerca de 200°C; para matrizes termoplásticas, tais como poliimida (PI), poli(éter-sulfona) (PES), poli(éter-éter-cetona) (PEEK), poli(éter-imida) (PEI) e PPS, a temperatura de processamento tipicamente varia de 300 a 400°C.

As propriedades dos termoplásticos citados estão listadas na Tabela 1. Em comparação, as resinas epóxis têm resistências à tração de 30-100 MPa, módulos de elasticidade de 2,8-3,4 GPa, ductilidades de 0-4% e uma massa específica de 1,25 g/cm³ (ASKELAND, 1989). Assim, de modo geral, resinas epóxis são muito mais frágeis do que os termoplásticos. A ductilidade de um termoplástico semicristalino diminui com o aumento da cristalinidade. Por exemplo, a ductilidade de PPS pode variar de 2 a 20%, dependendo de seu grau de cristalinidade (MILLS et al., 1988).

Tabela 1 - Propriedades dos principais compósitos termoplásticos

	PES	PEEK	PEI	PPS	PI
T _g (°C)	230	170	225	86	256
Temperatura de Degradação (°C)	550	590	555	527	550
Temperatura de Processamento (°C)	350	380	350	316	304
Resistência à Tração (MPa)	84	70	105	66	138
Módulo de Elasticidade (GPa)	2,4	3,8	3,0	3,3	3,4
Ductilidade (elongação %)	30-80	50-150	50-65	2	5
Impacto Izod (J/m)	85,44	85,44	53,4	< 26,70	80,10
Massa Específica (g/cm ³)	1,37	1,31	1,27	1,30	1,37

Fonte: (ASKELAND, 1989; WHANG, et al. 1990; SHERMAN, et al. 1988).

Termoplásticos semicristalinos são reforçados com mais eficiência do que os termoplásticos amorfos. Isto se deve ao fato das fibras atuarem como sítios de nucleação para a cristalização; a fibra fica rodeada por uma estrutura microcristalina, assim ligando mais firmemente a fibra ao polímero (ALGER, DYSON, 1990).

A adição de fibras aumenta a temperatura de amolecimento de um termoplástico. Tal efeito é maior em polímeros semicristalinos do que em polímeros amorfos. Isto ocorre, pois o ponto de amolecimento é governado pela temperatura de transição vítrea (T_g) em um polímero

amorfo, mas é regulada pelo ponto de fusão (T_m) e pelo grau de cristalinidade em um polímero semicristalino (ALGER, DYSON, 1990).

A adição de fibras aumenta a resistência à deformação, porque impede a mobilidade molecular. O efeito é maior em termoplásticos amorfos do que em termoplásticos semicristalinos, já que seus próprios cristais inibem a deformação (ALGER, DYSON, 1990).

A absorção de água por um polímero atua como um plastificante e diminui com isso sua resistência mecânica, porém sua tenacidade é aumentada. Como as fibras absorvem muito menos água do que os polímeros, além das fibras diminuírem a quantidade de água absorvida (ALGER, DYSON, 1990), estas também aumentam a estabilidade dimensional quanto à temperatura, devido ao coeficiente de expansão térmica da fibra ser muito menor do que o dos polímeros.

As vantagens de compósitos termoplásticos em comparação com compósitos termorrígidos incluem os seguintes itens:

- a) Não possui cura (processamento mais rápido);
- b) reprocessamento possível;
- c) ilimitado tempo de estocagem;
- d) possível modelagem térmica;
- e) possui soldabilidade;
- f) alta tenacidade à fratura (tolerante ao dano);
- g) boas propriedades em ambientes com altas temperaturas e altos níveis de umidade

As limitações dos compósitos termoplásticos incluem o seguinte:

- a) altas temperaturas de processamento;
- b) altas viscosidades;
- c) pré-impregnados (*semipregs*) duros e secos, quando um solvente não é utilizado

As propriedades dos compósitos de FC/PEEK e FC/PPS estão listadas na Tabela 2. A resistência à tração transversal maior para o compósito de PEEK se comparado com o compósito de PPS se deve à forte adesão da fibra-matriz do primeiro (cristalinidade mais elevada do que o PPS) (SILVERMAN, JONES, 1988).

Tabela 2 – Propriedades de compósitos termoplásticos unidirecionais (10 camadas)

Matriz	PEEK	PPS
Volume de fibra (%)	60	56,2
Volume de vazio (%)	1,9	1,4
Resistencia à flexão (MPa)	1687	1078
Módulo de flexão (GPa)	108,0	93,8
Resistência à tração transversal (MPa)	9,0	15,2
Absorção de umidade (% de peso)	0,15	1,20
Coefficiente de expansão térmica ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)		
-157 a 21°C	0,18	-1,10
21 a 121°C	0,49	0,18

Fonte: (SILVERMAN, JONES, 1988).

Deve ser mencionado que as propriedades mecânicas dos compósitos termoplásticos semicristalinos são influenciadas pela cristalinidade da matriz e pela velocidade de resfriamento, como se mostra na Tabela 3.

Tabela 3 – Efeito da cristalinidade da matriz e da taxa de resfriamento nas propriedades mecânicas de compósitos de fibra de carbono unidirecional/PEEK

Cristalinidade	Taxa de resfri.	Resistencia à flexão (MPa)		ILSS (MPa)	Módulo de Young (GPa)
		Longitudinal	Transversal		
Alta	Alta	2002	146	101	111,1
Alta	Baixa	2066	114	103	101,6
Baixa	Alta	2162	169	107	106,4
Baixa	Baixa	2426	131	108	128,0

Fonte: (WEISS, 1991).

A resistência ao impacto superior dos compósitos de matriz termoplástica em comparação à dos termorrígidos os fazem particularmente atraentes para aplicações em aeronaves. Sua absorção de umidade é muito mais baixa do que para matrizes termorrígidas. De acordo com a

literatura, os níveis de umidade de equilíbrio são de 0,15%, 0,20% e 2,32% para o PEEK, PPS e epóxi, respectivamente (SILVERMAN, JONES, 1988).

2.3.1 Aplicações

Compósitos de FC/matriz polimérica são predominantemente utilizados na indústria aeroespacial, mas o preço decrescente das fibras está aumentando as aplicações deste material nas áreas: automobilística, marinha, esportiva, biomédica, construção civil entre outras.

A área aeroespacial se destaca por sua alta tecnologia, tendo como grande exemplo de aplicação compósitos FC/epóxi que são utilizados em veículos espaciais, porta de compartimento de carga, braços manipuladores remotos (DUNBAR et al., 1978), estruturas de satélite e painéis solares (HAMMOND, FARRELL, 1978; KNOELL, KRUMWEIDE, 1978; YOUNG, DOUGHERTY, 1977). Matrizes termoplásticas como o PEEK e o PES também são utilizadas em aplicações espaciais.

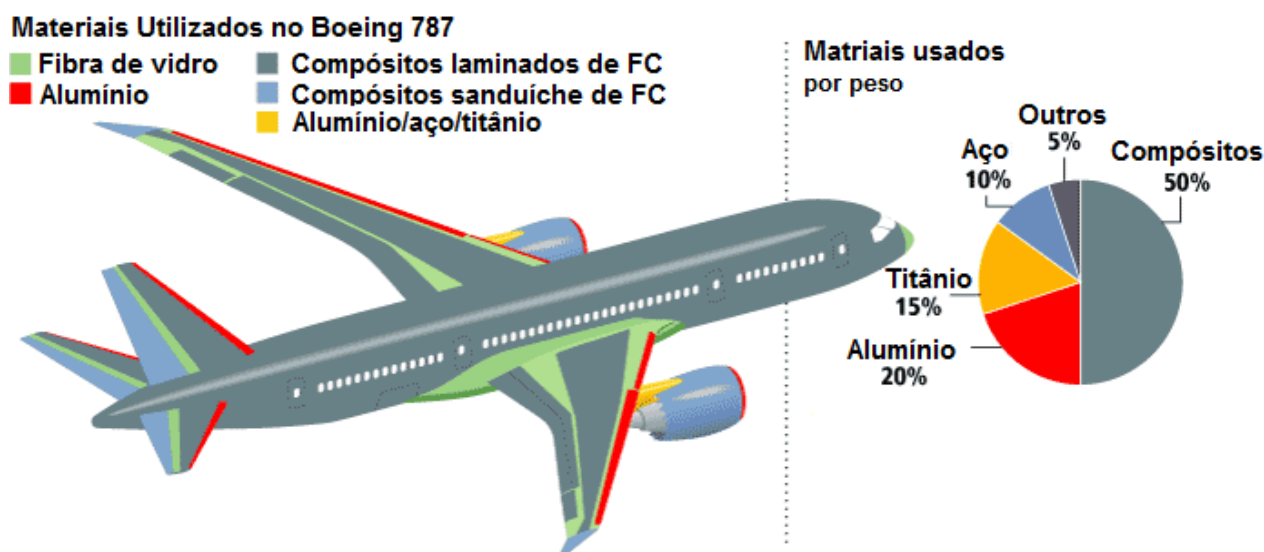
O mercado que mais emprega compósitos FC/matriz polimérica é o da indústria de aeronaves. Exemplos de aeronaves militares que utilizam tal material incluem o Gripen, o EFA, o Rafale e o US B-2. O helicóptero MBB BK117, por exemplo, possui toda sua fuselagem de material compósito (dois terços de FC/epóxi e um terço de fibra de aramida e fibra de vidro/epóxi) (SIEGMUND, 1990). Quanto às aeronaves civis se destacam o Airbus A310/A320 (CARDABA, 1990) e o Boeing 787 (HALE, 2006), que utiliza 50% de sua estrutura de materiais compósitos, como pode ser visto na Figura 5.

Compósitos FC/matriz polimérica são empregados em automóveis, principalmente para redução de peso. Um exemplo desta aplicação é no Lamborghini Sesto Elemento, que possui toda sua carroceria feita de material compósito. Este carro foi nomeado em homenagem ao carbono (sexto elemento da tabela periódica). Compósitos termoplásticos de PEEK e policarbonato (PC) também são encontrados em elementos de mola para sistemas de suspensão de carros (AKASAKA et al., 1988).

Compósitos termoplásticos de fibras de carbono curtas e contínuas são empregados como próteses ósseas para fixação após fratura. Próteses de metal liberam íons metálicos, que podem causar reações adversas nos tecidos e até mesmo formação de tumores. O ácido polilático (PLA) é um termoplástico absorvível utilizado para esta aplicação, mas as suas propriedades mecânicas

não são suficientes para a fixação de ossos longos, por isso, fibras contínuas de carbono são adicionadas para aumentar suas propriedades mecânicas (ZIMMERMAN et al., 1991). Devido à preocupação com a perda óssea após a substituição da junta do quadril por uma prótese metálica, compósitos de FC/matriz polimérica estão sendo empregados para tal aplicação (SPECTOR et al., 1990).

Figura 5 – Materiais empregados na fabricação da aeronave Boeing 787



Fonte: (HALE, 2006).

Outra aplicação de materiais compósitos poliméricos é o reforço de estruturas de concreto. Como os compósitos são leves, disponíveis em comprimentos contínuos e longos, e não enferrujam, essa aplicação se torna atrativa. Além dos compósitos serem bem mais leves que os vergalhões de metais, usualmente empregados, a fácil instalação se torna outra vantagem (FUJISAKI et al., 1990; UOMOTO, HODHOD, 1991).

2.3.2 Interface FC/Matriz

Para dois ou mais materiais se comportarem como um só material íntegro é necessário que haja uma ligação entre estes materiais, que lhes permita deformar-se como sendo um. A interface é essencial para assegurar essa transferência de carga eficientemente entre os constituintes do compósito (matriz/reforço).

Porém, em alguns casos, o descolamento (*debonding*) pode ocorrer propositalmente, de modo a atender algum requisito, como por exemplo, o controle da propagação de trincas com o aumento da tenacidade do material. Assim, é difícil generalizar o conceito de interface “ótima”, já que a melhor interface depende da aplicação final do material.

Interfaces então devem ser projetadas e construídas de maneira que possam cumprir com eficiência determinadas tarefas. As principais perguntas que devem ser respondidas antes de se começar um projeto de um compósito são: se os constituintes são quimicamente compatíveis, se os coeficientes de expansão térmica são compatíveis, se os componentes utilizados no processamento podem migrar para a interface, se o tratamento superficial do reforço é compatível, se o ambiente de aplicação pode ser agressivo à interface e qual será a vida útil desta interface.

Por definição, interface é a camada bidimensional de fronteira entre dois componentes constituintes de um sistema. Caracterizada por relações átomo-átomo, molécula-molécula, de modo que não possui espessura, mas cobre toda a superfície da fronteira entre os dois componentes.

Uma boa adesão fibra/matriz é essencial para a transferência de esforços de cisalhamento. Esta também influencia na rigidez, tenacidade e comportamento de falha. A avaliação das propriedades locais das interfaces, como: composição química, estrutura, propriedades de transporte, etc, são considerações necessárias para entender a importância da interface nas propriedades do material. Sabe-se que o desenvolvimento de materiais avançados, com propriedades bem controladas, requer não somente a engenharia da interface, mas também o entendimento da ciência de superfície.

2.4 MECANISMOS DE ADESÃO

No estudo de interface é importante se conhecer os diferentes tipos de interações que ocorrem nas interfaces. Essas interações podem ocorrer isoladamente ou simultaneamente. As ligações interfaciais podem ser classificadas em (YOSOMIKA et al., 1990; BUTT et al., 2006; CHAWLA, 1998; HULL, CLYNE, 1996):

a) interação química

É a ligação entre dois átomos, podendo haver ou não o compartilhamento de elétrons.

b) interdifusão

É a interpenetração de um material em outro por meio de difusão. A ligação entre duas superfícies pode ser formada por interdifusão de átomos ou moléculas por meio da interface. A adesão será tanto maior quanto maior o entrelaçamento molecular, o número de moléculas envolvidas e a resistência da ligação molecular. Só ocorre quando os materiais envolvidos são miscíveis um em relação ao outro.

c) atração eletrostática

A diferença de carga eletrostática na região interfacial dos materiais pode contribuir para a adesão, devido à força de atração entre essas cargas. Essa força de atração está diretamente relacionada à densidade de carga (elétrons livres), disponível na superfície dos materiais.

d) interações químicas de segunda ordem

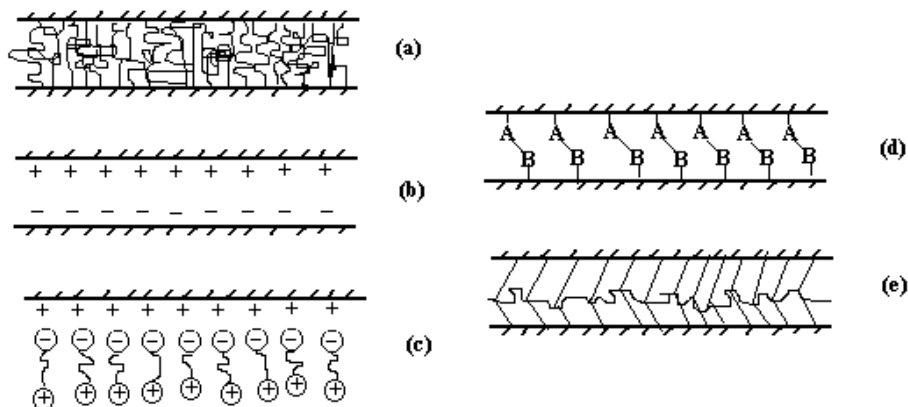
Qualquer interação envolvendo forças fracas, secundárias ou de van der Waals, interações dipolares, ligações de hidrogênio. Influenciável pela molhabilidade da superfície, ou seja, pela energia superficial dos componentes. A energia de ligação é da ordem de 8-16 kJ/mol.

e) interação mecânica

É o efeito da interação mecânica entre duas superfícies que leva a um determinado grau de ligação. A interação mecânica envolve prioritariamente ancoramento mecânico na interface. Uma superfície mais rugosa aumenta a influência desta interação.

Todos estes mecanismos citados estão ilustrados na Figura 6.

Figura 6 – Interações na interface: (a) entrelaçamento molecular seguido de interdifusão, (b) atração eletrostática, (c) grupos catiônicos no fim de moléculas atraídas por superfície aniônica, resultando em orientação polimérica da superfície, (d) ligação química e (e) adesão mecânica



Fonte: (YOSOMIKA et al., 1990)

2.4.1 Modificação Superficial da FC

Como a FC apresenta planos basais de grafite em sua superfície (apolar), esta possui inércia química, devido ao emprego de altas temperaturas durante a etapa de carbonização/grafitização (PAIVA, 2000), por ser muito lisa e apresentar características que impedem a adsorção, a união desta à matrizes poliméricas é prejudicada (DVIR, 2006; PARK, KIM, 2005). Deste modo, modificações na superfície da fibra se tornam necessárias, se a meta é obter uma forte adesão interfacial fibra/matriz (KIM, MAI, 1991; PUKANSZKY, 2005; JONES, 1991).

As alterações na superfície da FC são classificadas como modificação úmida, modificação seca e modificações em multi-escala. Os métodos úmidos incluem: aplicações de revestimentos poliméricos (*sizings*), modificações químicas com ácidos e modificações eletroquímicas. Os métodos a seco incluem tratamentos a plasma, radiação de alta energia e tratamentos térmicos.

Por último os revestimentos de multi-escala consistem no crescimento de nano-partículas, nanotubos de carbono ou grafeno usando técnicas como a deposição eletroforética (*Electrophoretic Deposition* - EPD), deposição química a vapor (CVD) e os mais recentes métodos como revestimento por imersão. A maioria dos métodos acima mencionados funcionaliza os sítios altamente cristalizados do plano basal grafítico na superfície das fibras e

aumentam a sua energia superficial (XU et al., 2007). A superfície se torna mais rugosa, devido à corrosão ou pela adição de grupos funcionais reativos, o que favorece uma maior adesão mecânica e química entre a fibra e polímero (JANG, YANG, 2000; FUKUNAGA, UEDA, 2000).

A eficácia da adesão fibra/matriz na interface depende da ação simultânea de vários parâmetros, que implicam na adsorção física e na interação química (ZHANG et al., 2004; XU et al., 2008). A Tabela 4 sumariza vários trabalhos publicados nas últimas décadas sobre modificação superficial da FC e o ganho em propriedades interfaciais de seus compósitos poliméricos.

Tabela 4 – Aumento da tensão interfacial e interlaminar (ILSS/IFSS) de diferentes compósitos de FC utilizando diferentes técnicas

Método de Tratamento*	Fibra e Matriz	Aumento do ILSS/IFSS	Ano
Plasma ¹	FC/PEI, CF/PEEK, FC/PES	55%	2011
Plasma ²	FC/epóxi	6-42 MPa	2001
Plasma ³	FC/epóxi	T50-PAN 20-45 MPa	2002
		P100-Piche 17-39 MPa	
		P120-Piche 6-38 MPa	
Plasma, HNO ₃ ⁴	FC/polibenzoxazina	CF (Plasma) 170%	2000
		CF (HNO ₃) 300%	
Plasma ⁵	FC/epóxi	37-50 MPa	2011
Plasma de Amônia/Etileno ⁶	FC/epóxi	111-146 MPa	2007
Amônia Aq. ⁷	FC/epóxi	24-39 MPa	2011
Plasma ^{8,9,10}	FC/epóxi		2000
		30-45 MPa 50 %	1998
			1987
Plasma ¹¹	FC/epóxi	23-61 MPa	1996
Plasma ¹²	FC/PC	22-44 MPa	2005
	FC /PA6	17-23 MPa	
Plasma de ar ¹³	FC /PPESK	70-80MPa	2007
Plasma ¹⁴	PAN HMCF/PC	24–28 MPa	2001
	Piche HSCF/PC	12-46 MPa	
Plasma ¹⁵	FC/PAA	34-45 MPa	2007
Plasma ¹⁶	FC/PC	12–54 MPa, CFPJ120/PC	2000
		20–21 MPa, Cfribb /PC	
		24–28 MPa, CFC320/PC	

Amônia Aq. ¹⁷	FC/epóxi	23–31 MPa	2002
Oligômeros Poliédricos de Silsesquioxanos ¹⁸	FC/vinyl ester	18–22 MPa	2011
Oxi-fluorização ¹⁹	FC/epóxi	55–65 MPa	2003
Anodização ²⁰	FC/epóxi	24–76 MPa	1999
Oxidação ²⁰		24–60 MPa	
Anodização ²¹	FC/epóxi	32–87 MPa	2000
Anodização 10% ácido fosfórico ²²	FC/epóxi	55–65 MPa	2000
Recobrimento fenólico com ozônio ²³	FC/PAA	35–60 MPa	2008
Polimerização a plasma ²⁴	FC/epóxi	10–30 MPa	1997
Ácido acrílico ²⁵	FC/epóxi	16%	2008
Ácido acrílico e irradiação de raios gama ²⁶	FC/epóxi	15%	2008
HNO ₃ ^{27,28}	FC/PEI	36–60 MPa	2011
			2012
Nitrato de praseodímio/irradiação de raios gama ²⁹	FC/epóxi	13% 8.5%	2007
Nitrato de praseodímio aq. ³⁰			2007
irradiação de raios gama ³¹	FC/epóxi	75–95 MPa	2007
irradiação de raios gama ³²	FC/epóxi	37%	2005
ar + irradiação de íons ³³	FC/epóxi	5–12 MPa	2003
irradiação de raios gama ³⁴	FC/epóxi	62–82 MPa	2010
irradiação de raios gama ^{35,36}	FC/PEI	35–55 MPa	2011
			2011
Nano YbF ₃ ^{37,38}	FC/PEI	32–58 MPa	2011
			2012
Eletroquímico ³⁹	FC/PA FC/epóxi	CF Elet./PA-16–42 MPa	1997
		CF Elet./epóxi – 37–87 MPa	
		CF O ₃ /PA – 16–38 MPa	
		CF O ₃ /epóxi – 37–42 MPa	
Eletroquímico ⁴⁰	FC/fenól	Surface 109–142 MPa, bulk 75–134 MPa	2005
Eletropolimerização ⁴¹	FC/epóxi	135%	2008
Tratamento com O ₃ ⁴²	FC/PA6	60%	2008
Tratamento com H ₂ O ₂ ⁴³	FC/epóxi	63–100 Mpa	2009
Crio tratamento, Plasma, ácido ⁴⁴	FC/PA6	CF – 8.8 MPa; CF crio – 9.5 MPa	2011
		CF plasma – 9.3 MPa CF ácido – 10.2 MPa	
MWNT, CVD ⁴⁵	FC/PMMA	26%	2010
MWNT, CVD, ICVD ^{46,47}	FC/epóxi	175% 71%	2011
			2009

MWNT <i>electrophoretic</i> ⁴⁸	FC/epóxi	30%	2007
MWNT, método químico ⁴⁹	FC/epóxi	150%	2009
MWNT, assistido por ultrassom ⁵⁰	FC/epóxi	68,80%	2012
<i>Electrophoretic</i> ⁵¹			2009
MWNT/Cu nano partículas, EPD ⁵²	FC/epóxi	13%	2011
Grafeno oxidado, revestimento por imersão ⁵³	FC/epóxi	36%	2012

Fonte: (SHARMA, et al. 2014) / * referências da tabela no Apêndice A.

Analisando a Tabela 4 e contextualizando as três subdivisões de tratamentos superficiais de fibras de carbono que visam o aumento da adesão na interface de compósitos de FC/matriz polimérica (modificação úmida, modificação seca e modificações em multi-escala), nota-se que trabalhos utilizando processamentos a plasma se iniciaram a aproximadamente três décadas ^{8,9,10} e continuam a ser publicados atualmente.

Tratamentos por via úmida foram os primeiros a surgir, pois, houve a necessidade de modificar a superfície da FC para a formação de uma interface bem aderida à matriz polimérica. Vários trabalhos que utilizaram esse meio de alteração superficial atingiram aumentos de resistência ao cisalhamento interlaminar bem elevados, tais como: em ^{27, 28} onde os autores trataram a FC com ácido nítrico e conseguiram quase dobrar a resistência ao cisalhamento de compósitos FC/PEI; em ³⁹ os autores utilizaram tratamentos eletroquímicos para obter mais que o dobro de ganho na resistência ao cisalhamento interlaminar de compósitos de FC/PA e FC/epóxi. Em ⁴ os autores obtiveram um aumento de 300% na resistência de compósitos de FC/polibenzoxazina, também, tratando a FC com ácido nítrico. Apesar de altos ganhos na resistência ao cisalhamento dos compósitos fabricados com FC tratada por via úmida, este tipo de tratamento foi se descontinuando com o passar dos anos, devido ao descarte de rejeitos tóxicos gerados durante os processamentos.

Desta forma tratamentos a seco, tratamentos de alta energia e tratamentos a plasma, se apresentaram como substitutos dos tratamentos por via úmida. Muitos trabalhos foram publicados no que se refere às modificações a plasma, tais como: em ¹ que avaliou a interface de três diferentes compósitos (FC/PES, FC/PEEK, FC/PEI) e concluiu que a resistência ao cisalhamento interlaminar aumentou 55% após o tratamento. Outro trabalho ³ avaliou como diferentes fibras de carbono de alto módulo (produzidas com diferentes precursores) se comportavam após o

tratamento a plasma. Assim, eles observaram que as fibras produzidas com piche apresentavam uma adesão inferior àquelas produzidas com PAN, porém, o ganho de adesão após o tratamento das fibras de piche foi mais de duas vezes maior que o ganho obtido para as fibras de PAN. Em ¹⁴ os autores, também, concluíram que o ganho de adesão de fibras produzidas a partir do piche foi maior após o tratamento a plasma, mesmo utilizando uma matriz termoplástica (policarbonato).

É importante destacar que todos os processos a plasma presentes na Tabela 4 são realizados em pressões sub-atmosférica e dependem da realização de vácuo numa câmara selada. Diferentemente, do tratamento DBD utilizado neste estudo, o qual permite tratar a FC continuamente e podendo ser aplicada em processos industriais.

A modificação em multi-escala se trata de um assunto bastante recente, tendo seu início a menos de dez anos ⁴⁸ e por tal motivo os ganhos obtidos por esta técnica ainda não são tão relevantes se comparado às outras técnicas. Alguns trabalhos que utilizaram nanotubos de carbono obtiveram aumentos na resistência ao cisalhamento interlaminar de: 13% ⁵² e 30% ⁴⁸. Contudo, outros trabalhos que utilizaram a mesma matriz e os nano-tubos de carbono obtiveram aumentos de 80% ⁵¹ e 150% ⁴⁹, indicando assim que tal método é bastante promissor e necessita de estudos mais aprofundados.

Outro fator importante a ser mencionado é que a maioria dos métodos convencionais de tratamento superficial de fibras de carbono têm como objetivo aumentar a resistência interfacial fibra/matriz, porém, eles podem causar uma perda significativa na resistência a tração da fibra; devido à geração de sítios concentradores de tensão na superfície da fibra (MADER, FREITAG, 1990; JIN, et al. 1994; BIJWE, SHARMA, 2011).

A resistência teórica (simulação) de cristais de grafite é muito mais elevada do que a resistência das fibras de carbono obtida experimentalmente (apenas 20%) (CHAND, 2000). A resistência à compressão das fibras de carbono atinge apenas 50% da sua resistência à tração (SHINOHARA et al., 1993; OHSAWA, et al., 1990). Há um número de aspectos que afetam a resistência das fibras e compósitos finais, as resistências da resina e da fibra, a tensão da fibra, a fração de volume de fibra e as tensões residuais são as principais causas (HUGHES, 1999). O desenvolvimento de métodos para modificações de superfície da fibra que não sacrifiquem a resistência da fibra é um desafio essencial para o avanço do alto desempenho de materiais compósitos (JANG, YANG, 2000; DONNET et al., 1986).

As propriedades térmicas após tratamentos superficiais das FCs para a produção de compósitos termoplásticos não são tão exploradas quanto as propriedades mecânicas. Contudo, alguns trabalhos se destacam em tal investigação, Brocks et al, 2013 e Gabr et al, 2015 afirmam que o aumento da Tg de um material compósito está associado a um aumento da rigidez da matriz polimérica e a uma maior adesão do reforço à matriz polimérica.

2.5 PROCESSOS A PLASMA

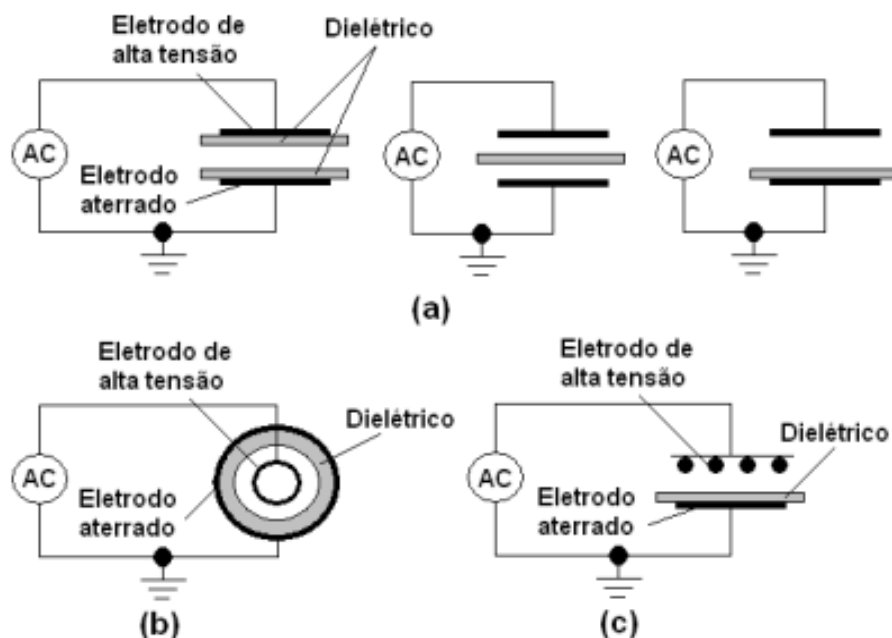
O processamento a plasma possui duas características principais, que são de grande interesse industrial: (i) plasmas podem ter temperaturas e densidades de energia bem maiores do que aquelas obtidas por meio químico ou por outros meios e (ii) plasmas produzem espécies ativas altamente energéticas (elétrons, íons, radicais livres, espécies neutras altamente reativas como oxigênio e flúor, estados atômicos excitados e fragmentos moleculares reativos, como os monômeros), as quais iniciam reações químicas e mudanças físicas que dificilmente seriam conseguidas por meio de outros tipos de processamento de materiais (MELLO, 2007).

2.5.1 Descarga com Barreira Dielétrica (DBD)

O reator de descarga com barreira dielétrica consiste de dois eletrodos separados a certa distância (*gap*), com um material dielétrico posicionado entre eles, com a função de homogeneizar as microdescargas por toda a área dos eletrodos e também de evitar a formação de arcos elétricos, pois ele limita a corrente da descarga. Com a aplicação de alta tensão em um dos eletrodos e aterrando o outro, induz-se a formação das microdescargas (SANTOS, 2010).

A Figura 7 mostra os vários tipos de configurações possíveis dos eletrodos do reator de descarga com barreira dielétrica. É possível obter plasma em todas as configurações, porém, a geometria coplanar (c) apresenta um plasma menos difuso devido ao campo elétrico formado ao redor dos fios do eletrodo de alta tensão. A configuração utilizada neste trabalho foi a geometria plana (Figura 7(a)). O processo DBD vem se tornando uma ferramenta promissora na formação de plasmas a frio, pois possui algumas vantagens, tais como: baixo custo na construção do reator; operação de descarga em pressão atmosférica e ser aplicável a processos industriais.

Figura 7 - Configurações típicas dos eletrodos de um reator DBD: (a) geometria planar, (b) geometria cilíndrica e (c) geometria coplanar



Fonte: (WAGNER et al. 2003).

A descarga DBD realizada próxima à pressão atmosférica é capaz de produzir um plasma não-térmico em grande volume, um fato que pode ser usado em diversas aplicações tecnológicas tais como:

- Desenvolvimento de novas fontes de luz como, por exemplo, *excimer* lasers, novas lâmpadas fluorescentes e display de plasma (ZHANG, BOYD, 1996).
- Geração de ozônio para aplicação em esterilização de material hospitalar, tratamento de águas residuais provenientes das indústrias, desinfecção de material biológico etc. (FRANCKE et al., 2003).
- Reatores de plasma para controle de poluição (PENETRANTE et al., 1996). Aplicação de descarga DBD para controle de poluição atmosférica (NO_x, SO_x, hidrocarbonetos, partículas) e para a destruição de componentes venenosos (VOCs, C₂F₆, NF₃ etc.) que recebeu atenção significativa nos últimos anos.
- Tratamento de materiais, cuja aplicação mais recente é um dos objetivos desta pesquisa (ESENA et al., 2005; MASSIENES et al., 1998; OKAZAKI, NOZAKI, 2002).

Os parâmetros variáveis durante a descarga DBD são: 5 a 40 kV pico-a-pico, faixa de frequências de 50 Hz a 20 kHz e energia média de elétrons de 1 a 10 eV. Utiliza-se, frequentemente, como barreira dielétrica: vidro, cerâmicas e alguns tipos de materiais poliméricos, como poliésteres (TENDERO, et al. 2006).

Quando a tensão aplicada supera a tensão de ruptura do gás contido no *gap*, ocorre a ruptura dielétrica do gás, fenômeno chamado de *breakdown*. Com isso, as microdescargas se iniciam e só desaparecem quando as cargas transportadas através dos filamentos se acumulam sobre a superfície do dielétrico, reduzindo o campo elétrico efetivo local. Estas duram nanossegundos e possuem diâmetro de poucos micrometros e são controladas pela pressão do gás, características de ionização do gás e propriedades da barreira dielétrica (TENDERO et al., 2006).

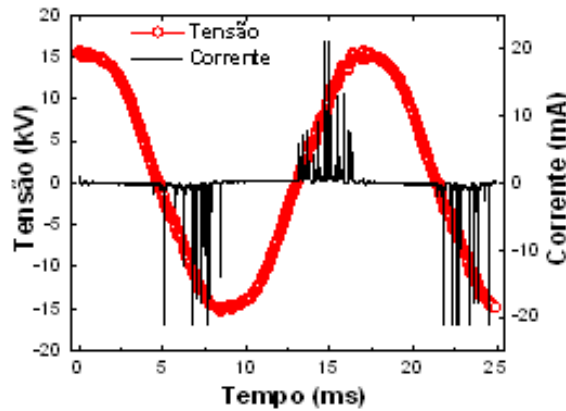
Os radicais ativos do plasma gerado pelo processo DBD podem reagir quimicamente com a superfície do material tratado, modificando suas propriedades de adesão. Além disso, o plasma pode romper ligações moleculares, devido às reações com os radicais existentes no plasma (*etching*).

2.5.1.1 Corrente de Descarga

A corrente de uma DBD pode ser obtida experimentalmente medindo-se a tensão sobre uma resistência ôhmica ligada em série ao reator. A forma típica da corrente em um processo DBD é mostrada na Figura 8. Nota-se que, a corrente durante a descarga consiste de uma série de pulsos de amplitude variável. Esses pulsos são característicos do DBD, e cada um deles corresponde a um grupo de microdescargas, que ocorrem simultaneamente entre os eletrodos.

Um parâmetro de grande influência na forma de onda da corrente é a configuração geométrica dos eletrodos. Configurações assimétricas do tipo ponta-plano, fio-plano (Figura 7c) ou fio-cilindro produz campos elétricos não uniformes, favorecendo a formação de corona em torno do eletrodo de menor área (SANTOS, 2010).

Figura 8 - Forma de onda típica da tensão e da corrente de uma DBD



Fonte: Próprio Autor.

A corrente i de uma DBD pode ser obtida experimentalmente medindo-se a tensão V sobre uma resistência ôhmica R ligada em série ao reator, usando a equação 1:

$$i = \frac{V}{R} \quad (1)$$

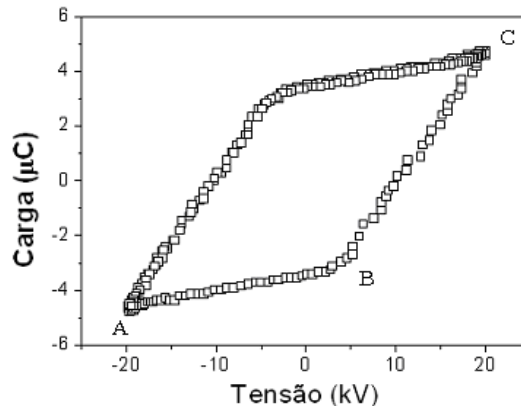
2.5.1.2 Carga e Potência de Descarga

No reator DBD, a energia é dissipada nas microdescargas. Um método muito utilizado para calcular a potência consiste no uso da figura de Lissajous ($Q \times V$), obtida construindo-se o gráfico da carga Q transportada entre os eletrodos em função da tensão alternada V aplicada, como apresentado na Figura 9. Neste caso, a carga pode ser obtida experimentalmente medindo a tensão sobre um capacitor ligado em série ao reator, com uma capacitância conhecida (C) (Equação 2):

$$Q = C.V \quad (2)$$

onde, Q é a carga, C é a capacitância conhecida e V é a tensão medida sobre o capacitor conhecido.

Figura 9 - Figura de Lissajous Q-V de uma DBD



Fonte: Próprio Autor.

A área interna da figura de Lissajous Q-V corresponde à energia elétrica E_{el} consumida no plasma em um ciclo da tensão, como mostra a Equação 3.

$$E_{el} = \oint V(t) dQ \quad (3)$$

Assim, a potência média P é dada pela Equação 4 (SANTOS, 2010; WAGNER et al., 2003; PONS, MOREAU, TOUCHARD, 2005):

$$P = f \cdot E_{el} = f \cdot A \quad (4)$$

onde, f é a frequência da tensão alternada e A é a área da figura de Lissajous Q-V.

2.5.1.3. Capacitância do Reator e da Barreira Dielétrica

A capacitância pode ser obtida a partir da Equação 5:

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (5)$$

Desta forma, a capacitância total C do reator pode ser obtida medindo-se a inclinação dQ/dV do segmento AB da figura de Lissajous $Q-V$ (Figura 9), que corresponde à parte do ciclo onde não há descarga. A capacitância C_d da barreira dielétrica pode ser obtida medindo-se a inclinação dQ/dV do segmento BC (FRANCKE, RUDOLPH, MIESSNER, 2003).

2.5.2 Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP)

Para superar as limitações da implantação com feixe de íons, no final da década de 80 foi introduzido um novo processo tecnológico chamado implantação iônica por imersão em plasma (3IP). O processo 3IP não requer sistemas complexos de varreduras por toda a superfície do material, como ocorre em sistemas convencionais com feixe de íons, garantindo uma implantação uniforme com o tempo de tratamento, independente do tamanho das peças. Além disso, o processo é relativamente simples, sendo possível no mesmo processo a implantação de diversas amostras, com formas e materiais diferentes (UEDA, 2004).

O método de implantação iônica por imersão em plasma pode ser empregado para melhorar as propriedades tribológicas, ópticas e eletrônicas de diversos materiais, como ligas metálicas de: alumínio, titânio e aço inoxidável, polímeros avançados, teflon[®], náilon[®] e semicondutores, possibilitando a criação de dispositivos eletrônicos cada vez menores. Além disso, esse processo mostra-se altamente eficiente para prolongar a vida média de muitas ferramentas e componentes utilizados nas indústrias. O processo de implantação iônica tridimensional apresentou resultados altamente promissores quando aplicados a ferramentas de corte, usadas na usinagem de implantes odontológicos. O processo 3IP melhora sensivelmente a qualidade da usinagem, pois não produz película superficial, como no caso da nitretação (enriquecimento com nitrogênio) por produtos químicos. O plasma insere os íons na ferramenta, melhorando sua aresta de corte. Além disso, as peças não sofrem alterações em suas dimensões e a implantação pode ser feita individualmente ou em fornada (MELLO, 2007; SILVA, 2007).

Nos últimos anos, a tecnologia do tratamento de materiais assistidos por plasma se tornou vital para muitas das maiores indústrias de manufatura no mundo, tais como, aeroespacial, automotiva, siderúrgica, biomédica, tratamento de resíduos tóxicos, manufatura de circuitos integrados, entre outras (RODRIGO, 2005).

Dentre os diversos motivos associados para a aplicação industrial do processo a plasma 3IP destacam-se:

- produção com gasto mínimo de materiais;
- produção com mínima geração de poluentes e resíduos tóxicos;
- baixos custos de produção e consumo de energia, quando comparados com outros processos, principalmente aqueles que envolvem tratamentos térmicos e termoquímicos e
- possibilidade de executar processamentos impossíveis de se conseguir por outros meios (ex: na produção de circuitos integrados) (ROTH, 1995).

2.5.2.1. Processo 3IP

A implantação de íons consiste no bombardeamento de um material sólido com átomos ionizados de média e alta energia. Esta técnica oferece a possibilidade de se implantar, ou ligar qualquer tipo de elemento nas regiões próximas da superfície do material. Com este processo, a região implantada próxima da superfície pode ser modificada independentemente de variáveis termodinâmicas, tais como solubilidade e difusividade. Essas vantagens, associadas à possibilidade do processamento em baixas temperaturas, têm levado à exploração dessa técnica em aplicações onde a limitação das alterações dimensionais e a possibilidade de delaminação de revestimentos são uma preocupação. Na grande maioria dos casos de implantação iônica, a espessura da região modificada não passa de um micrômetro. De fato, uma grande parte dos tratamentos por implantação iônica fica restrita às primeiras centenas de angstroms a partir da superfície (MELLO, 2007). Esta camada modificada apresenta, dependendo do gás gerador do plasma, nitretos, óxidos ou carbetos (SILVA, 2007). Estes grupos funcionais podem contribuir para que haja uma interface fibra/matriz coesa.

Durante a implantação, os íons são desacelerados até o repouso logo abaixo da superfície em um tempo inferior a 10^{-12} s. Essa rápida desaceleração leva o íon a perder rapidamente sua energia. Com isso, novos componentes e ligas superficiais podem ser obtidos de um modo que não seria possível pelas técnicas convencionais de tratamento em baixa temperatura e que envolvem equilíbrio termodinâmico. Os novos componentes formados incluem soluções sólidas substitucionais de elementos imiscíveis ou de baixa solubilidade no material tratado. Tais ligas, altamente amorfas e metaestáveis, frequentemente apresentam propriedades físicas e químicas

únicas. Só recentemente o processo de implantação iônica foi adotado por diversos setores industriais, principalmente aqueles ligados aos metais, onde a melhoria de propriedades de fricção e resistência ao desgaste têm sido de interesse dominante (HIRVONEN, SARTWELL, 1992).

Quando o íon penetra no material, existe certa probabilidade de que um átomo da superfície do substrato seja removido da superfície. Esse fenômeno é chamado de *sputtering* e é análogo à erosão do material pelo impacto de partículas de alta velocidade. Como regra geral, pode-se dizer que o *sputtering* aumenta com o aumento da massa do íon e com o aumento do ângulo de incidência do mesmo sobre o substrato (MELLO, 2007).

No processo 3IP, a peça a ser tratada é inicialmente imersa em um plasma e, em seguida, é polarizada com uma alta tensão pulsada e negativa em relação ao plasma. A alta tensão negativa aplicada acelera os elétrons para longe da peça em tratamento e, ao mesmo tempo, acelera os íons positivos presentes no plasma em direção à superfície da peça, criando uma bainha de plasma em torno da mesma e possibilitando a implantação dos íons na peça em tratamento.

A intensidade dos pulsos aplicados à peça varia tipicamente de 1 a 100 kV. A tensão aplicada deve ser pulsada para evitar a formação de arcos elétricos entre o substrato e o plasma ou com as paredes internas do dispositivo 3IP. Outra razão que justifica o uso da tensão pulsada é a de permitir que entre um pulso e outro a bainha de plasma em torno da peça em tratamento tenha tempo suficiente para ser reabastecida com novos íons provenientes do plasma, uma vez que durante o pulso, os íons da bainha são acelerados e implantados na amostra (ANDERS, 2000).

Um aspecto muito interessante do processo 3IP é que a implantação dos íons possibilita a formação de uma fina camada de material tratado muito próxima da superfície e que é química e fisicamente homogênea. O processo 3IP pode também ser combinado com a técnica de deposição por plasma produzindo, assim, superfícies ainda mais resistentes, como o Carbono Tipo Diamante (DLC) (MANTESE, 1996). Alguns autores inferiram que na deposição de filmes de DLC, onde há uma região de interface definida, sabe-se que a tensão, o módulo de Young e a dureza tendem todos a serem interdependentes (ROBERTSON, 2002). Assim, filmes com alta dureza tendem a apresentar elevadas tensões internas o que pode levar à eventual falta de adesão entre o filme e o substrato. Porém por meio do tratamento 3IP, devido ao bombardeamento dos íons de alta energia, estas tensões podem ser reduzidas, evitando-se assim a delaminação do

filme. Ainda que no processo 3IP a camada tratada seja bem mais fina quando comparada com as de outros tratamentos, tem sido observado que essa camada é suficiente para promover melhoras significativas das propriedades físicas e mecânicas de diversos tipos de materiais.

O processo 3IP mostra-se eficiente na modificação de diversos materiais, como metais, cerâmicas e polímeros. Este também possibilita a utilização de vários gases e vapores diversos para produzir o plasma. Mostra-se eficiente por promover a modificação dos valores de resistência à corrosão, dureza, das propriedades tribológicas, e da rugosidade (MELLO, 2007). Já com materiais carbonosos, encontram-se polímeros, como o poli(éter-éter-cetona) (PEEK) tratado pelo processo 3IP com deposições de filmes de DLC, com o objetivo de se obter melhores propriedades biológicas (WANG et al., 2010).

2.6 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

2.6.1 Processamento de Compósitos Termoplásticos

A seleção do processo de manufatura para a produção de componentes em compósito deve considerar, principalmente, o tamanho e a geometria da peça, a microestrutura desejada, o tipo de reforço e a matriz, o desempenho e a avaliação mercadológica do material final. Pode-se classificar o processamento de compósitos basicamente de duas maneiras: pelo tipo de matriz a ser utilizada (poliméricas, cerâmicas e metálicas), ou pelo tipo de processo utilizado para a obtenção do compósito, ou seja, processamento via fase líquida, gasosa ou pelo uso de partículas sólidas.

O processamento de compósitos termoplásticos pode ser realizado por meio da impregnação da fibra com a matriz termoplástica na forma de filmes ou pó, de pré-impregnados ou laminados já pré-fabricados. As matrizes termoplásticas apresentam valores mais elevados de viscosidade, em comparação às resinas termorrígidas, o que dificulta a molhabilidade do polímero no reforço e, conseqüentemente, a adesão entre as fibras e a matriz, gerando a formação de vazios e falhas na interface matriz/reforço. Essas dificuldades impostas pelo processamento de compósitos termoplásticos podem resultar em problemas quanto à distribuição/homogeneização da matriz sobre o reforço, que por sua vez, podem gerar tensões térmicas residuais e defeitos na

estrutura cristalina da matriz polimérica (no caso de matrizes semicristalinas) (SALEK, 2005; COSTA, 2006).

Para o processamento de compósitos termoplásticos podem ser utilizadas várias técnicas, tais como: moldagem em autoclave; bobinagem contínua; moldagem a vácuo; tecnologia de pré-impregnados (*semipregs*); processo de injeção e moldagem por compressão a quente. Esta última, utilizada neste trabalho, consiste em uma técnica de fabricação derivada do processo de estampagem de placas metálicas, sendo de fácil moldagem e com custo competitivo. Os compósitos termoplásticos podem ser processados em duas etapas: na primeira, estes são geralmente pré-consolidados em uma placa laminada e, na segunda etapa, conformados com a aplicação de calor e pressão. O processo, na segunda etapa, utiliza uma prensa acoplada a um sistema térmico (PARDINI, NETO, 2006; COSTA, 2006; MALLICK, 1993; MUZZY, COLTON, 1997).

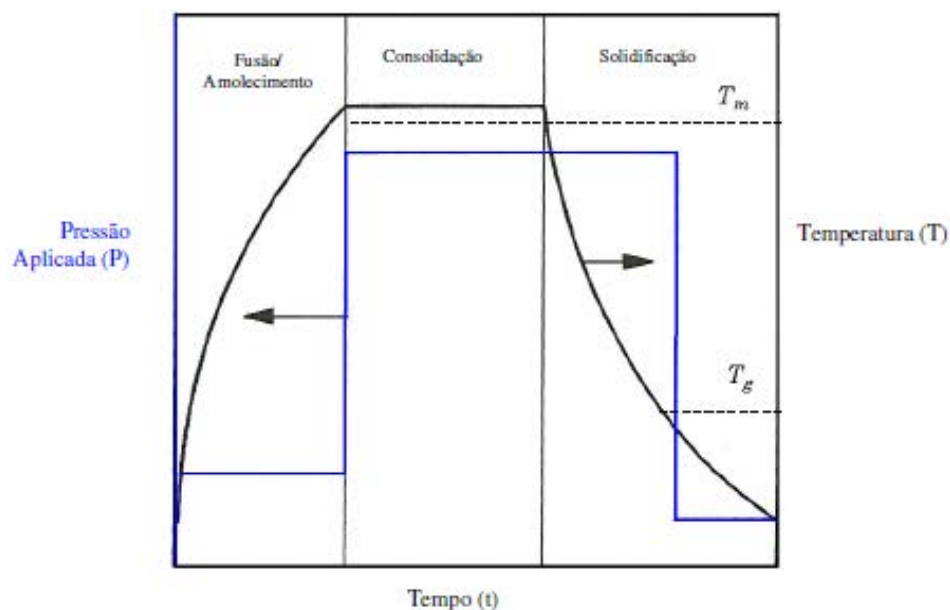
2.6.2 Moldagem por Compressão a Quente

Os compósitos termoplásticos obtidos via moldagem por compressão a quente podem ser processados a partir do empilhamento intercalado de camadas de polímero e reforço, dentro de um molde metálico previamente preparado com desmoldante. Em seguida, realiza-se o fechamento do molde e por meio da aplicação de pressão promovida pela prensa, o material compósito é então consolidado. A espessura do material resultante é previamente calculada, levando-se em consideração o número de camadas empilhadas (PARDINI, NETO, 2006; NOGUEIRA, 2004).

O processamento via moldagem por compressão a quente de compósitos termoplásticos pode ser dividido, basicamente, em três etapas: aquecimento (ou fusão/amolecimento); consolidação e resfriamento (ou solidificação), conforme ilustra a Figura 10, que mostra um perfil de processamento em termos de pressão, tempo e temperatura. Na primeira etapa, a temperatura do sistema é inicialmente elevada até um determinado ponto acima da temperatura de fusão (T_m) ou amolecimento do polímero (T_s). Logo após esse período, na segunda etapa, ocorre a consolidação, onde a temperatura permanece constante por um determinado período, simultaneamente à aplicação da pressão (os valores de pressão e temperatura variam em função das matérias-primas utilizadas) mantida constante por todo o período de tempo, denominado

tempo de residência. Na terceira etapa, durante a solidificação, o sistema é resfriado naturalmente mantendo-se a pressão constante até que se atinja a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero. Após esse período, a pressão é retirada, o molde é aberto e o compósito removido (MUZZY, COLTON, 1997; BOURBAN et al., 2001).

Figura 10 – Diagrama das etapas envolvidas no processamento de compósitos termoplásticos durante a moldagem por compressão a quente



Fonte: (MUZZY, COLTON, 1997)

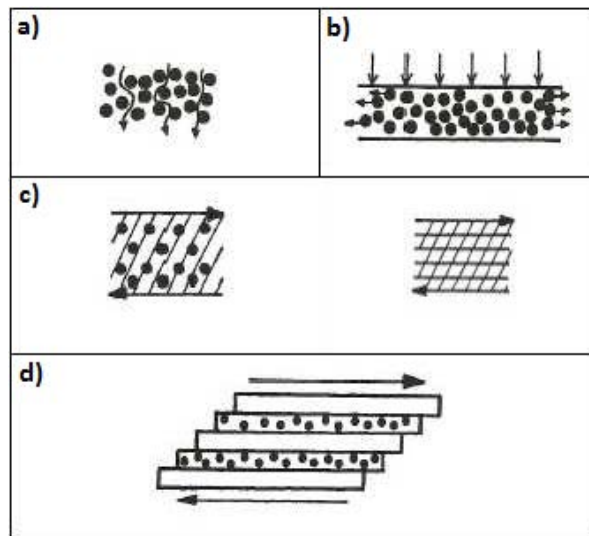
O processo de moldagem por compressão a quente de compósitos termoplásticos é baseado em quatro principais mecanismos, conforme ilustra a Figura 11:

- (a) percolação ou escoamento do polímero fundido através das camadas de fibras;
- (b) fluxo transversal ou em direção às fibras ou a camada de fibras;
- (c) cisalhamento interlaminar, que permite que as fibras em cada camada se movam umas em relação às outras no sentido do eixo e na direção transversal;
- (d) escorregamento interlaminar, que permite que as camadas deslizem umas sobre as outras durante a conformação (MALLICK, 1993; COGSWELL, LEACH, 1988).

Os dois primeiros mecanismos, (a) e (b), são essenciais para uma boa consolidação do compósito, desde que esses ajudem a reduzir os espaços e os vazios existentes entre as camadas e

a criar uma boa adesão interlaminar. Os outros dois mecanismos ajudam nas formas do contorno das fibras sem franzir, rachar ou afinar no local (MALLICK, 1993).

Figura 11 – Representação esquemática dos principais mecanismos que ocorrem durante o processamento de compósitos termoplásticos: (a) percolação da resina ao redor das fibras; (b) fluxo transversal das fibras sob pressão; (c) cisalhamento interlaminar e (d) deslizamento entre as camadas



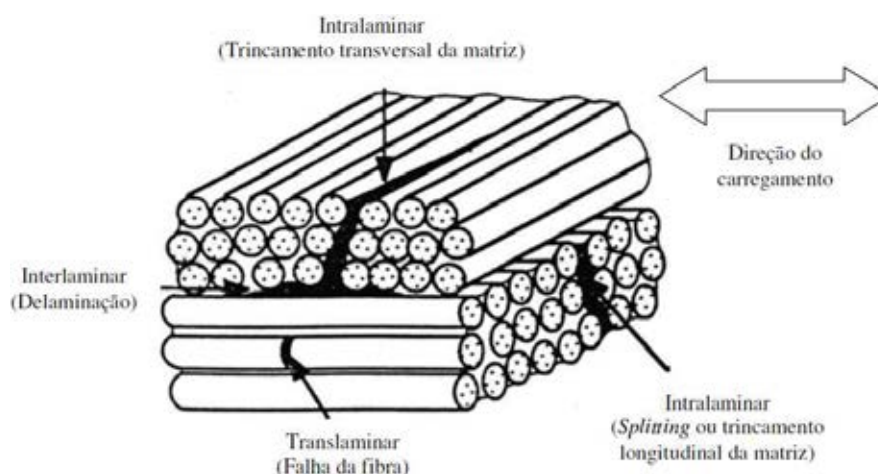
Fonte: (MALLICK, 1993; COGSWELL, LEACH, 1988)

2.6.3 Comportamento Mecânico dos Compósitos

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas apresentam um comportamento anisotrópico, isto é, as suas propriedades mecânicas apresentam variações nos seus planos de simetria. Desta maneira, quando submetidos aos esforços de tração, compressão e/ou cisalhamento, os compósitos podem falhar de diversas maneiras. Estes tipos de falhas encontram-se diretamente relacionados com a orientação das fibras e a direção de aplicação do carregamento e podem ser de três tipos: interlaminar; intralaminar e translaminar, conforme ilustra a Figura 12. Na fratura interlaminar a falha ocorre entre as lâminas que compõem o laminado; já na intralaminar a fratura é localizada internamente na matriz, enquanto na translaminar a fratura é orientada na direção transversal ao plano do compósito (NOGUEIRA, 2004; SMITH, 1993; FRANCO, 2003).

Para a avaliação de algumas propriedades mecânicas fundamentais para o desenvolvimento de novos materiais, são recomendados ensaios de compressão axial (orientação paralela ao eixo da fibra) para observar as propriedades dominadas pela matriz e de resistência ao cisalhamento interlaminar para avaliar a interação fibra-matriz (ASM Handbook, 2002).

Figura 12 – Modos de falha dos materiais compósitos: intralaminar; interlaminar e translaminar



Fonte: (SMITH, 1993; FRANCO, 2003).

2.6.3.1 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS)

Devido às características anisotrópicas dos compósitos poliméricos avançados, tornou-se evidente ao longo dos anos que a fratura interlaminar seria potencialmente um dos principais processos de falha que limitaria a vida útil do componente, principalmente, devido à ausência de reforço fora do plano. O ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar em três pontos (*short beam*), é um dos ensaios mais utilizados como ferramenta de avaliação dos compósitos por proporcionar rapidez, economia de matéria-prima, facilidade de obtenção do corpo de prova, e assim, proporcionando uma avaliação da adesão entre a fibra e a matriz ocorrida durante o processamento. Neste caso, para o resultado ser significativo, o modo de falha deve ser cisalhante, ou ainda, deve resultar em uma deformação plástica com evidências de falha por delaminação, conforme ilustra a Figura 13 (COSTA, 2002; ANCELOTTI, 2006).

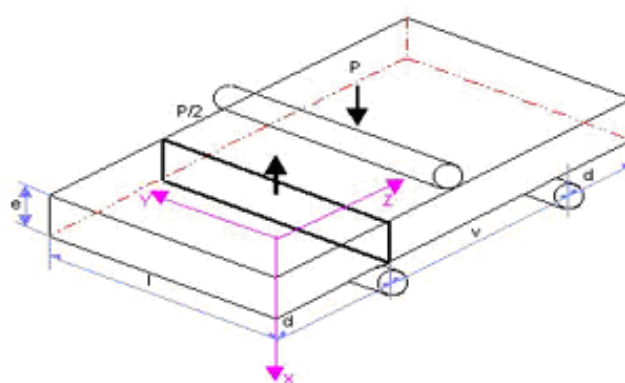
Figura 13 – Modos de falhas possíveis em amostras ensaiadas pelo método de cisalhamento interlaminar em três pontos (*short beam*)



Fonte: (NOHARA, 1988).

Este ensaio consiste em apoiar o corpo de prova sobre 2 roletes de 3 mm de diâmetro cada e separados por uma distância v (com razão de espessura do compósito/vão de 1:4) e submetê-lo a uma força P por um cilindro superior de 6 mm de diâmetro, como apresentado na Figura 14 (ASTM D 2344/D2344M – 00, 2000).

Figura 14 - Geometria de fixação e desenho esquemático do corpo de prova para ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar em três pontos (*short beam*), e - espessura; l – largura; v – vão; P - força



Fonte: (ASTM D 2344/D2344M – 00, 2000).

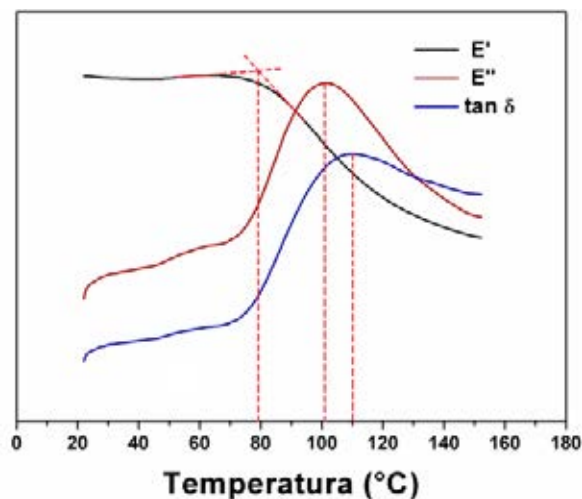
2.6.3.2 Análise Dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica é uma técnica utilizada para medir propriedades termomecânicas (módulos elástico e viscoso), e também identificar a transição vítrea e as várias modificações do sistema que afetam essa transição (MOTHÉ, 2002; MAZUR, 2010).

A transição vítrea ocorre normalmente em polímeros amorfos (vítreos) e semicristalinos e acontece quando as cadeias moleculares de um polímero adquirem energia suficiente (geralmente de fonte térmica) para superar as barreiras de energia necessárias à movimentação coordenada das cadeias poliméricas. Sob estas condições, o material passa do estado vítreo, caracterizado pela mobilidade limitada, para o estado de mobilidade, atingindo o equilíbrio termodinâmico. As consequências desta maior mobilidade são: a diminuição do módulo de armazenamento (E' , componente elástica) e o aumento no módulo de perda (E'' , componente viscosa). A relação entre esses dois módulos denomina-se tangente de perda ($\tan \delta$), o qual é calculado segundo a Equação 6. Por meio da variação dessas três grandezas em função da variação da temperatura é possível se obter a T_g do material. A Figura 15 exemplifica como se obtém a temperatura de transição vítrea pela análise de DMA, por meio das diferentes curvas obtidas no ensaio.

$$\frac{E''}{E'} = \frac{E' \cdot \sin \delta}{E' \cdot \cos \delta} = \tan \delta \quad (6)$$

Figura 15 – Modo de como se obter a T_g por meio do E' , E'' e $\tan \delta$

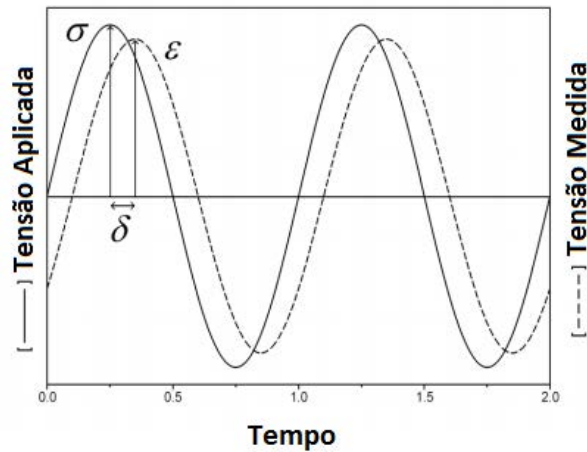


Fonte: Próprio Autor

Para um material perfeitamente elástico ou Hookiano, a deformação é proporcional à tensão aplicada, tendo um ângulo de atraso (δ) igual a zero. Para um material viscoso ideal (Newtoniano), a deformação e a tensão aplicada apresentam uma relação igual a viscosidade, tendo um ângulo de atraso (δ) de 90°. Enquanto que para um material viscoelástico, a deformação

e a tensão aplicada descrevem um comportamento intermediário, tendo um ângulo de atraso (δ) entre 0° e 90° , como pode ser visto na Figura 16.

Figura 16 – Exemplo do $\tan \delta$ de um material viscoelástico



As temperaturas de fusão e transição vítrea medidas através desta técnica são importantes, pois elas definem as condições de trabalho dos polímeros, pois as propriedades mecânicas dos polímeros sofrem modificações acentuadas a partir desses pontos (MAZUR, 2010; CALLISTER, 2008; BROCKS, 2011). De forma geral, nos compósitos de matrizes poliméricas, quanto maior for a adesão entre fibra e matriz, maior será a transição vítrea do polímero (REZAEI, YUNUS, IBRAHIM, 2009).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Fibra de carbono

As fibras de carbono utilizadas neste trabalho foram adquiridas da empresa norte-americana HEXCEL na forma de tecido *plain weave*, contendo 3000 monofilamentos por cabo (código: F3G282(0)-60''-GR), com massa específica igual a $1,77 \text{ g/cm}^3$ e com recobrimento de *sizing*. Uma imagem do tecido é apresentada na Figura 17.

Figura 17 - Tecido de fibra de carbono utilizado no presente trabalho



Fonte: Próprio Autor

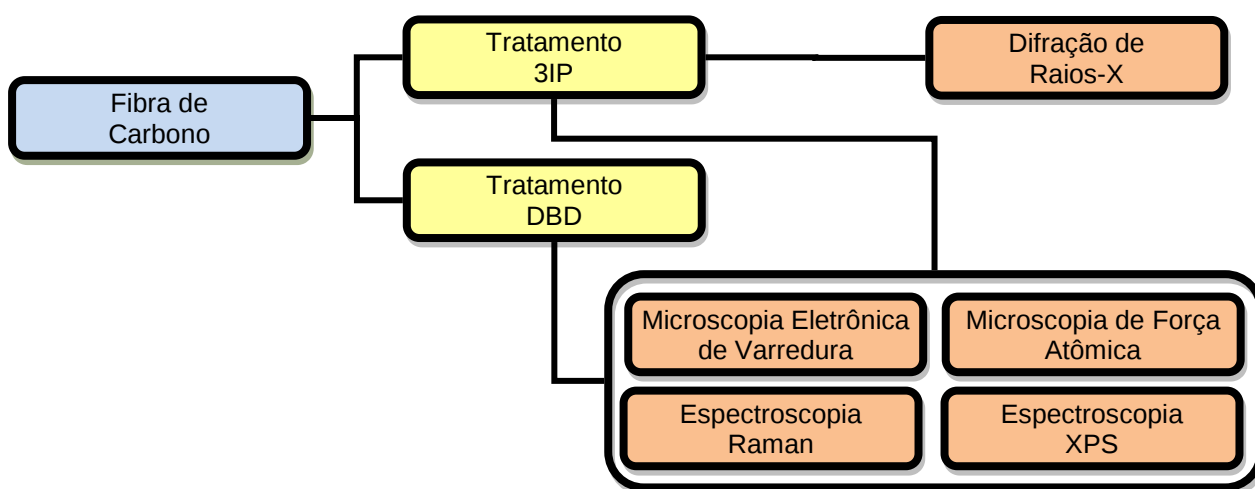
3.1.2 Poli(sulfeto de p-fenileno) (PPS)

A matriz de PPS foi utilizada na forma de filme com 0,12 mm de espessura. Este filme foi adquirido da Curbell Plastics, Largo-FL, Estados Unidos da América. Este material possui massa específica de $1,35 \text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão de, aproximadamente, 285°C . Como já mencionado na seção 2.2, o PPS foi utilizado para a produção dos compósitos, devido à uma possível maior interação química com a superfície da FC.

3.2 METODOLOGIA DE TRABALHO

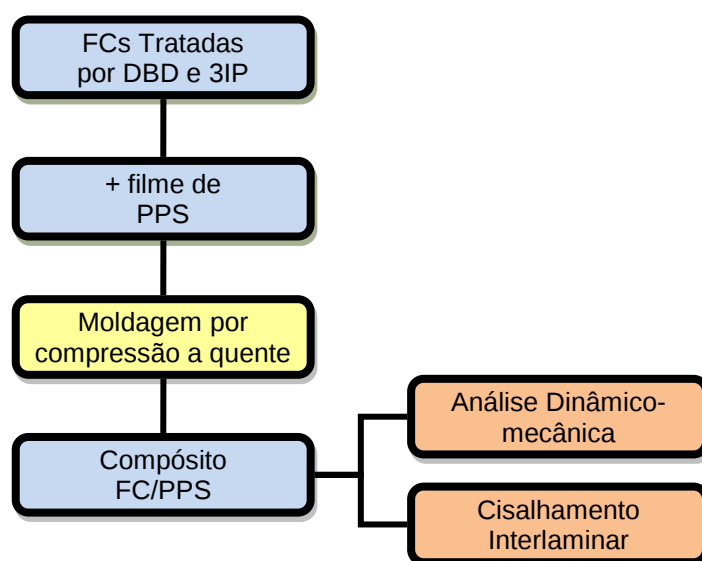
As etapas realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho são apresentadas nos fluxogramas das Figuras 18 e 19.

Figura 18 – Fluxograma dos tratamentos a plasma e caracterização das FCs



Fonte: Próprio Autor

Figura 19 – Fluxograma de produção e caracterização dos compósitos FC/PPS



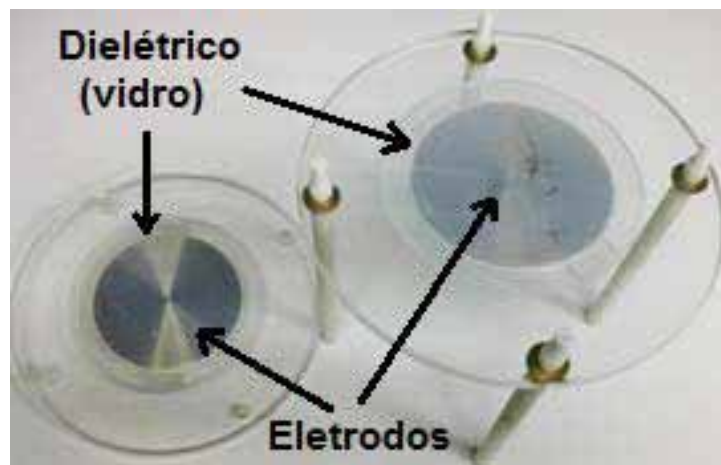
Fonte: Próprio Autor

3.3 PROCESSOS A PLASMA

3.3.1 Descarga Com Barreira Dielétrica (DBD)

Para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, foi utilizado um reator já existente no Laboratório de Plasmas e Aplicações da FEG-UNESP para o tratamento das fibras de carbono a plasma em pressão atmosférica, como mostra a Figura 20. Esse reator possui um eletrodo de aço inox de 11,5 cm de diâmetro e é aberto, logo, possibilita apenas o uso de ar atmosférico no tratamento. O eletrodo ligado à alta tensão é o inferior e possui como dielétrico uma lâmina de vidro de 2 mm de espessura, a distância entre os dois dielétricos (*gap*) foi definida em 4 mm.

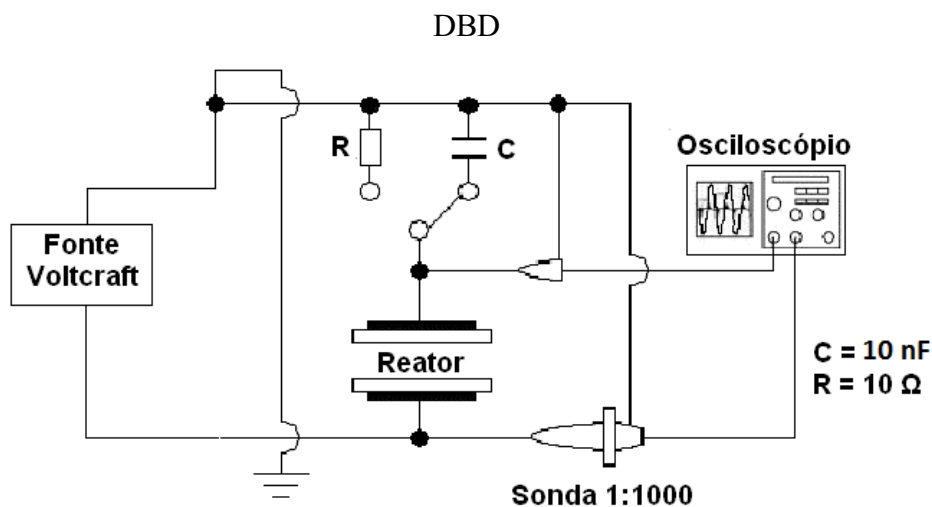
Figura 20 - Vista do reator DBD utilizado no trabalho



Fonte: Próprio Autor

A tensão aplicada no reator é fornecida por uma fonte Voltcraft modelo PS 3620. A frequência predeterminada para o tratamento foi de 18 kHz. Os parâmetros do trabalho foram: 30 kV pico-a-pico aproximadamente, para os tempos de 30, 60, 120 e 180 s, sem fluxo de ar. Não foram investigados tratamentos mais longos do que 180 s devido ao aquecimento exagerado do reator gerado durante o tratamento. A Figura 21 mostra o diagrama esquemático da montagem experimental utilizada no estudo do processo DBD.

Figura 21 - Diagrama esquemático da montagem experimental utilizada no estudo do processo



Fonte: Próprio Autor

3.3.1.1 Medidas Elétricas das Descargas

A tensão aplicada é medida usando uma sonda de alta tensão 1:1000 (Tektronix P6015, 100 M Ω , 3,0 pF) e um osciloscópio digital de quatro canais (Tektronix TDS 2024 B, 200 MHz), que registra os dados de tensão, carga e corrente, conforme apresentado na Figura 22.

Figura 22 - Vista do osciloscópio acoplado ao reator DBD

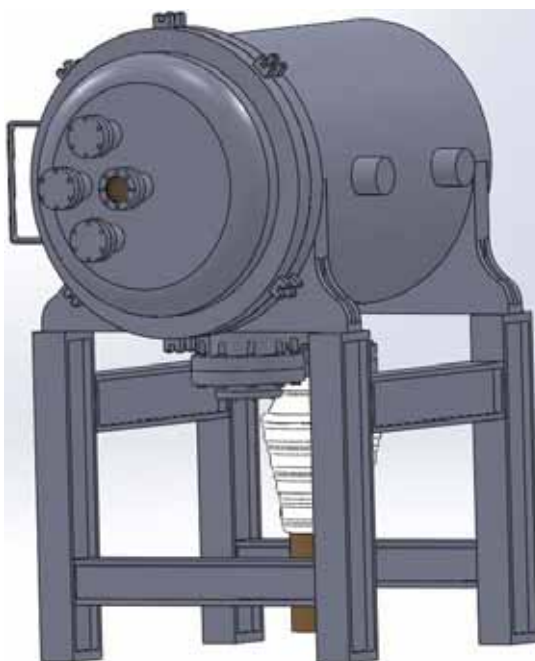


Fonte: Próprio Autor

3.3.2 Implantação Iônica por Imersão em Plasma

O tratamento 3IP foi realizado no Laboratório Associado de Plasma no INPE de São José dos Campos. Um novo sistema 3IP, com uma câmara de 600 L, foi construído para o tratamento de peças grandes e/ou várias peças simultaneamente. A Figura 23 mostra o desenho esquemático da câmara do sistema 3IP.

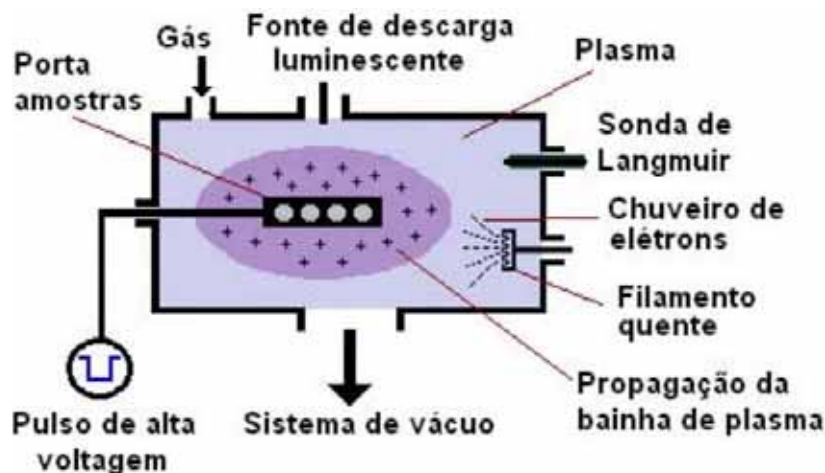
Figura 23 – Desenho esquemático da câmara 3IP utilizada para o tratamento das fibras de carbono



Fonte: Próprio Autor

O sistema 3IP consiste, basicamente, de uma câmara de vácuo de 600 L, com porta-amostras, fonte de plasma e um modulador de pulsos de alta tensão. No processo 3IP, as amostras são presas em um suporte, que fica fixo dentro da câmara e, assim, imerso no plasma. É feito vácuo na câmara até se atingir uma pressão de base de 10^{-4} Pa, utilizando bombas de vácuo mecânica e difusora. O gás do qual se deseja fazer o plasma é inserido na câmara até atingir a pressão de trabalho desejada (10^{-1} Pa). O filamento quente é ligado, a tensão da fonte de descarga luminescente é aplicada e o plasma é formado. Um diagrama esquemático do sistema 3IP está apresentado na Figura 24.

Figura 24 – Diagrama esquemático do sistema 3IP



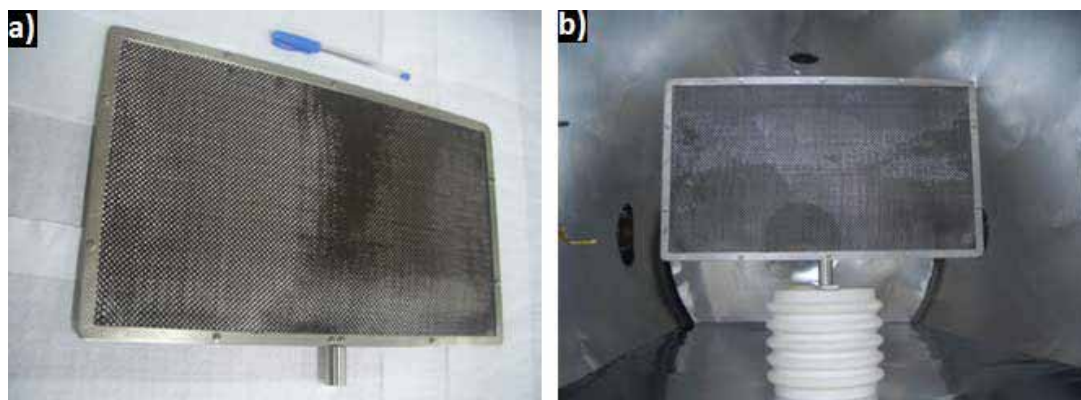
Fonte: Próprio Autor

O filamento quente é utilizado para aumentar o número de elétrons no gás antes da formação do plasma. Quando é aplicada a tensão entre a haste (que fica isolada) e a câmara, a descarga luminescente é facilitada pelo excesso de elétrons presente no gás. Isso facilita a ‘ignição’ do plasma. Quando o plasma se forma, os elétrons livres são absorvidos pelo metal da câmara e fluem para o terra, empobrecendo o plasma em termos de carga negativa e causando um aumento no potencial do plasma e no potencial flutuante. O chuveiro de elétrons vindo do filamento realimenta o plasma com elétrons e faz o potencial baixar. A diminuição do potencial é necessária, porque um alto potencial flutuante aumenta a taxa de *sputtering* dos materiais inseridos no plasma.

A aplicação de pulsos negativos na amostra acelera os elétrons do plasma para longe do porta-amostras, enquanto acelera os íons positivos do plasma em direção às amostras, criando uma bainha de plasma ao redor do porta-amostras e implantando os íons na amostra.

Devido ao *sputtering* das fibras de carbono, as paredes internas da câmara foram revestidas com folhas de alumínio, com espessura de 0,3 mm para evitar a contaminação por carbono em tratamentos futuros utilizando amostras diferentes. A Figura 25(a) apresenta o porta-amostras com a fibra de carbono acoplada e a Figura 25(b) o mesmo no interior da câmara 3IP.

Figura 25 – Porta-amstras com a fibra de carbono (a) fora e (b) dentro da câmara 3IP



Fonte: Próprio Autor.

As dimensões do porta-amostra de aço inox são 40 cm x 23 cm, sendo que as bordas possuem 1 cm. Ou seja, a área da fibra de carbono tratada é de 38 cm x 21 cm. O objetivo de tratar as fibras em grandes áreas é o de minimizar a quantidade de tratamentos necessários para a obtenção de um compósito, já que para a produção de um único laminado são necessárias 15 camadas do tecido em questão.

Durante o desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados dois gases para o tratamento 3IP, sendo estes nitrogênio e ar atmosférico. Os tratamentos foram realizados durante 5, 10, 15, 20 e 30 min. Os parâmetros do pulso negativo foram: frequência de 500 Hz, tensão variando entre 3 a 3,5 kV, corrente de aproximadamente 0,5 A e comprimento de pulso de 30 μ s.

3.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL E QUÍMICA DA FIBRA DE CARBONO

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

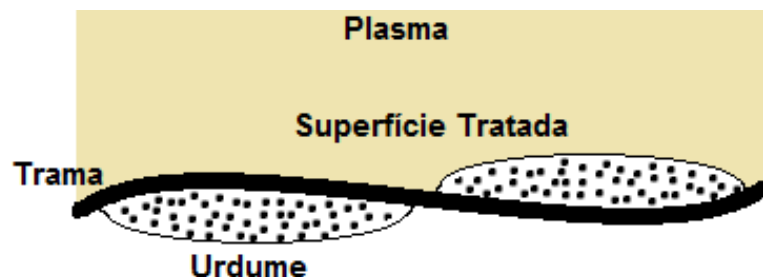
As análises de microscopia eletrônica de varredura deste trabalho foram feitas com o microscópio da marca JEOL, modelo JSM 5310, localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em São José dos Campos - SP. Não houve preparação prévia das amostras para tal análise.

3.4.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A rugosidade das amostras foi analisada por meio de imagens de AFM usando um microscópio de força atômica Nanoscope V Multimode, disponível no Laboratório de Sensores e Materiais – LAS, INPE, de São José dos Campos.

Cabos do tecido tratado e não tratado foram fixados numa fita adesiva com muito cuidado, para que durante a análise os 3000 monofilamentos do cabo de FC não se movessem com o contato da ponteira. Para cada amostra foram realizadas cinco medições de rugosidades, sendo que estas medidas só foram consideradas se não apresentassem ruídos e/ou falhas durante a medição. O tempo necessário para medir a rugosidade de apenas uma área foi de aproximadamente 30 min. Garantiu-se durante a análise que a rugosidade estava sendo medida nas superfícies tratadas, lembrando que como os cabos de fibra são trançados, após a retirada de um cabo do tecido tratado, existem áreas tratadas e não tratadas presentes no cabo, como mostra o esquema da Figura 26.

Figura 26 – Esquema do cabo de fibra de carbono onde se observa a superfície tratada



Fonte: Próprio Autor.

A análise foi realizada em ar e com o microscópio operando no modo de contato intermitente (*tapping mode*), com a ponta de silício de 50 N/m vibrando na frequência de 0,501 Hz. As áreas escaneadas foram de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ (sobre a superfície de um monofilamento) e a topografia foi caracterizada através da rugosidade média quadrática (R_q), calculada automaticamente por um software fornecido com o equipamento.

3.4.3 Espectroscopia Raman

Os espectros de espalhamento Raman, deste trabalho, foram obtidos usando um equipamento MicroRaman Sistema 2000 da Renishaw, com laser de Ar^+ ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) como fonte de excitação. A profundidade de penetração da radiação é estimada em aproximadamente $5,0 \mu\text{m}$. Este sistema está localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) no INPE de São José dos Campos. Assim, como para a análise de AFM, foi utilizado um cabo de FC tratada para a análise. Em cada cabo da FC foram realizadas cinco medidas em áreas distintas da amostra, com isso, pode-se calcular as médias das posições e larguras dos picos e também, as áreas sob as curvas.

3.4.4 Difração de Raios X de Alta Resolução (DRX)

Amostras de FC não tratadas e tratadas por 3IP foram analisadas por difração de raios X de alta resolução, com o intuito de avaliar a modificação da estrutura da fibra após o processo 3IP. O aparelho utilizado foi o X'Pert³ Powder da PANalytical, localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) no INPE de São José dos Campos. A fonte de radiação foi de cobre com linha em $\text{Cu K}\alpha$ $1,54 \text{ \AA}$ em $40 \text{ kV}/45^\circ$. O modo utilizado foi o Bragg-Brentano (2θ) estático. O modo *spinner* foi testado, porém os espectros obtidos foram os mesmos do outro modo.

3.4.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A caracterização química da superfície das FCs tratadas por DBD foi realizada por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X utilizando o espectrômetro Kratos modelo XSAM 800, usando radiação $\text{Mg K}\alpha$ e modo analisador de transmissão fixo (80 e 40 eV). Os espectros foram referenciados a partir da linha C1s (energia de ligação, $\text{BE} = 285,0 \text{ eV}$) do hidrocarboneto. A aquisição e quantificação de dados e o *peak fitting* foram realizadas com o software do dispositivo Vision 2 Kratos. A análise XPS foi realizada no Research Laboratory of Materials and Environmental Chemistry, Chemical Research Centre of the Hungarian Academy of Sciences, em Budapeste, Hungria.

A caracterização das amostras tratadas por 3IP foi realizada utilizando um espectrômetro Kratos modelo AXIS ULTRA DLD, usando radiação Al K α (mono) e modo analisador de transmissão fixo (80 e 40 eV). Os espectros foram referenciados a partir da linha C1s (energia de ligação, BE = 285,0 eV) e O1s (energia de ligação, BE = 530,0 eV). A aquisição e quantificação de dados foram realizadas com o software do dispositivo, enquanto que o *peak fitting* foi realizado com o software XPSPEAK 4.1. Tal análise foi realizada no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) no INPE de São José dos Campos.

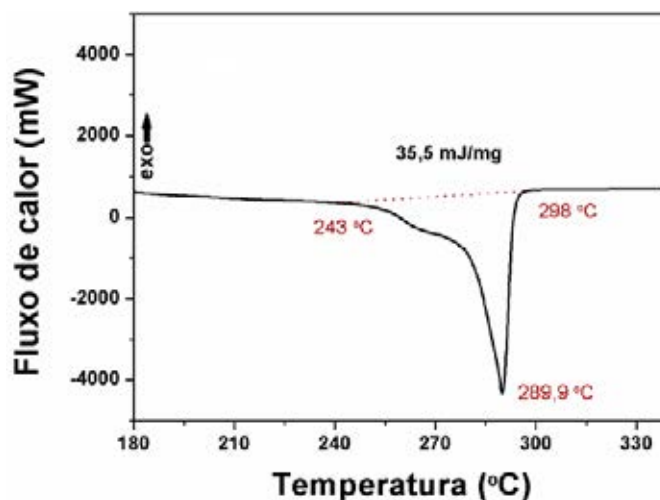
3.5 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE FIBRA DE CARBONO/PPS

Foram realizadas análises térmicas (DSC e TGA) com o intuito de caracterizar a matriz polimérica de PPS e assim determinar o ciclo de processamento do compósito.

3.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Tal análise foi conduzida com o objetivo de se avaliar a faixa de temperatura de fusão da matriz polimérica. A análise foi realizada em duplicata, com a faixa de temperatura variando de 30 - 340 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A Figura 27 apresenta a curva obtida.

Figura 27 – Curva obtida por meio da análise DSC da matriz de PPS



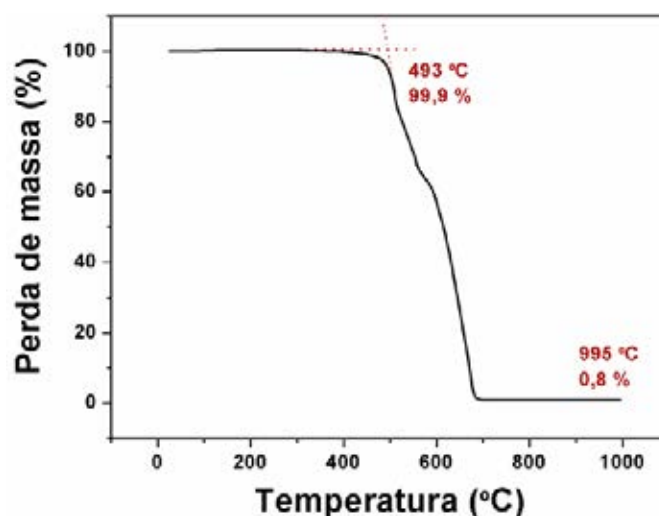
Fonte: Próprio Autor

Analisando a curva da Figura 27 nota-se que a matriz inicia sua fusão em 243 °C e termina em 298 °C. Isso indica que a temperatura de processamento deverá ser obrigatoriamente, maior do que 298 °C, pois apenas dessa forma há a garantia que toda a matriz esteja fundida.

3.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para garantir que a matriz polimérica não ultrapasse sua temperatura de degradação durante o processamento dos compósitos, a análise termogravimétrica foi realizada. A faixa de temperaturas variou de 25 - 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 8 °C/min, em atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL/min. O resultado obtido por tal análise está presente na Figura 28.

Figura 28 – Curva obtida por meio da análise TGA da matriz de PPS



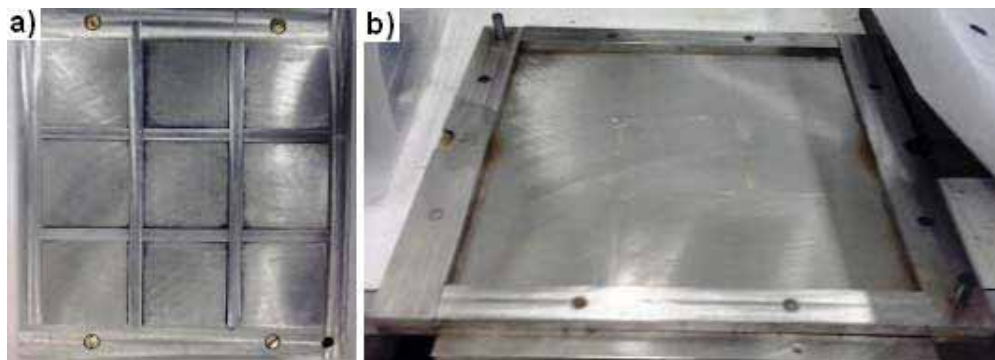
Fonte: Próprio Autor

Observa-se um início de perda de massa em 493 °C, ou seja, a partir deste ponto a matriz de PPS inicia sua degradação. Desta forma, o processamento do compósito de FC/PPS deve se encontrar dentro da faixa de temperatura de 298 °C – 493 °C.

3.5.3 Prensagem a Quente

Compósitos de poli(sulfeto de p-fenileno) (PPS) reforçados com fibras de carbono (FC/PPS) foram produzidos por moldagem por compressão a quente. Para isto, foi utilizado um molde fabricado pela empresa Aumek de São José dos Campos-SP. Esse molde foi fabricado com aço inox austenítico, para produzir nove compósitos de 70 mm x 70 mm x 3 mm. Duas vistas do molde são apresentadas na Figura 29.

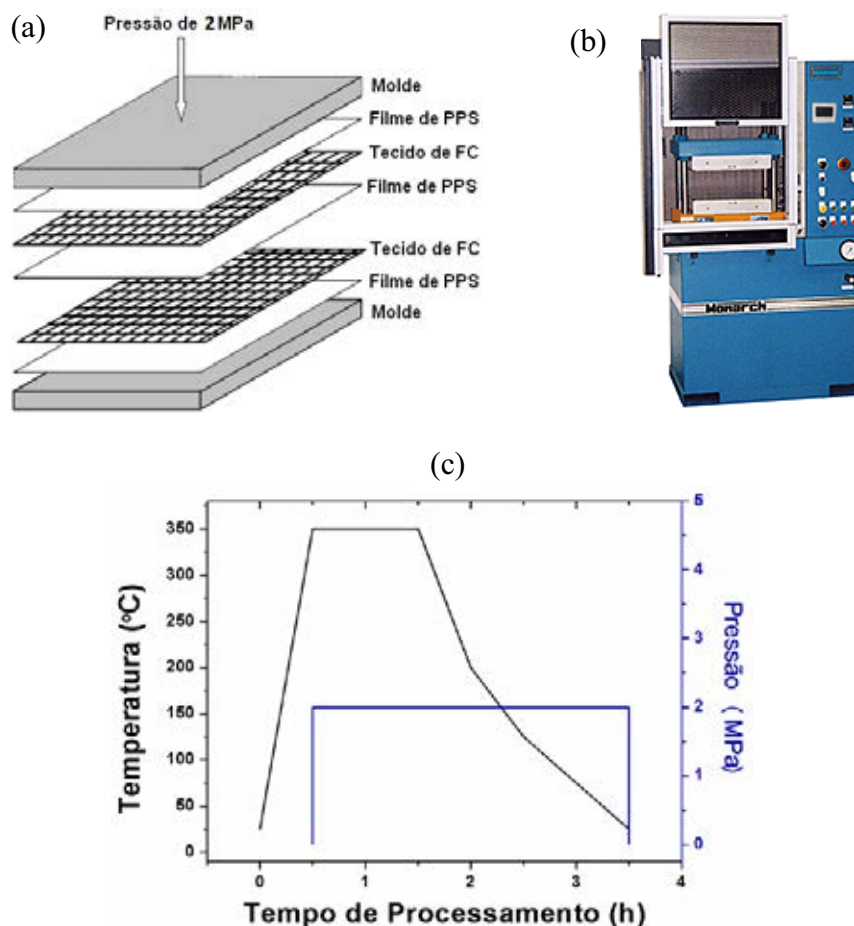
Figura 29 – Molde utilizado na fabricação dos compósitos FC/PPS (a) parte inferior do molde e (b) parte superior do molde



Fonte: Próprio Autor

Fibras tratadas e não-tratadas (7,0 cm x 7,0 cm) foram empilhadas em 15 camadas com filmes de PPS (0,12 mm de espessura) intercalados entre elas, atingindo uma relação nominal em volume FC/PPS de 60/40. Um desenho esquemático em corte do empilhamento das fibras e dos filmes de PPS está ilustrado na Figura 30(a). Os laminados de FC/PPS foram colocados em uma prensa Carver, modelo CMG100H-15-X (Figura 30(b)), e aquecidos a 340 °C, sob pressão de 2 MPa, a curva do processamento é apresentada na Figura 30(c). O material permaneceu nessa condição durante uma hora. Em seguida, o aquecimento foi desligado e o material foi naturalmente resfriado até a temperatura ambiente. Este procedimento produziu compósitos laminados com espessura de aproximadamente 3 mm.

Figura 30 - (a) Desenho esquemático do empilhamento das fibras e dos filmes de PPS, (b) Prensa Carver modelo CMG100H-15-X, utilizada na produção dos compósito e (c) Curva de processamento utilizada no processamento dos compósitos FC/PPS



Fonte: Próprio Autor

3.5.4 Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS)

Os ensaios de resistência ao cisalhamento interlaminar foram realizados para avaliar o efeito dos tratamentos a plasma na adesão entre a FC e o PPS. Os testes foram realizados de acordo com a norma ASTM D 2344/D 2344M – 00, 2000. Dez amostras de dimensões 2,5 mm x 5,0 mm x 15,0 mm foram cortadas e testadas em uma máquina de ensaio universal Shimadzu, modelo Autograph AG-X, localizada na FEG-UNESP. O pico de força foi gravado e a resistência ao cisalhamento dos compósitos foi calculada de acordo com a Equação 7:

$$P = 0,75 \times \frac{F}{w \times t} \quad (7)$$

onde, P é a resistência ao cisalhamento (MPa), F é a carga máxima observada durante o ensaio (N), w é a largura do corpo de prova (mm) e t é a espessura do corpo de prova (mm).

3.5.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante. Esta resposta pode ser em função da variação da frequência da oscilação, da temperatura ou de ambas.

Amostras de compósitos de FC/PPS (50 mm x 10 mm x 3 mm), produzidas por meio da prensagem a quente, foram solicitadas pelo modo de *dual cantilever*, em um equipamento DMA modelo 6100 da marca SII-Nanotechnology Inc. A taxa de aquecimento foi 3 °C/min, a frequência da oscilação empregada foi 1 Hz e a faixa de temperaturas analisada foi de 35°C a 150°C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, primeiramente, são apresentados os resultados obtidos a partir da caracterização elétrica do reator DBD. A seguir, são apresentados os resultados das análises das FCs tratadas por DBD, obtidos por MEV, AFM, Raman e XPS. Logo após, são apresentados os resultados das caracterizações dos compósitos (DMA e ILSS) produzidos a partir de FC tratadas por DBD.

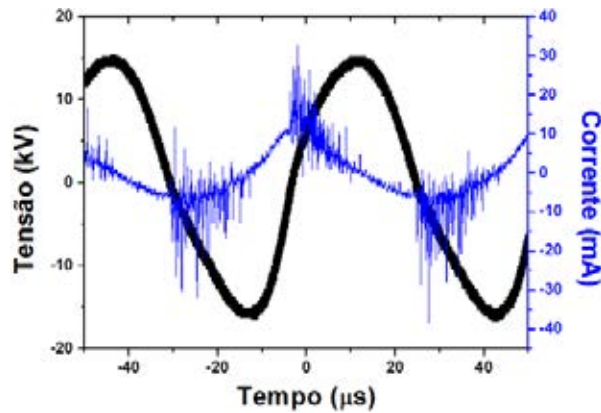
Adicionalmente, são apresentados os resultados das análises por MEV, AFM, Raman, DRX e XPS das FCs tratadas por 3IP. Por último, são mostrados os resultados das caracterizações por DMA e ILSS dos compósitos produzidos com fibras tratada a partir do método por 3IP.

4.1 DESCARGA DE BARREIRA DIELÉTRICA (DBD)

4.1.1 Caracterização Elétrica do Reator DBD

Como já mencionado anteriormente, a corrente de uma DBD pode ser obtida experimentalmente medindo-se a tensão sobre uma resistência ôhmica ligada em série ao reator. As curvas de tensão e corrente do DBD em alta frequência (18 kHz) são apresentadas na Figura 31. Nota-se que a corrente (curva azul), durante a descarga, consiste de uma série de pulsos de amplitude variável. Esses pulsos são característicos do DBD, e cada um deles corresponde a um grupo de microdescargas, que ocorrem simultaneamente entre os eletrodos. Outro fator a se destacar é a inclinação da curva da corrente, que é provocada pela corrente de deslocamento do sistema (SANTOS, 2010).

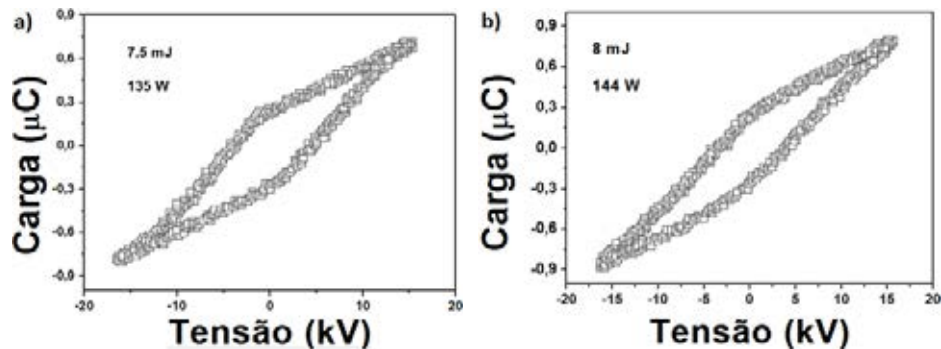
Figura 31 - Forma de onda típica da tensão e da corrente medida em um reator DBD



Fonte: Próprio Autor

A carga transportada na descarga foi obtida medindo-se a tensão sobre um capacitor de 10 nF e usando a Equação 2. A integração da área da figura de Lissajous ($Q \times V$), obtida construindo o gráfico da carga Q transportada entre os eletrodos em função da tensão alternada V aplicada, é um método utilizado para calcular a potência da descarga. A área interna da figura de Lissajous Q - V corresponde à energia elétrica E_{el} consumida no plasma em um ciclo da tensão. Assim, conhecendo-se a energia consumida e multiplicando-a pela frequência da tensão alternada (18 kHz), se obtém a potência do tratamento. A Figura 32(a) mostra o gráfico da figura de Lissajous de uma descarga sem amostra, enquanto que a Figura 32(b) mostra o gráfico da figura de Lissajous quando há a presença da fibra no interior do reator.

Figura 32 - Figura de Lissajous $Q \times V$ da DBD (a) sem amostra e (b) com uma amostra



Fonte: Próprio Autor

Para uma mesma tensão aplicada (30 kV) é observado que a potência de descarga para o reator contendo a FC é maior (144 W), do que aquela para o reator sem amostra (135 W). Isto pode ter ocorrido devido, provavelmente, à espessura da FC, que quando inserida no reator, diminui a distância entre os eletrodos (*gap*). Além disso, a FC é condutora, o que facilita a passagem da carga pelo reator.

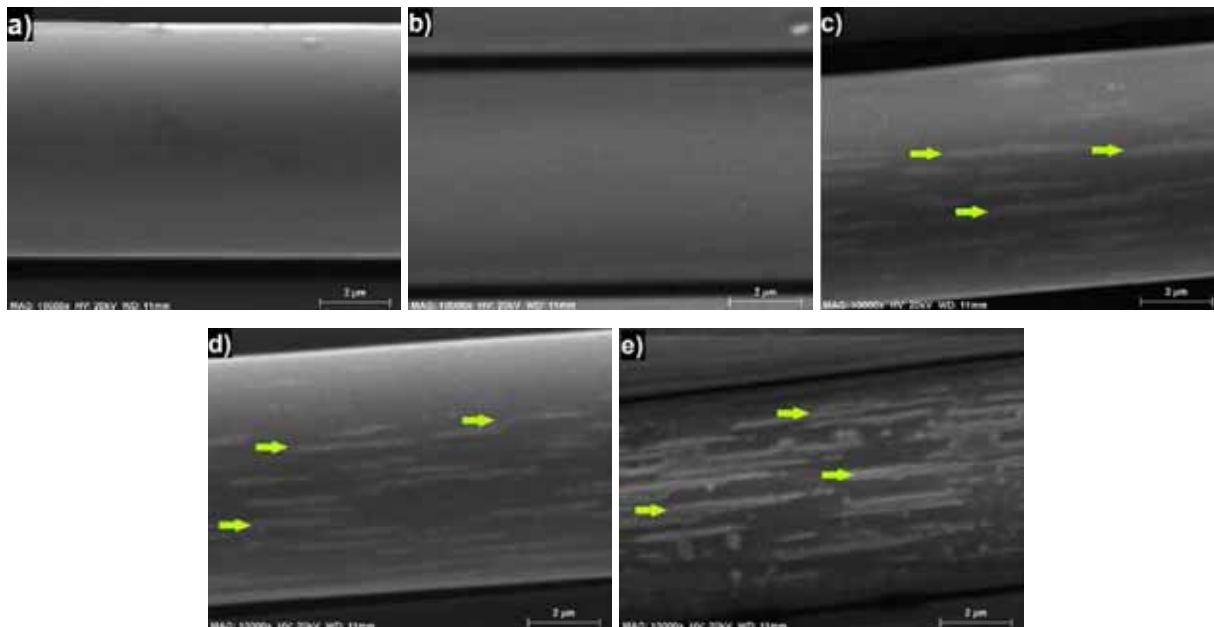
4.1.2 Caracterizações Morfológica, Estrutural e Química da Fibra de Carbono

4.1.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 33 mostra as micrografias das amostras de fibra de carbono não-tratada (a) e tratadas por DBD (b-e) em diferentes tempos de tratamento (30, 60, 120 e 180 s). Observa-se na Figura 33(a) a presença de uma superfície bastante lisa devido ao recobrimento polimérico empregado na fibra (*sizing*). Após o tratamento DBD, observa-se uma mudança gradativa da superfície da fibra de carbono. Percebe-se um aumento de sua rugosidade com o tempo de tratamento (setas amarelas). Essa modificação pode ser atribuída à remoção gradativa do *sizing*, evidenciando assim a superfície da FC, a qual é bastante rugosa.

Estas características foram relatadas na literatura, onde os autores fizeram uso do tratamento DBD em alta frequência para modificar superficialmente fibras de carbono (XIE et al., 2011) e PBO (Poli(p-fenileno-2,6-benzisoxazol)) (LIU et al., 2013). Estas alterações na morfologia superficial da FC após o tratamento DBD levam a um aumento da rugosidade, que será confirmado pela análise AFM.

Figura 33 - Micrografias da fibra não-tratada (a) e tratadas por DBD (b-e) nos diferentes tempos de tratamento (30, 60, 120 e 180 s), ampliação: 10000x



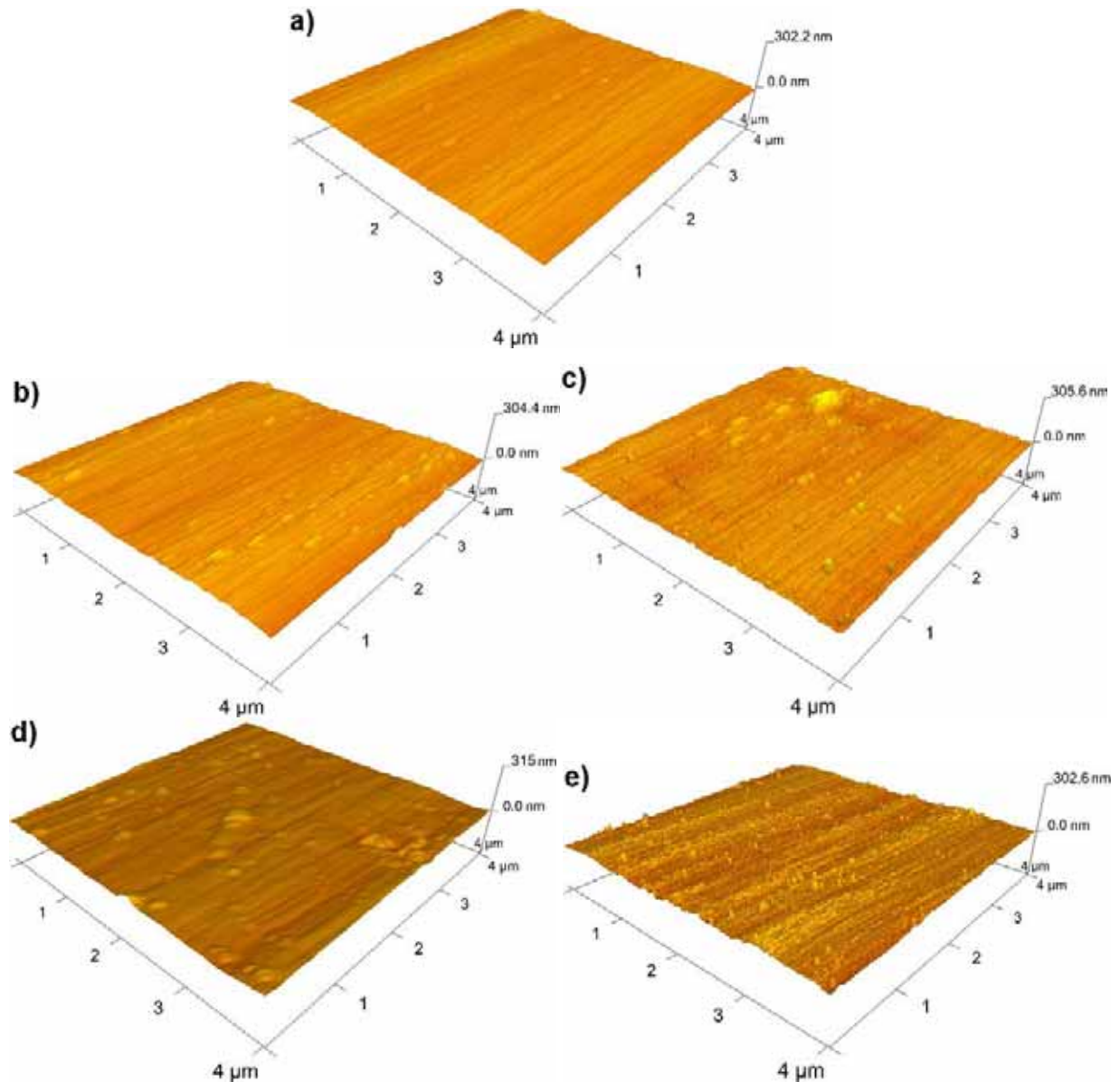
Fonte: Próprio Autor.

4.1.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A rugosidade das fibras de carbono (um monofilamento) tratadas com DBD foi analisada por imagens de AFM, obtidas no INPE de São José dos Campos. A Figura 34 apresenta as imagens 3D geradas pelo software do sistema.

A Figura 35 mostra o perfil de rugosidade das fibras de carbono não tratada e tratadas em diferentes tempos. Analisando-se o gráfico (Figura 35) e as imagens AFM (Figura 34) pode-se observar que ocorrem alterações da rugosidade em função do tempo de tratamento DBD. No início, há um aumento dos valores de rugosidade até atingir um máximo (~ 20 nm) para os tempos de tratamento de 60-120 s. Após esse tempo, ocorre uma diminuição da rugosidade superficial da FC. O decaimento dos valores da rugosidade com o aumento do tempo de tratamento pode ser explicado pelo ataque preferencial do plasma às cristas formadas, previamente, em menores tempos de tratamento, como apresentado na Figura 36 (I-III).

Figura 34 – Imagens obtidas por AFM da superfície das FC não-tratada (a) e tratadas (b-e) nos diferentes tempos de tratamento (30, 60, 120 e 180 s)

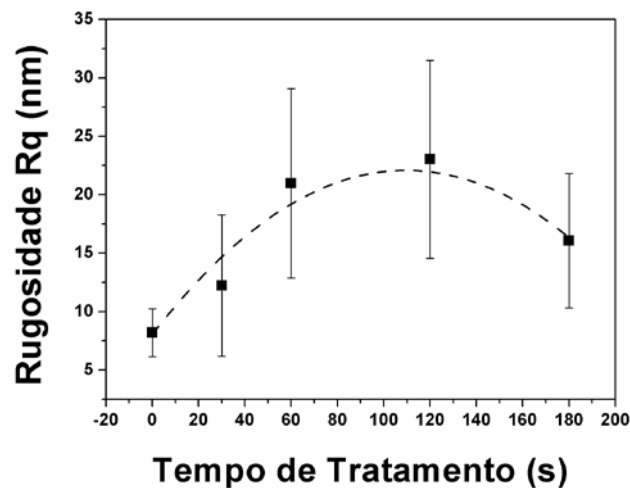


Fonte: Próprio Autor.

Uma vez que, a rugosidade da superfície não cresce linearmente com o tempo de tratamento, é necessário otimizar esse parâmetro a fim de se obter uma rugosidade máxima, de modo que a melhor adesão entre a fibra/matriz possa ser obtida. É importante salientar que todas as amostras tratadas exibiram uma rugosidade maior que a da amostra não tratada (~7 nm). A variação da rugosidade é devido ao ataque do plasma (*etching*) durante o tratamento DBD,

observado também por (SANTOS et al., 2013), que tratou a fibra de carbono por DBD em baixa frequência (60 Hz). Este comportamento foi, também, verificado em outros estudos (SILVA et al. 2011), no qual os autores trataram a FC por 3IP.

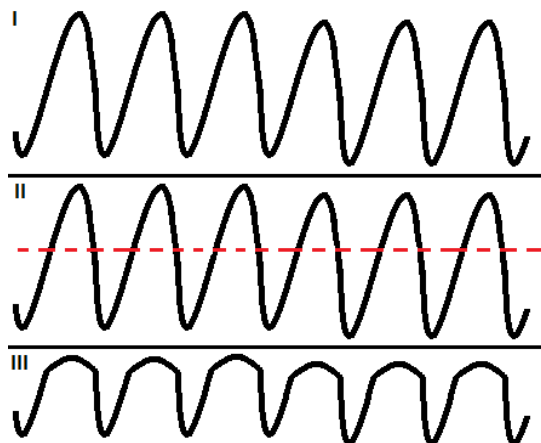
Figura 35 - Rugosidade das fibras de carbono não tratada e tratadas por DBD em diferentes tempos de tratamento



Fonte: Próprio Autor

As imagens obtidas por MEV e AFM mostram que o processo DBD em alta frequência é uma ferramenta útil para alterar a morfologia superficial e aumentar a rugosidade do material, requisito essencial para promover um melhor ancoramento entre a FC e a matriz polimérica.

Figura 36 – Processo de diminuição da rugosidade de materiais tratado por DBD

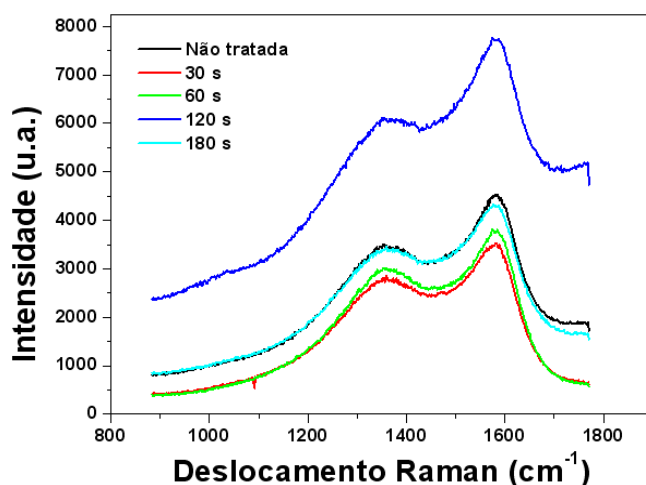


Fonte: Próprio Autor

4.1.2.3. Espectroscopia Raman

A principal razão para a utilização desta técnica é observar se houve alguma mudança na organização da estrutura cristalina da fibra. As amostras tratadas e não tratadas foram analisadas e seus espectros estão apresentados na Figura 37.

Figura 37 - Espectros Raman de fibras de carbono não-tratada e tratadas em diferentes tempos



Fonte: Próprio Autor

A Tabela 5 apresenta os parâmetros obtidos dos espectros Raman das amostras não-tratada e tratadas por DBD em alta frequência.

Tabela 5 - Parâmetros dos picos D e G das fibras de carbono não tratada e tratadas por DBD nos diferentes tempos

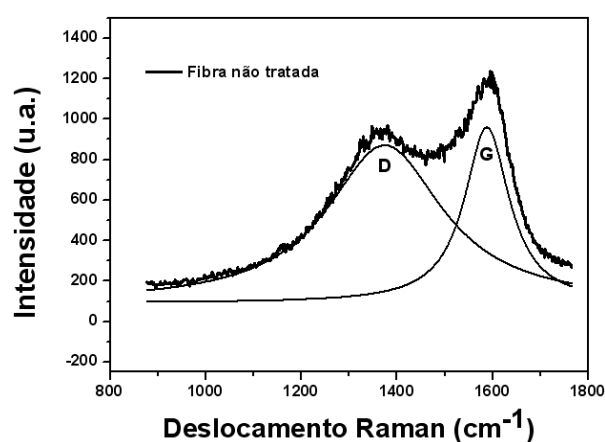
		Não-Tratada	30s	60s	120s	180s
Pico D	Centro (cm ⁻¹)	1374	1385	1353	1356	1382
	FWHM (cm ⁻¹)	273	265	252	253	259
Pico G	Centro (cm ⁻¹)	1587	1582	1582	1586	1582
	FWHM (cm ⁻¹)	109	95	96	100	94

Examinando a Figura 37 e a Tabela 5, nota-se que as bandas D e G centradas em aproximadamente 1374 e 1587 cm⁻¹, respectivamente, mudaram levemente suas posições e houve uma diminuição insignificativa dos valores da largura de pico à meia altura (do inglês *Full Width*

at Half Maximum FWHM) após o tratamento DBD (LADEIRA et al., 2014). Os valores das posições dos picos encontram-se próximos daqueles citados na literatura, em 1350 e 1582 cm^{-1} para as bandas D e G, respectivamente (NOHARA, 2005; VOLLEBREGT et al., 2012).

As áreas abaixo da curva foram estimadas a partir do ajuste de curvas lorentzianas feitas no programa Origin 8.0, um exemplo de como estas áreas foram estimadas está apresentado na Figura 38.

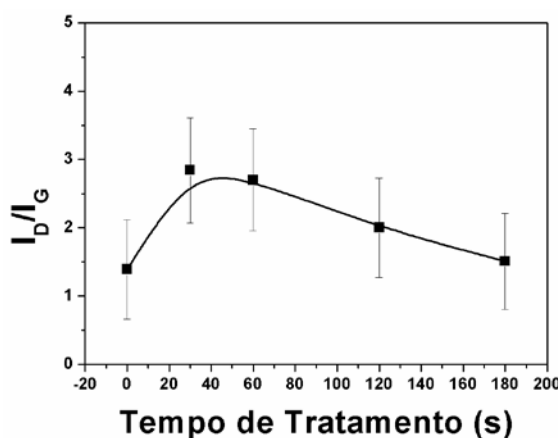
Figura 38 - Espectro Raman e as bandas D e G estimadas por curvas lorentzianas



Fonte: Próprio Autor

A razão I_D/I_G (relação entre as áreas dos picos D e G) em relação aos diferentes tempos de tratamento DBD em alta frequência está apresentada na Figura 39.

Figura 39 – Razão I_D/I_G em relação aos diferentes tempos de tratamento DBD das FCs



Fonte: Próprio Autor

É conhecido que a largura de pico à meia altura e a relação I_D/I_G dependem da estrutura atômica do material carbonoso analisado. A razão I_D/I_G é geralmente considerada como um parâmetro de qualidade do material, porque o processo de primeira ordem do Raman (banda G) não é afetado por defeitos, enquanto que a banda D (processo Raman de segunda ordem) cresce consideravelmente pela presença de defeitos (IRURZUN, et al. 2010; MELANITIS, et al. 1996; AKBAR, GÜNGÖR, 2014).

Nota-se que o tratamento DBD apresenta uma leve tendência no aumento da desordem estrutural da FC (30 e 60s de tratamento) e um posterior aumento das áreas cristalinas em relação às desordenadas (120 e 180s de tratamento). Porém, deve-se frisar que apenas se observa uma tendência para este comportamento, já que a barra de erro presente no gráfico de I_D/I_G (Figura 39) não permite afirmar se houve realmente modificações na estrutura cristalina da FC.

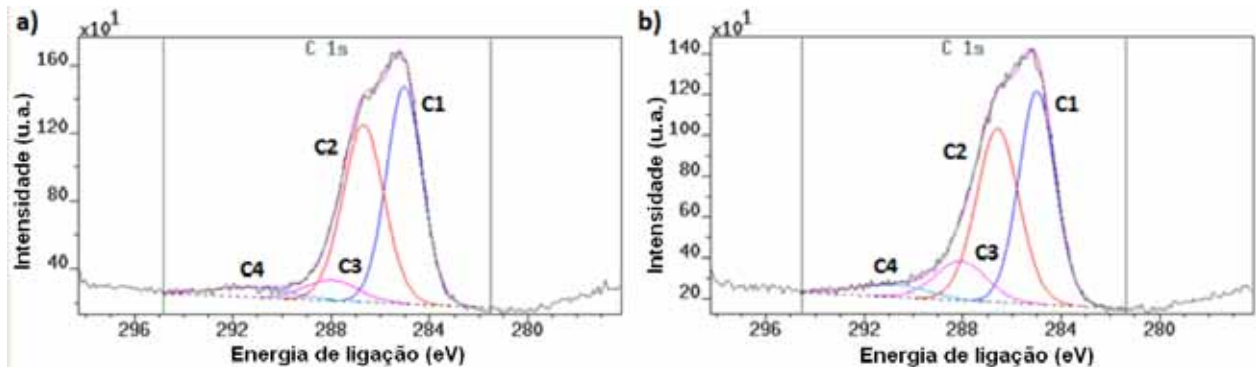
O comportamento de ordenação da estrutura cristalina da FC com o aumento do tempo de tratamento é similar aos resultados obtidos por Burakowski (2001), que observou uma ordenação da estrutura da FC após o tratamento a plasma de argônio. Este fenômeno foi explicado pela autora como segue: “o plasma ataca e remove o carbono amorfo mais fracamente ligado à superfície da FC antes de atacar as regiões cristalinas da fibra, provocando uma diminuição de áreas amorfas da FC”.

4.1.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A análise XPS foi utilizada para investigar as alterações na composição química superficial das amostras da fibra de carbono após os tratamentos. A Figura 40 apresenta os espectros C1s da fibra de carbono sem tratamento (a) e tratada por 120 s (b).

Os espectros C1s foram decompostos em alguns componentes: o componente C1 em 284,8 eV, devido às ligações C-C e C-H, o componente C2 em 286,4 eV, atribuído às ligações C-O, o componente C3 em 288,0 eV, devido às ligações C=O ou O-C-O e o componente C4 em 289,7 eV atribuído às ligações O-C=OH. Nota-se que, após o tratamento a plasma, a intensidade do pico C3 aumenta, enquanto que os picos C1 e C2 permanecem praticamente constantes. A melhor maneira de analisar a oxidação superficial promovida pelo plasma DBD é pela relação atômica O/C, como apresentado na Figura 41.

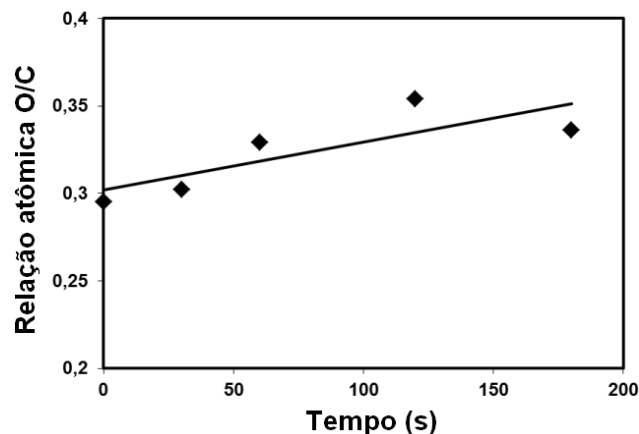
Figura 40 - Espectros C1s da FC (a) sem tratamento e (b) tratada por 120 s



Fonte: Próprio Autor

Pode-se observar um aumento da relação O/C de 20%, comparando-se a amostra tratada por 120 s (0,354) e a amostra não-tratada (0,295). Este aumento da oxidação é relativo à incorporação de grupos oxigenados à FC, evidenciado pelo aumento da intensidade do componente C3 no espectro do XPS (Figura 40(b)).

Figura 41 – Relação O/C na superfície da fibra de carbono em função do tempo de tratamento DBD

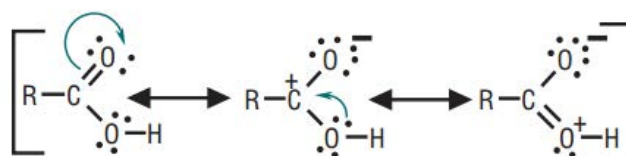


Fonte: Próprio Autor.

Segundo Albenojar et al. (2009), no tratamento DBD os elétrons energéticos do plasma rompem preferencialmente as ligações C-C e C-H e o oxigênio é então incorporado à superfície do material a partir da formação de grupos polares C-O, C=O, C-OH e O-C=OH. Estes grupos oxigenados favorecem a adesão na interface do compósito, aumentando a molhabilidade

(BISMARCK, KUMRU, 1999), a interação química e consequentemente a adesão da FC (BISMARCK et al., 2000; BOUDOU et al., 2003). Tais grupos podem, por exemplo, controlar a ligação química com uma resina fenólica, onde o grupo hidroxila pode interagir com os grupos carboxílicos presentes na superfície da fibra e formar uma forte ligação covalente do tipo éster. Uma imagem do grupo carboxílico e como seus dipolos são arranjados encontra-se presente na Figura 42. Uma ligação covalente também pode ser formada com este grupo carboxílico, adicionado à superfície da FC, interagindo com o enxofre (dipolo negativo) da matriz de PPS.

Figura 42 – Esquema de como os dipolos de um grupo carboxílico são arranjados



Fonte: (SOUTO, DUARTE, 2006).

4.1.3 Caracterização dos Compósitos de Fibra de Carbono/PPS

4.1.3.1 Análise Dinâmico-mecânica (DMA)

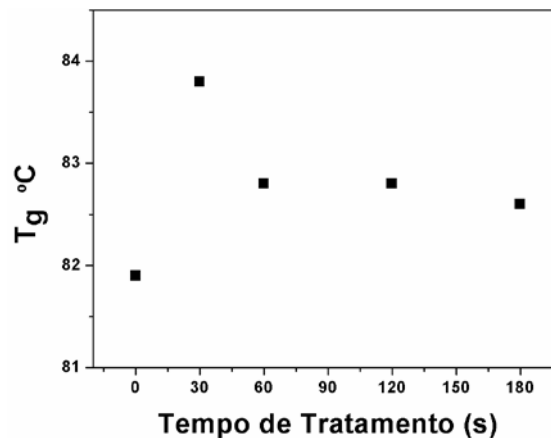
Compósitos de FC/PPS foram caracterizados por meio de análises dinâmico-mecânicas para se determinar o perfil da temperatura de transição vítrea (T_g) em função do tratamento DBD para os compósitos (FC/PPS) produzidos a partir de FCs tratadas e não-tratadas. A Figura 43 apresenta tal perfil de temperaturas, obtidas a partir das curvas de onset de E' . Todas as curvas obtidas pela análise de DMA estão presentes no apêndice C. Analisando-as nota-se que os valores da T_g aumentam de forma similar nas diferentes curvas (E'' e $\tan \delta$) obtidas pela análise.

Segundo a norma da análise DMA (ASTM D7028 – 07) pode haver uma imprecisão de até 8 °C quando a T_g é retirada pelo *onset* de E' , porém em vários trabalhos publicados consideram a variação desta T_g após tratamentos superficiais do reforço que não excedem 8°C de variação (HOSSAIN et al., 2013; STARK et al., 2015; GABR et al., 2015).

A partir dos resultados encontrados, foi observado um aumento de aproximadamente 2 °C para a amostra tratada por 30 s e 1 °C para as amostras tratadas por outros tempos de tratamento em relação à amostra produzida com as FCs sem tratamento. Este pequeno aumento da T_g está de

acordo com o trabalho de Hossain, 2013 (HOSSAIN et al., 2013) que verificou um aumento de até 2,7 °C após o crescimento de nanofibras de carbono na superfície de fibra de vidro.

Figura 43 – Temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos FC/PPS em função do tempo de tratamento DBD das FCs



Fonte: Próprio Autor.

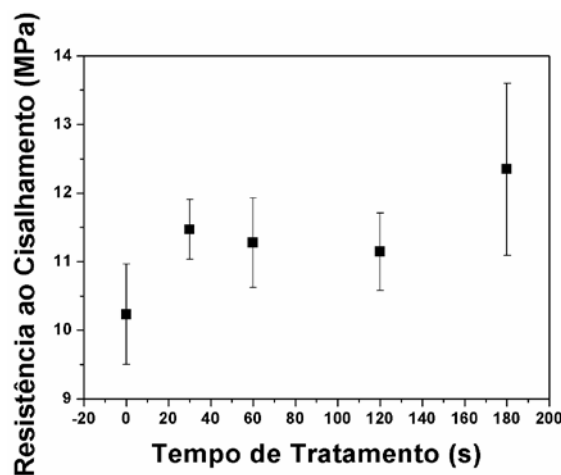
O comportamento da T_g aumentando após o tratamento DBD evidencia uma maior restrição ao movimento relativo entre as macromoléculas da cadeia polimérica da matriz. Esse fenômeno é relacionado com uma maior adesão entre a FC e a matriz de PPS (REZAEI, YUNUS, IBRAHIM, 2009, HOSSAIN, et al. 2013, STARK, et al. 2015 GABR, et al, 2015, BROCKS, et al. 2013), ou seja, quanto maior a adesão da FC à matriz, maior será o valor da T_g do compósito. Porém, levando em conta a ressalva da norma, de que a variação pode ser realmente levada em conta, a presente análise dinâmico-mecânica não pode ser considerada um julgamento final sobre o aumento de adesão na interface, e sim uma análise auxiliar à análise de resistência ao cisalhamento interlaminar.

Outro importante fator a ser considerado é a análise dos valores dos módulos de elasticidade das amostras tratadas e não-tratada, comparando-os entre si, nota-se que seus valores são aproximadamente iguais. Tal fato permite concluir que o processamento dos compósitos de FC/PPS não está influenciando nos resultados de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS), apenas a adesão na interface é a variável analisada pela técnica.

4.1.3.2. Resistência ao Cisalhamento Interlaminar (ILSS)

O principal objetivo desta análise foi determinar a resistência mecânica dos compósitos obtidos a partir de FCs tratadas por DBD. Os resultados desta análise são apresentados na Figura 44. Como pode ser visto analisando o gráfico, há uma melhora na resistência ao cisalhamento interlaminar de aproximadamente 21% para a amostra tratada por 180 s (12,4 MPa) em relação à amostra não-tratada (10,2 MPa). Observa-se, também, que todas as amostras tratadas apresentaram maior resistência ao cisalhamento do que a amostra não-tratada. Como mencionado anteriormente, tempos maiores de tratamento não foram estudados devido a limitações do reator DBD utilizado. Apesar da amostra tratada por 180 s apresentar uma rugosidade menor do que as amostras tratadas por 60 e 120 s, a relação atômica O/C é praticamente a mesma para todas as amostras tratadas por DBD, desta forma nota-se que com o passar do tempo de tratamento a adesão química se torna um fator mais importante do que a adesão mecânica.

Figura 44 - Resistência ao cisalhamento interfacial do compósito FC/PPS em função do tempo de tratamento DBD



Fonte: Próprio Autor.

Como discutido no Capítulo 2, o aumento da resistência ao cisalhamento pode ser explicado pela combinação de dois fenômenos: o aumento da rugosidade e a introdução de grupos polares na superfície da FC. O mecanismo da modificação superficial das FCs pelo plasma pode ser explicado como se segue: a superfície da FC é atacada pelo plasma e as ligações

C-C são rompidas, permitindo, assim, que os átomos presentes no plasma sejam adicionados na superfície da fibra. Como resultado, o número de sítios ativos na superfície da FC é aumentado, causando, uma maior adesão na interface FC/PPS, como observado por Fukunaga, et al. (1999).

Um aumento da resistência ao cisalhamento também foi observado por outros autores (Tabela 5), que realizaram uma modificação superficial na fibra de carbono com o intuito de aumentar a adesão da FC a diferentes matrizes poliméricas. Os valores variam bastante dependendo do tipo de polímero empregado e do tratamento superficial da FC utilizado. Nesta tabela, verifica-se que a matriz mais empregada é a epóxi, devido à sua grande aplicação no setor aeronáutico. Alguns estudos que recobriram a FC com nanotubos de carbono ⁵² e outros que fizeram uso de processos químicos ^{25,26,27} obtiveram aumentos menores na resistência ao cisalhamento interlaminar (~15%) em relação ao presente trabalho. Observam-se também alguns grandes aumentos, de até 300% para a matriz de polibenzoxazina ⁴, quando a FC foi tratada com ácido nítrico. Apesar deste maior aumento na resistência do compósito, é importante evitar a utilização de processos químicos ou eletroquímicos, pois estes em sua maior parte são tóxicos e perigosos durante seu manuseio, além de gerarem resíduos para o meio ambiente.

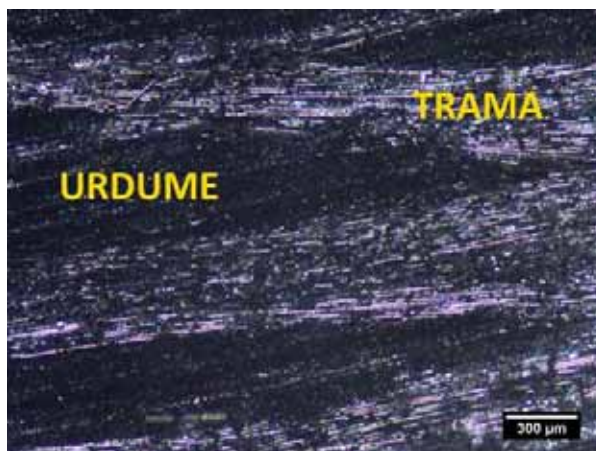
Para compósitos FC/PPS, três trabalhos disponíveis na literatura se destacam no estudo desta interface e no intuito de aumentar sua adesão. Dois destes visaram a modificação do reforço (BURAKOWSKI, 2001; YUAN et al., 2013) e um visou modificar a matriz (ZHANG et al., 2014). No trabalho de Burakowski (2001) as fibras foram tratadas por plasma de catodo oco e se obteve um aumento de 14% na resistência ao cisalhamento interlaminar após o tratamento. No trabalho de Yuana et al. (2013) as FC foram recobertas por um ácido poliamínico livre de solvente orgânico (PAA) e um aumento de 38% foi obtido na resistência ao cisalhamento interlaminar. Por último, o trabalho que modificou a matriz de PPS (ZHANG et al., 2014) com grupos amina obteve um aumento de no máximo 10%. Logo, um aumento de 21% não pode ser desconsiderado se for levado em conta o custo inferior do tratamento DBD, sua facilidade em aplicações industriais (operação em pressão atmosférica) e o processo ser quase livre de emissões de resíduos.

4.1.3.3 Microscopia Óptica dos Corpos de Prova Cisalhados

Após o ensaio de cisalhamento interlaminar os corpos de prova foram analisados por meio de microscopia óptica, com o intuito de se confirmar o método de falha por cisalhamento interlaminar. A análise do modo de falha junto com o conhecimento da qualidade da adesão entre fibra e matriz é uma condição essencial para explicar a resistência ao cisalhamento interlaminar de um compósito polimérico. Não foi realizada nenhuma preparação da amostra (lixamento e/ou polimento) após o ensaio de ILSS para que nenhuma modificação eventualmente mascarasse a análise das trincas.

A Figura 45 apresenta um corpo de prova antes do ensaio de ILSS, enquanto que a Figura 46 mostra algumas imagens das falhas por cisalhamento encontradas nos corpos de prova ensaiados. Lembrando que foram utilizados 10 corpos de prova para cada condição.

Figura 45 – Seção transversal do corpo de prova de FC/PPS antes do ensaio de cisalhamento



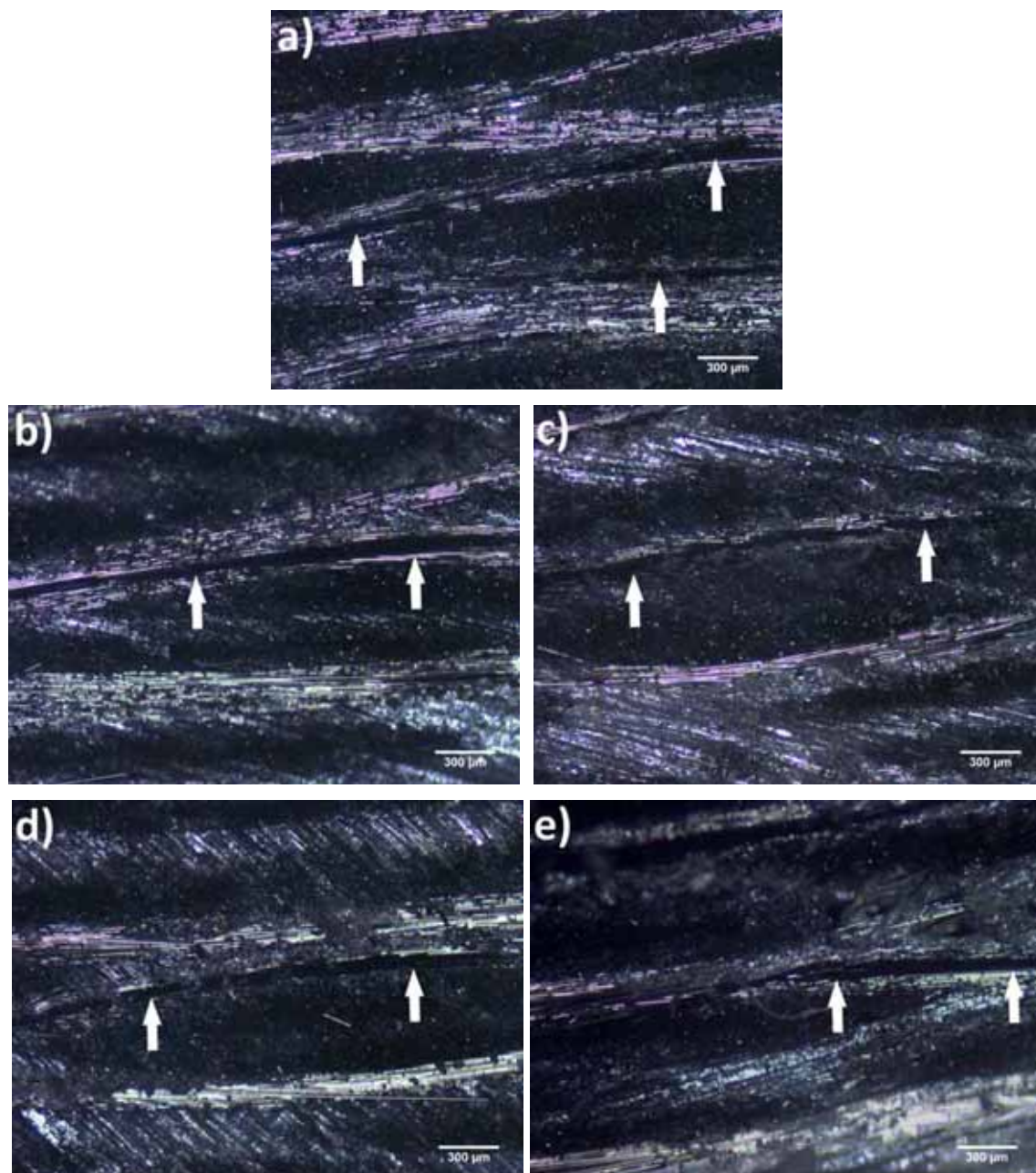
Fonte: Próprio Autor

Analisando a Figura 45, observam-se as diferentes orientações da fibra (trama e urdume), como mencionado na discussão da Figura 26. Verifica-se também a ausência de vazios e trincas, ou seja, de forma qualitativa os compósitos e seu processo de produção apresentaram uma boa qualidade.

As imagens apresentadas na Figura 46 apresentam trincas entre as diferentes camadas de FC (indicadas pelas setas). Como mencionado na seção 2.7.3 (Comportamento Mecânico dos

Compósitos). Tais falhas indicam uma delaminação e confirmam que os compósitos falharam cisalhando. Por meio de tal análise, pode-se então validar os dados obtidos pelo ensaio de ILSS.

Figura 46 – Seção transversal dos corpos de prova de FC/PPS ensaiados por ILSS de fibras (a) sem tratamento e tratadas por DBD durante (b) 30 s (c) 60 s (d) 120 s e (e) 180 s. Ampliação: 5x



Fonte: Próprio Autor.

4.2. IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (3IP)

4.2.1 Caracterização Morfológica, Estrutural e Química da Fibra de Carbono

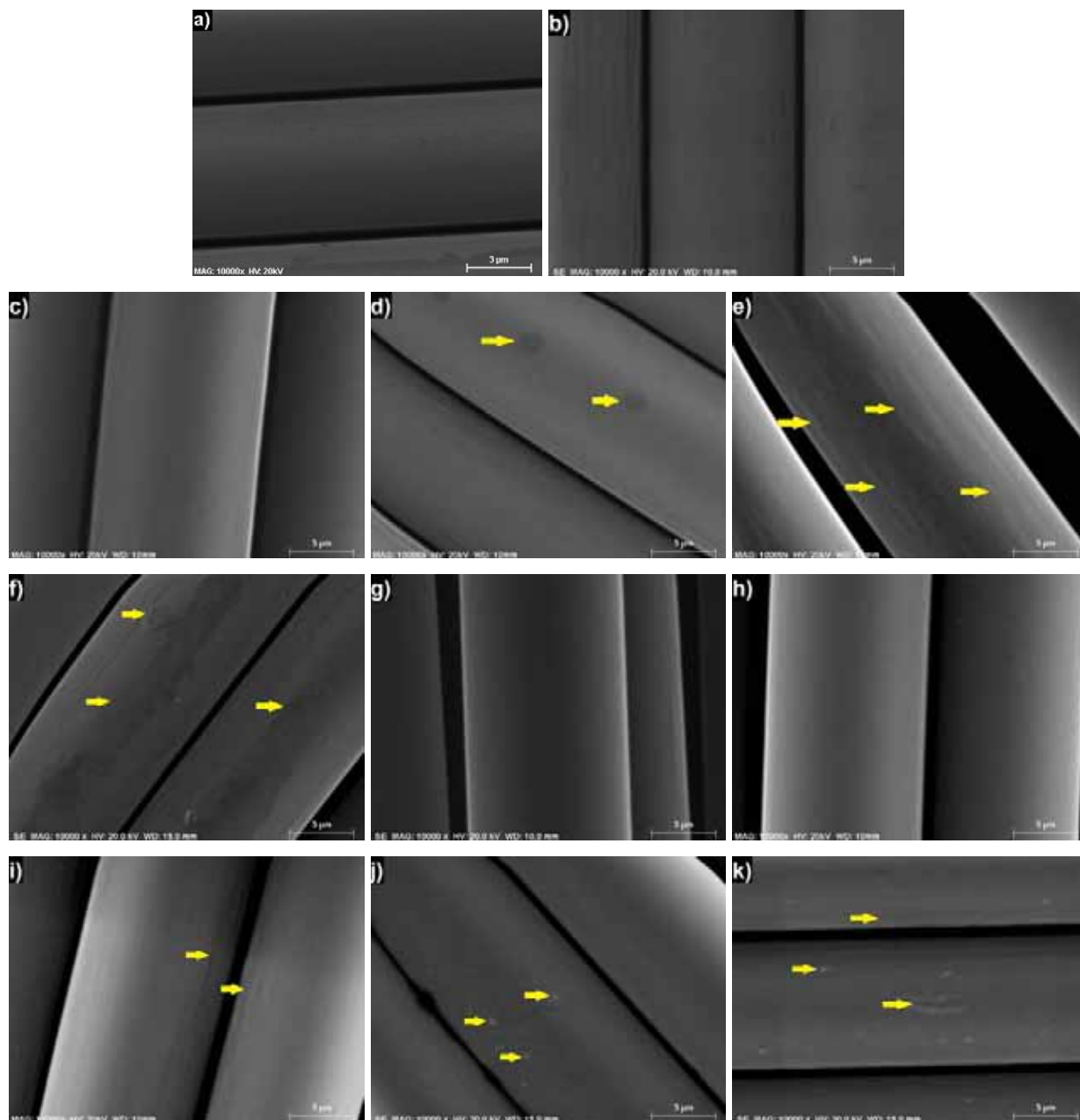
4.2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 47 mostra as micrografias da fibra não-tratada (a) e tratadas em ar atmosférico (b-f) e nitrogênio (g-k) nos diferentes tempos de tratamento (5, 10, 15, 20 e 30 min). Após o tratamento 3IP, observam-se mudanças na superfície da fibra de carbono, mas não de forma tão agressiva as observadas após o tratamento por plasma DBD.

A morfologia superficial das fibras tratadas (Figura 47 (b-k)) não é uniforme, isto é, existem regiões lisas como na fibra não-tratada (Figura 47(a)), enquanto que, em outras regiões observa-se o ataque superficial do plasma 3IP, destacado por setas. Este ataque pode ser benéfico no sentido de produzir maior rugosidade superficial e, por consequência, maior adesão ao polímero na produção dos compósitos como inferido por alguns autores que trataram a FC por DBD (ERDEN, 2010; KUSANO et al., 2007; SANTOS, 2013).

Analisando-se as imagens e as comparando com as fibras tratadas por DBD (Figura 33), observa-se um menor ataque do tratamento 3IP. Apesar de este tratamento envolver maiores energias se comparado ao tratamento DBD, deve-se levar em conta a densidade de partículas em ambos os plasmas, enquanto que o plasma 3IP está na ordem de 10^{10} cm^{-1} (ANDERS, 2000) (foi realizada a medição desta grandeza na câmara utilizada neste trabalho e encontrou-se o mesmo valor da literatura) e o processo DBD pode alcançar 10^{15} cm^{-1} (TENDERO, et al. 2006), ou seja, o maior ataque do plasma DBD é atribuído ao maior *etching* que as partículas promovem na superfície das FCs.

Figura 47 – Micrografias das fibras de carbono: (a) não-tratada, (b-f) tratadas por 3IP com ar e (g-k) tratadas por 3IP com nitrogênio durante 5, 10, 15, 20 e 30 min, ampliação: 10000x

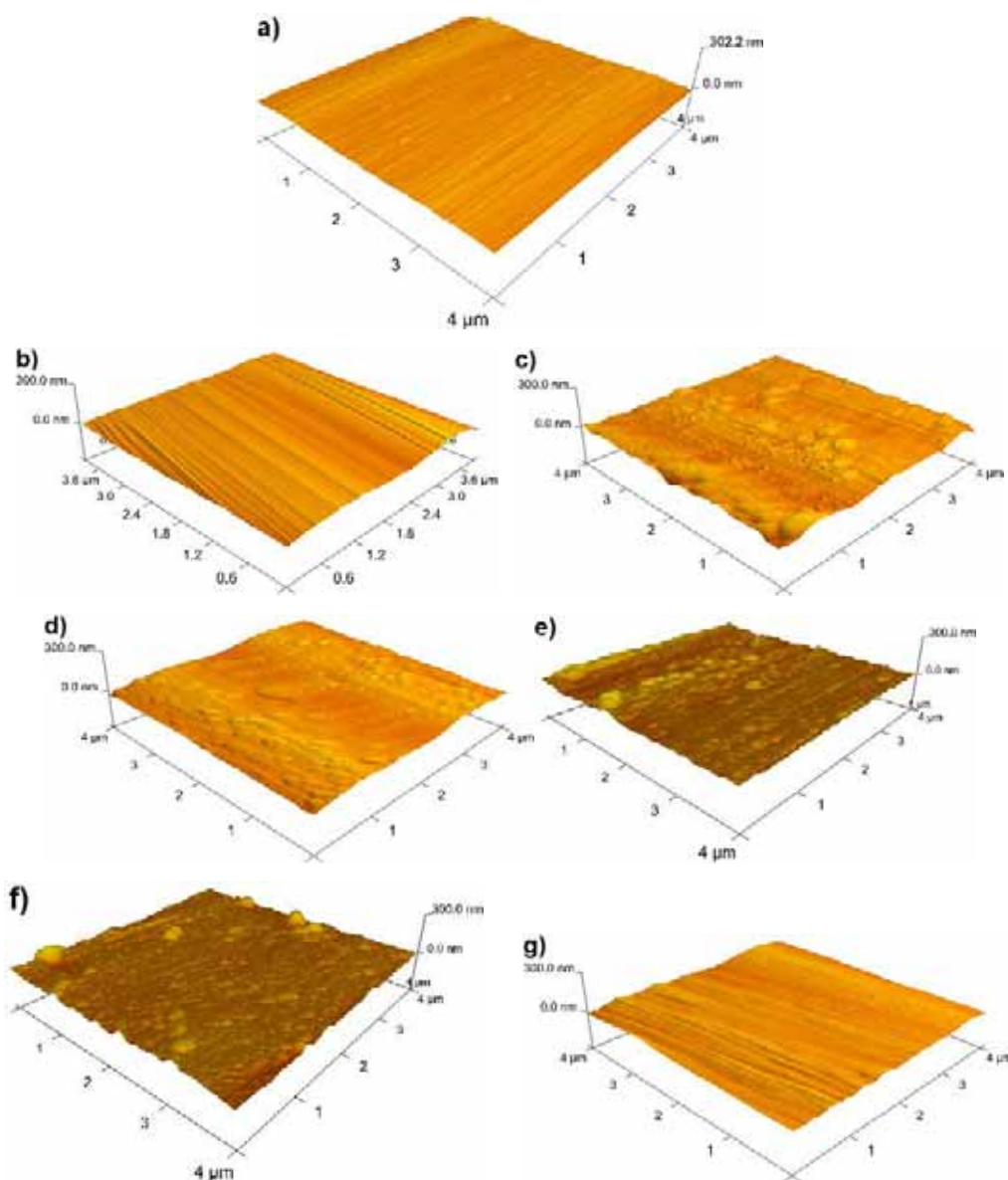


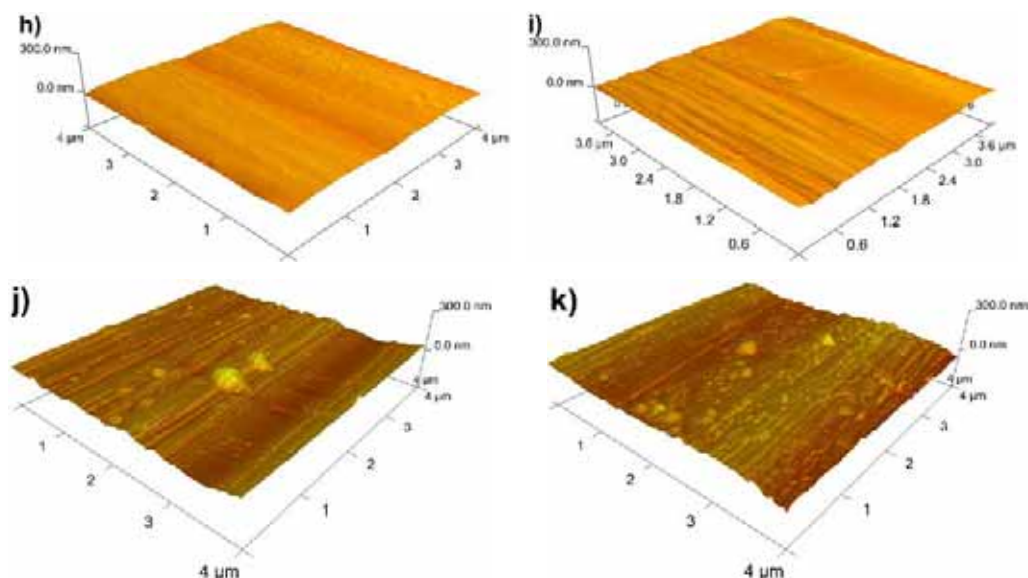
Fonte: Próprio Autor

4.2.1.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A rugosidade das fibras de carbono tratadas com 3IP com ambos os gases foi analisada por imagens de AFM, obtidas no INPE de São José dos Campos. A Figura 48 apresenta as imagens 3D obtidas pelo software do sistema.

Figura 48 – Imagens obtidas por AFM da superfície das FC (a) não-tratada, (b-f) tratadas por 3IP com ar e (g-k) com nitrogênio por 5, 10, 15, 20 e 30 min

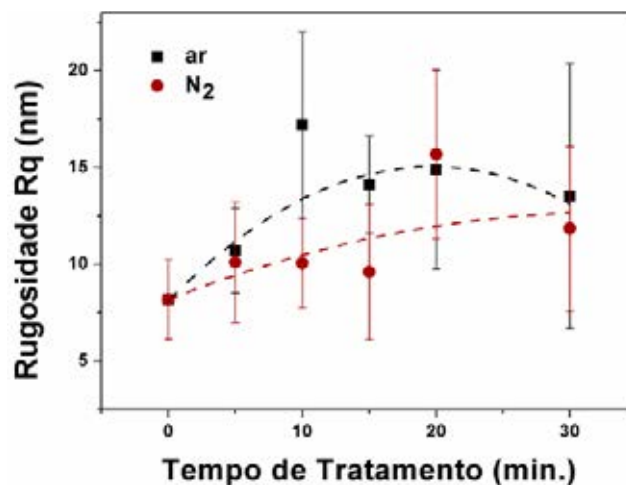




Fonte: Próprio Autor

A Figura 49 mostra a rugosidade das fibras de carbono não-tratada e tratadas em diferentes tempos, para ambos os gases. Analisando o gráfico da Figura 49 e as imagens de AFM (Figura 48), nota-se que as alterações de rugosidade para o tratamento com ar foram mais significativas que o tratamento com nitrogênio. No início, há um aumento dos valores de rugosidade até atingir um máximo (~ 17 nm) para a amostra tratada por 10 min. Depois, devido ao aumento do tempo de tratamento ocorre um decaimento nos valores da rugosidade. Tal diminuição pode ser explicada pelo ataque preferencial do plasma às ranhuras formadas em menores tempos de tratamento, como também observado para o tratamento DBD. Para o tratamento com nitrogênio, a rugosidade aumenta gradativamente até um máximo (~ 10 nm), para a amostra tratada por 30 min. A diferença apresentada nos valores de rugosidade para as amostras tratadas com ar e com nitrogênio deve-se, provavelmente, à ação do oxigênio e de suas espécies reativas, que torna o plasma de ar muito mais agressivo do que o plasma de nitrogênio.

Figura 49 - Rugosidade das fibras de carbono não-tratada e tratadas com ar e nitrogênio em diferentes tempos por 3IP



Fonte: Próprio Autor

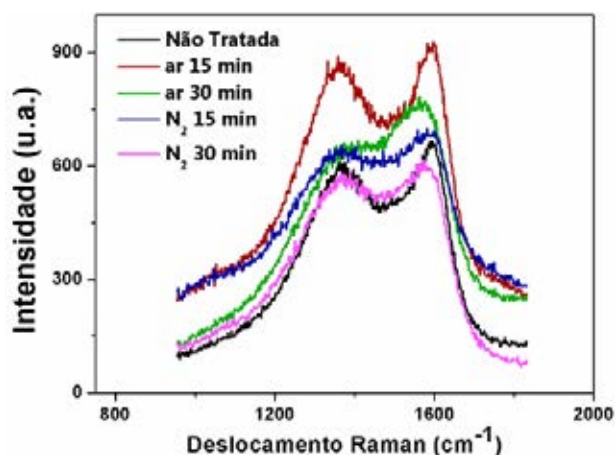
Assim como ocorreu para o tratamento DBD, a rugosidade da superfície tratada por 3IP com ar não cresce linearmente com o tempo de tratamento, tornando necessário otimizar o tempo de tratamento a fim de se obter uma rugosidade máxima, sem comprometer a resistência da FC. A variação da rugosidade é devido ao ataque do plasma (*sputtering* e *etching*) durante o tratamento 3IP (SILVA, 2011). É importante salientar que todas as amostras tratadas exibiram uma rugosidade maior que a não-tratada (~7 nm). Resultados obtidos por MEV e AFM mostraram que o processo 3IP também é uma ferramenta útil para alterar a morfologia superficial e aumentar a rugosidade da fibra de carbono.

Se comparados os perfis de rugosidade do tratamento DBD e o tratamento 3IP com ar, levando-se em conta as barras de erro, os dois tratamentos aumentam a rugosidade em aproximadamente duas vezes, levando a crer que o aumento da resistência ao cisalhamento interlaminar será similar para ambos os tratamentos.

4.2.1.3 Espectroscopia Raman

Espectros Raman de algumas amostras tratadas por 3IP e não-tratada são apresentados na Figura 50.

Figura 50 - Espectros Raman de fibras de carbono não tratada e tratada por 3IP



Fonte: Próprio Autor

A Tabela 6 apresenta detalhadamente os valores da posição e da largura dos picos a meia altura (FWHM) das amostras tratadas por 3IP.

Tabela 6 – Parâmetros obtidos dos espectros Raman das fibras de carbono não-tratada e tratada por 3IP nos diferentes tempos

		Não- Tratada	ar 5 min	ar 10 min	ar 15 min	ar 20 min	ar 30 min
Pico D	Centro (cm⁻¹)	1374	1365	1369	1363	1367	1368
	FWHM (cm⁻¹)	273	305	328	298	377	391
Pico G	Centro (cm⁻¹)	1587	1586	1586	1586	1583	1574
	FWHM (cm⁻¹)	109	109	105	113	107	127

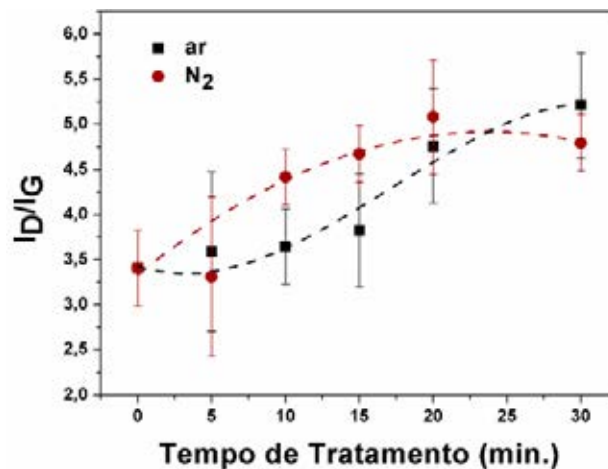
		N ₂ 5 min	N ₂ 10 min	N ₂ 15 min	N ₂ 20 min	N ₂ 30 min
Pico D	Centro (cm⁻¹)	1374	1377	1376	1372	1374
	FWHM (cm⁻¹)	320	349	367	315	391
Pico G	Centro (cm⁻¹)	1579	1580	1581	1580	1580
	FWHM (cm⁻¹)	123	121	118	122	117

Examinando a Figura 50 e, principalmente, a Tabela 6, observa-se, em geral, que para ambos os tratamentos, as posições dos picos foram levemente alteradas. O pico que mais varia é o pico D para as amostras tratadas com ar, os picos se deslocaram para a esquerda, para o sentido de menores energias.

Quanto à largura do pico a meia altura (FWHM) para ambos os gases e para todos os tempos de tratamento houve um aumento de seu valor para o pico D, indicando uma maior desordem cristalina após o tratamento 3IP.

Como nas fibras tratadas por DBD, foi realizado um ajuste das curvas obtidas pela análise Raman (Figura 50), utilizando o programa Origin 8.0. A relação das áreas sob os picos D e G da amostra não-tratada e tratada por 3IP para os diferentes gases é apresentada na Figura 51.

Figura 51 – Razão I_D/I_G em relação aos diferentes tratamentos 3IP



Fonte: Próprio Autor

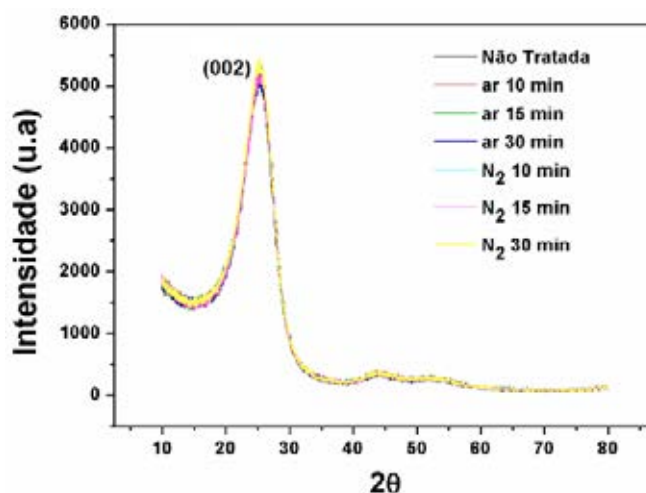
Em ambos os tratamentos, houve um pequeno aumento da desordem cristalina da FC tratada (~2) com o aumento do tempo de tratamento. Este fato se deve, possivelmente, ao aumento da concentração de íons implantados com o aumento do tempo de tratamento, os quais provocam uma distorção da rede cristalina da FC.

Tal aumento da relação I_D/I_G encontrada para as FCs tratadas por 3IP não pode ser desconsiderado, ou seja, realmente houve um pequeno aumento na quantidade de zonas amorfas em relação às zonas cristalinas após o tratamento. Outros trabalhos que trataram a superfície da FC também observaram tal aumento na relação I_D/I_G , como por exemplo, plasma de rádio frequência (AKBAR, GÜNGÖR, 2014) onde observou-se variações de 0,5-2,5; ataque ácido onde observou-se uma variação de 0,3 e irradiação de raios gama onde observou-se um aumento de 1 em relação às fibras não-tratadas (SHARMA et al., 2014).

4.2.1.4 Difração de Raios X de alta resolução (DRX)

A análise de DRX foi conduzida com o intuito de avaliar a formação de nitretos ou outra fase qualquer após o tratamento por 3IP, já que este tratamento, quando realizado em metais tem quase sempre como objetivo a formação de novas fases (UEDA et al., 2012). Os espectros das FCs tratadas e não-tratada encontram-se apresentados na Figura 52.

Figura 52 – Curvas obtidas por DRX das FC não-tratada e tratadas por 3IP



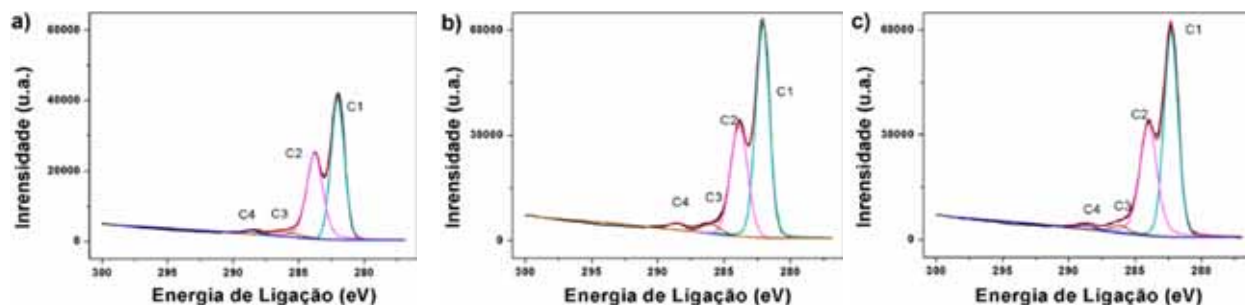
Fonte: Próprio Autor.

Analisando a Figura 52 observa-se a mesma reflexão de fase característica do carbono (plano 002) em aproximadamente 22,5°, para a FC não-tratada e tratadas por 3IP. Ou seja, não é observada nenhuma modificação estrutural da FC pela análise de DRX, apesar de se observar um pequeno aumento na desordem da FC a partir da análise de espectroscopia Raman.

4.2.1.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A análise XPS foi utilizada para investigar as alterações na composição química superficial das amostras da fibra de carbono após o tratamento 3IP. A Figura 53 mostra os espectros C1s da fibra de carbono sem tratamento (a), tratada com ar por 20 min (b) e tratada com N₂ por 20 min (c).

Figura 53 - Espectros C1s da FC (a) sem tratamento; tratada por 3IP (b) com ar por 20 min e (b) com N₂ por 20 min

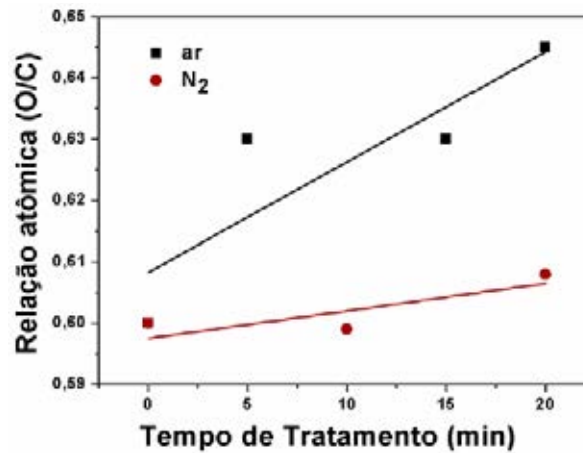


Fonte: Próprio Autor.

Como realizado na análise das amostras tratadas por DBD, os espectros C1s foram decompostos em alguns componentes: o componente C1 (282,0 eV), devido às ligações C-C e C-H, o componente C2 (283,8 eV), atribuído às ligações C-O, o componente C3 (286,1 eV), devido às ligações C=O ou O-C-O e o componente C4 (288,6 eV) atribuído às ligações O-C=O. Nota-se que, após o tratamento a plasma com ar, a intensidade dos picos C3 e C4 aumentaram, enquanto que, os picos C1 e C2 permaneceram praticamente constantes. Para o tratamento com nitrogênio, os picos permanecem praticamente sem alterações, apenas com um leve aumento do pico C3. O aumento dos picos evidencia uma introdução de grupos que contém oxigênio na superfície da FC. Assim como para as fibras tratadas por DBD, a relação atômica O/C foi avaliada para analisar a oxidação superficial promovida pelo plasma, como apresentado na Figura 54.

Pode-se observar um leve aumento da relação O/C em função do tempo de tratamento, relativo à incorporação de grupos oxigenados à FC, evidenciado pelo aumento da intensidade do componente C3 no espectro do XPS. Como já discutido para o tratamento DBD, essa maior relação O/C, é devido à incorporação de grupos polares (C-O, C=O e C-OH) à superfície da FC. Isso leva ao aumento da energia superficial e, consequentemente, melhora a interação da fibra de carbono com a matriz polimérica (PPS) (YUAN et al., 2013).

Figura 54 – Relação O/C na superfície da fibra de carbono em função do tempo de tratamento 3IP para ambos os gases de tratamento



Fonte: Próprio Autor.

A razão N/C não foi apresentada, pois não se observou nitrogênio na superfície das FCs após o tratamento 3IP. Esta característica difere de outro estudo do nosso grupo (SILVA et al., 2011), onde foi observado um aumento de até 50% na razão N/C. Neste trabalho, a FC foi tratada por 3IP de nitrogênio em uma outra câmara (30 L), bem menor do que aquela empregada neste trabalho (600 L). Logo, a implantação ineficiente de átomos de nitrogênio pode ser atribuído à uma inferior densidade do plasma obtido na câmara maior. A oxidação das amostras tratadas por N₂ esta relacionada a contaminações do sistema de dutos de transporte de N₂ até a câmara de tratamento.

4.2.2 Caracterização dos Compósitos de Fibra de Carbono/PPS

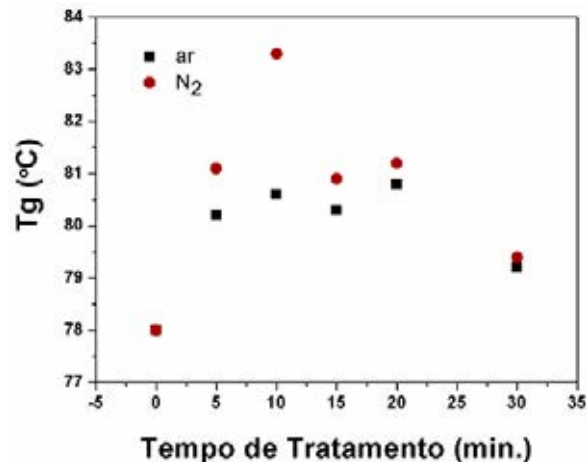
4.2.2.1 Análise Dinâmico-mecânica (DMA)

A técnica de DMTA apresenta sensibilidade de aproximadamente três ordens de grandeza superior à de uma técnica de análise térmica convencional como, por exemplo, DSC. Esta característica é particularmente interessante para a determinação de T_g em compósitos, pois devido aos vários componentes presentes neste tipo de material torna-se difícil ou imprecisa a

determinação da sua T_g utilizando-se, por exemplo, a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) (BOTELHO, 2002).

Compósitos de FC/PPS de fibras tratadas e não-tratada foram caracterizados por meio da análise dinâmico-mecânica para se medir a influência do tratamento sobre as temperaturas de transição vítrea dos compósitos. A Figura 55 apresenta o perfil de temperaturas de transição vítrea (T_g) dos compósitos FC/PPS em função do tempo de tratamento das FCs, obtidas a partir das curvas de *onset* de E' . Todas as curvas obtidas pela análise de DMA estão presentes no apêndice D. Como discutido para os compósitos produzidos com FCs tratada por DBD, a comparação dos módulos de elasticidade das amostras tratadas e não-tratada, indica que seus valores são aproximadamente iguais. Tal fato permite concluir que o processamento dos compósitos não está influenciando nos resultados de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS), ou seja, apenas a adesão na interface é a variável analisada pela técnica.

Figura 55 – Temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos FC/PPS em função do tempo de tratamento 3IP das FCs



Fonte: Próprio Autor.

Como citado anteriormente, a norma da análise DMA (ASTM D7028 – 07) define uma imprecisão de 8 °C para a T_g , quando a mesma é retirada pelo E' . A partir dos resultados obtidos nesta tese, foi observado um aumento de aproximadamente 3 °C para quase todas as amostras tratadas e um aumento de 5 °C para a amostra tratada por N₂ durante 10 min, em relação à amostra produzida com as FCs sem tratamento.

Como já discutido, o aumento da T_g evidencia uma maior restrição ao movimento relativo entre as macromoléculas da cadeia polimérica da matriz. Esse fenômeno é relacionado com uma maior adesão entre a FC e a matriz de PPS (REZAEI, YUNUS, IBRAHIM, 2009, HOSSAIN et al., 2013, STARK et al., 2015, GABR et al., 2015, BROCKS et al., 2013). Porém, levando-se em conta a imprecisão de 8 °C, a presente análise dinâmico-mecânica não apresenta dados conclusivos sobre o aumento da adesão na interface FC/PPS.

4.2.2.2 Resistência ao Cisalhamento Interlaminar (ILSS)

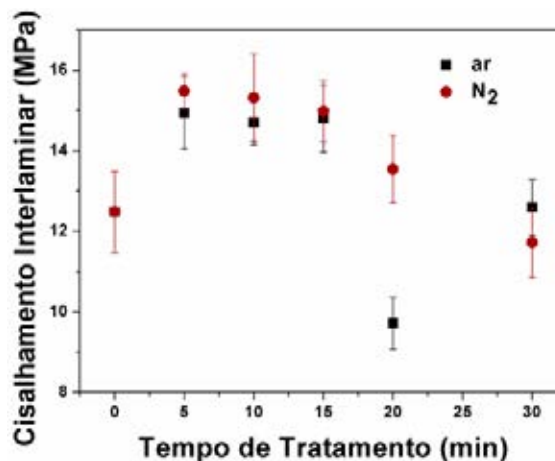
O interesse técnico-científico pelas propriedades da interface fibra/matriz dos compósitos vem atraindo a atenção da comunidade científica há muito tempo. Este interesse surgiu devido ao processo de deslocamento da interface afetar as propriedades de falha macroscópica dos compósitos. Durante os últimos anos, vários métodos de investigação encontram-se disponíveis para fornecer informações sobre a interface fibra/matriz (BOTELHO, 2002). Como descrito no Capítulo 3, o ensaio mecânico de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) vem sendo um dos métodos mais utilizados para avaliar a interface de compósitos estruturais. Assim, neste trabalho, foram realizadas medidas da resistência ao cisalhamento interlaminar dos corpos de prova obtidos a partir das fibras tratadas.

Tal análise foi conduzida com o intuito de se determinar se houve ou não aumento da adesão na interface FC/PPS, promovido pelo tratamento 3IP. Os resultados desta análise são apresentados na Figura 56. Como pode ser visto na figura, há uma melhora na resistência ao cisalhamento de até 24% para a amostra tratada por 5, 10 e 15 min, para ambos os gases (15,0 MPa) em relação à amostra não tratada (12,5 MPa). Observa-se, também, um decaimento da resistência ao cisalhamento interlaminar após 15 min de tratamento para ambos os gases. Este comportamento é devido, provavelmente, ao ataque excessivo do plasma às FCs.

Como avaliado para o processo DBD, o ganho da resistência ao cisalhamento se deve ao aumento da rugosidade e pela introdução de grupos polares à superfície da FC. Tal aumento foi praticamente o mesmo para ambos os processos a plasma empregados neste trabalho. O que se leva a determinar que ambos os tratamentos apresentam-se como potenciais ferramentas para o setor de alta tecnologia, que visa o aumento da adesão na interface de materiais compósitos

poliméricos. Porém, o tratamento DBD, devido ao seu custo inferior e à sua possibilidade de aplicação de modo contínuo, é o processo mais indicado para tal fim.

Figura 56 - Resistência ao cisalhamento interfacial do compósito FC/PPS em função do tempo de tratamento 3IP da FCs

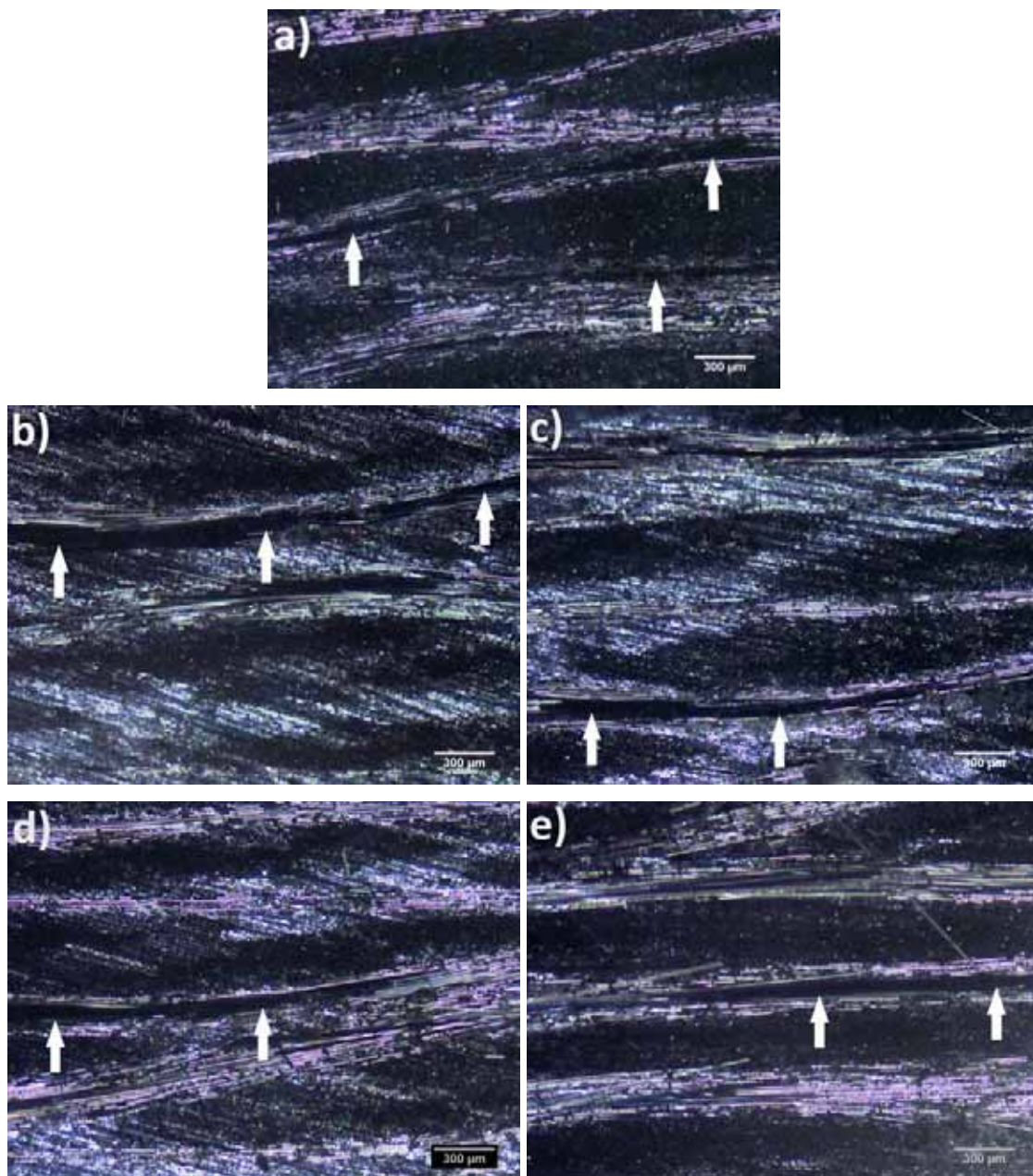


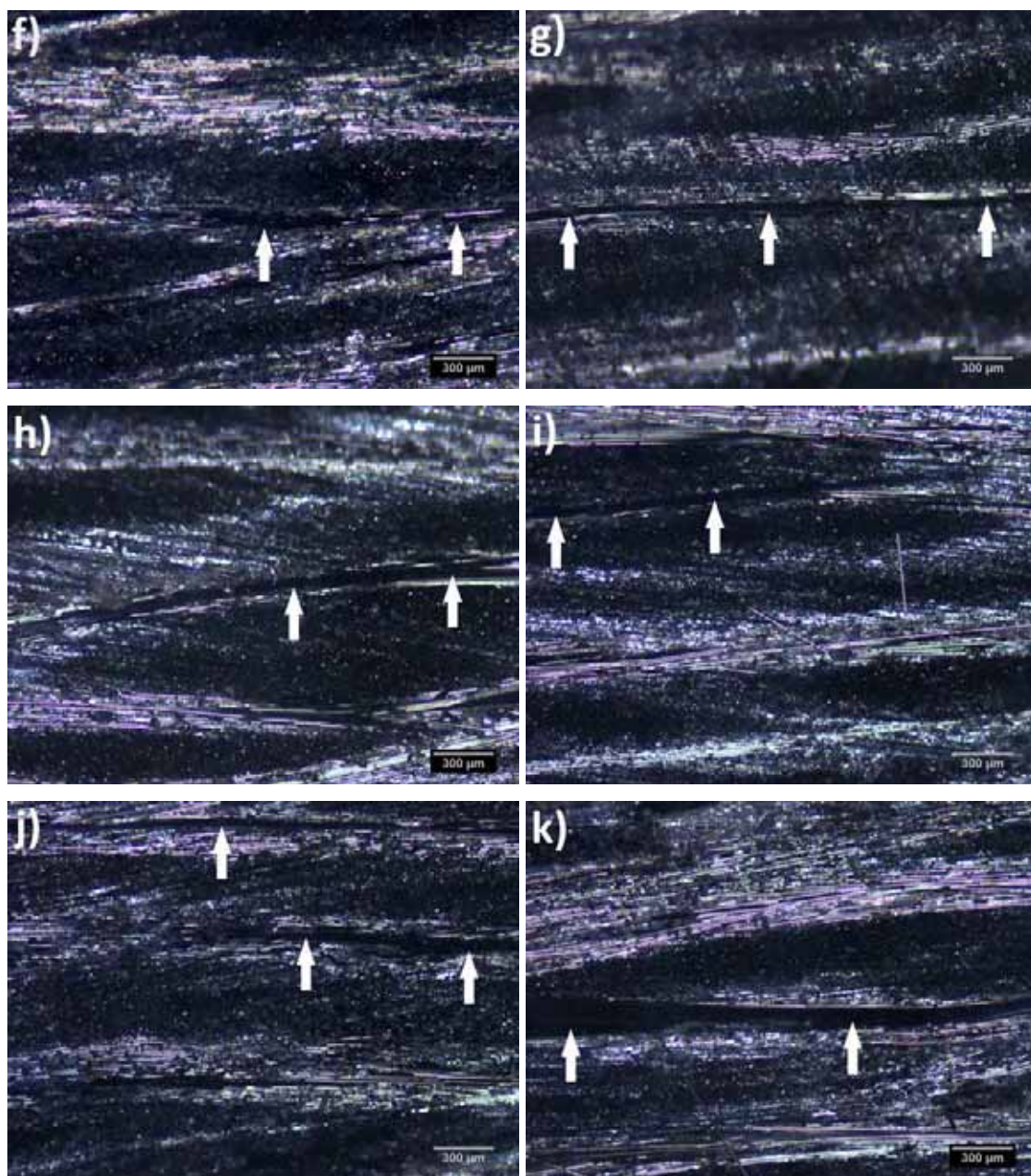
Fonte: Próprio Autor.

4.2.2.3 Microscopia Óptica dos Corpos de Prova Cisalhados

Assim como para os compósitos produzidos a partir de fibras tratadas por DBD, os compósitos produzidos com fibras tratadas por 3IP após o ensaio de cisalhamento foram analisados por meio de microscopia óptica, com o intuito de se avaliar se o método de falha foi realmente por cisalhamento interlaminar. A Figura 57 mostra algumas imagens das falhas por cisalhamento encontradas nos corpos de prova ensaiados.

Figura 57 – Seção transversal dos corpos de prova de FC/PPS ensaiados por ILSS de fibras (a) não-tratada, (b-f) tratadas por 3IP com ar e (g-k) tratadas por 3IP com nitrogênio durante 5, 10, 15, 20 e 30 min. Ampliação: 5x





Fonte: Próprio Autor.

As imagens apresentadas na Figura 57 apresentam trincas entre as diferentes camadas de FC (indicadas pelas setas). Da mesma forma como observado para os compósitos produzidos com fibras tratadas por DBD, tais delaminações confirmam que os compósitos falharam por cisalhamento, desta forma, validando os dados obtidos pelo ensaio de ILSS.

5 CONCLUSÕES

Todos os resultados obtidos mostraram que os processos a plasma (Descarga de Barreira Dielétrica e Implantação Iônica por Imersão em Plasma) aumentaram a adesão na interface do compósito, pois favoreceram um melhor ancoramento mecânico e uma melhor interação química entre a FC e a matriz polimérica (PPS).

Fibras tratadas por DBD

Fibras de carbono foram tratadas por DBD em alta frequência (18 kHz) por 30, 60, 120 e 180 s. Por meio das imagens de MEV concluiu-se que o tratamento altera a superfície da fibra e, atacando o *sizing* e evidenciando a superfície mais rugosa da FC. As imagens de AFM confirmaram a alteração da morfologia da FC após o tratamento. Verificou-se um aumento da rugosidade da fibra de carbono de mais de duas vezes em relação à fibra não-tratada. Por meio dos espectros Raman e da relação I_D/I_G observou-se que não houve mudanças significativas na estrutura cristalina da fibra de carbono após o tratamento DBD, evidenciando que o tratamento DBD se limita apenas à superfície da FC. Os resultados de XPS indicaram uma oxidação da superfície da fibra de carbono após o tratamento DBD.

As fibras de carbono tratadas por DBD em alta frequência foram utilizadas na fabricação de compósitos (FC/PPS). Estes foram avaliados pela análise dinâmico-mecânica e a partir dos seus resultados não se pode inferir que o tratamento DBD aumenta a T_g do compósito e, conseqüentemente, não foi possível determinar por essa técnica se o tratamento DBD aumenta a adesão na interface fibra/matriz. Porém, por meio do ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar, que evidenciou um aumento de 20% após o tratamento DBD, tal melhora foi confirmada.

Fibras Tratadas por 3IP

As fibras de carbono foram também tratadas por 3IP com ar e nitrogênio nos tempos de 5, 10, 15, 20 e 30 min. As amostras foram caracterizadas por MEV, que mostrou um ataque superficial (*sputtering*) da fibra de carbono após o tratamento. Enquanto que, os resultados da análise AFM evidenciaram um aumento da rugosidade de mais de duas vezes para as amostras tratadas com ar e um aumento de mais de 40% para as amostras tratadas com nitrogênio. Os

resultados da espectroscopia Raman de ambos os gases apresentaram uma pequena modificação da estrutura cristalina após o tratamento 3IP, evidenciando uma maior desordem na estrutura cristalina da FC causada pela implantação. Os resultados do XPS indicaram uma oxidação da superfície da fibra de carbono após o tratamento 3IP para ambos os gases de tratamento, porém, de forma mais acentuada para as amostras tratadas com ar.

Como na análise das fibras de carbono tratadas por DBD, as fibras tratadas por 3IP foram utilizadas na fabricação de compósitos (FC/PPS). Estes foram avaliados pela análise dinâmico-mecânica, e como para o tratamento anterior, não se pode inferir que o tratamento 3IP aumenta a adesão na interface fibra/matriz. Porém, pela análise de resistência ao cisalhamento interlaminar, foi evidenciado um aumento de 24% após o tratamento 3IP, para ambos os gases.

Frente a todos os resultados e análises, conclui-se que ambos os tratamentos se apresentam como potenciais ferramentas para o setor de alta tecnologia, que visa o aumento da adesão na interface de materiais compósitos poliméricos. Porém, o tratamento DBD, devido ao seu custo inferior e sua possibilidade de aplicação de modo contínuo, é o processo mais indicado para tal fim.

SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- 1) Produzir um dispositivo que trate as fibras de carbono por DBD continuamente.
- 2) Avaliar como a interface de compósitos de fibras tratadas se comporta em serviço em comparação aos compósitos de fibras não-tratadas. Por meio de condicionamento térmico, absorção de umidade e exposição ao ultravioleta.
- 3) Estudar como o envelhecimento de ambos os tratamentos da fibra de carbono (tempo de prateleira) afeta as propriedades do compósito.
- 4) Avaliar a influência de perdas de propriedades mecânicas após os tratamentos a plasma, por meio da realização de ensaios de tração nos cabos de fibras tratadas.

REFERÊNCIAS

AGEORGES, C.; FRIEDRICH, K.; YE, L. Experiments to relate carbon-fibre surface treatments to composite mechanical properties. **Compos Sci Technol**, v. 59, p. 2101–2113, 1999.

AKASAKA T., MASUTANI M., NAKAKURA T., SAKAI H., Proc. Int. SAMPE Symp. and Exhib., 33, Materials: Pathway to the Future, p. 670-680, 1988.

AKBAR D., GÜNGÖR U. E., Study of high radio frequency plasma discharge effects on carbon fiber using Raman spectroscopy, **Surface & Coatings Technology**, v. 240, p. 233–242, 2014

AKONDA, M. H.; LAWRENCE C. A.; WEAGER, B. M. Recycled carbon fibre-reinforced polypropylene thermoplastic composites. **Composites: Part A**, v. 43, p. 79–86, 2012.

ALBENOJAR, J.; TORREGROSA-COQUE, R.; MARTINEZ, A. M. Surface modifications of polycarbonate (PC) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) copolymer by treatment with atmospheric plasma. **Surface and Coating Technology**, v. 203, p. 2173-2180 , 2009.

ALGER, M. S. M.; DYSON, R. W. Engineering Polymers, edited by R.W. Dyson, Blackie, Glasgow, p. 1-28, 1990.

ANCELOTTI JUNIOR, A. C.; Efeitos da Porosidade na Resistência ao Cisalhamento e nas Propriedades Dinâmicas de Compósitos de Fibra de Carbono/Resina Epóxi. Dissertação de mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, f. 203 f., 2006.

ANDERS, A. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. 1. ed, New York: John Wiley and Sons Inc., p. 750, 2000.

ASKELAND, D. R. The Science and Engineering of Materials, 2^a ed., PWS-Kent, p. 538-539, 1989.

ASM Handbook: **The composite materials handbook** – MIL 17: polymer matrix composites: guidelines for characterization of structural materials, v. 1, West Conshohocken (PA), ISBN: 0-8031-3350-2, p.624, 2002.

ASTM D 2344/D 2344M – 00. **Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates** (2000).

ATKINSON, K. E.; KIELY, C. The influence of fibre surface properties on the mode of failure in carbon–fibre/epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 58, p. 1917–1922, 1998.

BERBER, S.; KWON, Y. K.; TOMANEK, D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. **Phys Rev Lett**, v. 84, p. 4613–4616, 2000.

BIJWE J., SHARMA M.. Carbon fabric-reinforced polymer composites and parameters controlling tribological performance. **Wear of advanced materials**, p. 1–59, 2011.

BIKERMAN, J. J. **The science of adhesive joints**. Nova Yorque: Academic Press, 1961.

BISMARCK, A.; KUMRU, M. E.; SPRINGER, J.; SIMITZIS, J. Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems. **Appl Surf Sci**, v. 143, p. 45–55, 1999.

BISMARCK A., KUMRU M. E., **Springer J. J Colloid Interface Sci.**, v. 210, p. 6–72, 1999.

BISMARCK A., RIGHTER D., WUERTZ C., KUMRU M. E., SONG B, **Springer J. J Adhes**, v. 73(1), p. 19–42, 2000.

BOTELHO, E. C. Compósitos aeronáuticos processados a partir de fibras de carbono impregnadas com poliamida 6/6 via processo de polimerização interfacial, **Tese (doutorado) Instituto Tecnológico da Aeronáutica** - São José dos Campos, 2002.

BOUDOU J. P., PAREDES J. I., CUESTA A., ALONSO A. M., TASCON J. M. D., Oxygen plasma modification of pitch-based isotropic carbon fibres, **Carbon**, v. 41, p. 41–56, 2003

BOURBAN, P. E. et. al. Material Phenomena Controlling Rapid Processing of Thermoplastic Composites, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 32, n.8, p.1045-1057, 2001.

BRIGHENTI, R. A mechanical model for fiber reinforced composite materials with elasto-plastic matrix and interface debonding. **Computational Materials Science**, v. 29, p. 475–93, 2004.

BROCKS T., CIOFFI M. O. H., VOORWALD H. J. C., Effect of fiber surface on flexural strength in carbon fabric reinforced epoxy composites, **Applied Surface Science**, v. 274 p. 210– 216, 2013.

BUCKLEY, J. D.; Carbon-Carbon. On overview. **Ceramic Bulletin**, v. 67, n. 2, p. 364-368, 1998

BURAKOWSKI, L. Tese de Mestrado: Estudo da Interface de Compósitos Termoplásticos Estruturais Processados a Partir de Fibras de Carbono com Superfícies Modificadas, 2001.

BUTT H. J., GRAF K., KAPPL M., Physics and Chemistry of Interfaces, Willey-VCH, 2006.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7^a ed. LTC- Rio de Janeiro, 2008.

CARDABA A. B., LENCE F. R., GBMEZ J. S., **SAMPE J.** v. 26(1), p. 9-13, 1990.

CARLSSON, L. A.; PIPES, R. B. **Experimental Characterization of Advanced Composites Materials**. 2 ed. Lancaster, PA: Tecnominc, 1997.

CHAND S., Review carbon fibers for composites. **J Mater Sci**, v. 35, p.1303–13, 2000.

CHAWLA K. K., Composite Materials: Science and Engineering, 2ed, Spring-Verlag, New York, 1998.

CHOI, M. H.; JEON, B. H.; CHUNG, I. J. The effect of coupling agent on electrical and mechanical properties of carbon fiber/phenolic resin composites. **Polymer**, v. 41, p. 3243-3252, 2000.

CHUNG, D. D. L. Carbon Fiber Composites, Butterworth-Heinemann, Newton, MA, Estados Unidos da América, 1994.

COGSWELL, F. N., LEACH, D. C., Processing Science Of Continuous Fibre Reinforced Thermoplastic Composites. **Sample Journal**, v. 24, n. 3,p.11-14, May/June, 1988.

CONRAD, J. R.; RADTKE, J. L.; DODD, R. A.; WORZALA, F.J.; TRAN, N.C.; Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials. **Journal of Applied Physics**, v. 62, p. 4591-4596, 1987.

CONRAD, J. R. Method and Apparatus for Plasma Source Ion Implantation, **US Patent**, 4764394, 1988.

COSTA, A. P.; BOTELHO, E. C.; PARDINI, L. C.; Efeito da Degradação Ambiental nas Propriedades de Cisalhamento de Compósitos PPS/Fibra de Carbono, **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 161-167, 2001.

COSTA, G. G.; Avaliação da Influência dos Ciclos Térmicos nas Propriedades dos Compósitos Termoplásticos de PPS e PEI com Fibras de Carbono e Vidro Conformados por Prensagem Quente. Tese de Mestrado - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 156 f., 2006.

COSTA, M. L. Estudo do conteúdo de vazios no comportamento mecânico de compósitos avançados carbono/epóxi e carbono/bismaleimida. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 200 f., 2002.

DONNET J. B., BRENDLE M., DHAMI T. L., BAHL O. P., Plasma treatment effect on the surface energy of carbon and carbon fibers. **Carbon**, v. 24(6), p. 757, 1986.

DUMITRASCU, N.; BORCIA, G.; APETROAEI, N.; POPA, G.; Roughness Modification of Surface Treated by Pulsed Dielectric Barrier Discharge. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 11, p. 127-134, 2002.

DUNBAR D.R., ROBERTSON A.R., KERRISON R., em Proc. 2nd Int. Conf. on Composite Materials, TMS-AIME, p. 1360-1375, 1978.

DVIR H, JOPP J, GOTTLIEB M. Estimation of polymer–surface interfacial interaction strength by a contact AFM technique. *J Colloid Interf Sci* 2006;304:58–64.

EBBESSEN, T. W.; LEZEC, H. J.; HIURA, H.; BENNETT, J. W.; GHAEMI, H. F.; THIO, T. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. **Nature**, v. 382, p. 54–56, 1996.

ELIASSON, B.; KOGELSCHATZ, U. Nonequilibrium volume plasma chemical processing, **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 19, n. 6, p. 1063-1077, dec. 1991.

ENSINGER, W. Plasma Immersion Ion Implantation For Metallurgical And Semiconductor Research And Development. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 120 p. 270-281, dec 1996.

ERDEN, S.; et al, Continuous Atmospheric Plasma Oxidation of Carbon Fibres: Influence on the Fibre Surface and Bulk Properties and Adhesion to Polyamide 12, **Plasma Chem Plasma Process**, v. 30, p. 471–487, 2010.

ESENA, P.; RICCARDI, C.; ZANINI, S.; TONTINI, M.; POLETTI, G.; ORSINI, F.; Surface Modification of PET Film by a DBD Device at Atmospheric Pressure, **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 664-667, 2005.

FOWKES, F. M. Role of acid–base interfacial bonding in adhesion. **J Adhes Sci Technol**, v. 1, p. 7–27, 1987.

FRANCKE K. P., RUDOLPH R., MIESSNER H., Design and Operating Characteristics of a Simple and Reliable DBD Reactor for Use with Atmospheric Air, **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 23, n. 1, 47-58, 2003.

FRANCO, L. A. L. Análise Fractográfica de Compósitos Poliméricos Estruturais. (Mestrado em Ciências) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 169 f., 2003.

FUJISAKI T., KOKUSHO S., KOBAYASHI K., HAYASHI S., ITO C., ARAI M., Rep. Res. Lab. Eng. Mater., Tokyo Inst. Technol., v. 15, p. 207-219, 1990.

FUKUNAGA A., KOMAMI T., UEDA S., NAGUMO M., Plasma treatment of pitch-based ultra high modulus carbon fibers. **Carbon**, v. 37, p. 1087–1091, 1999.

FUKUNAGA A., UEDA S. Anodic surface oxidation for pitch-based carbon fibers and the interfacial bond strengths in epoxy matrices. *Compos Sci Technol* 2000;60(2):249–54.

GABR M. H., OKUMURA W., UEDA H., KURIYAMA W., UZAWA K., KIMPARA I., Mechanical and thermal properties of carbon fiber/polypropylene composite filled with nano-clay, **Composites: Part B**, v. 69, p. 94–100, 2015.

GIOVEDI, C.; Evaluation of the mechanical properties of carbon fiber after electron beam irradiation, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 236, p. 526–530, 2005

GU, R.; YU, J.; HU, C.; CHEN, L.; ZHU, J.; HU, Z. Surface treatment of para-aramid fiber by argon dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure, **Applied Surface Science**, v. 258, p. 10168–10174, 2012

GULYÁS, J.; FÖLDES, E.; LÁZÁR, A.; PUKÁNSKY, B. Electrochemical oxidation of carbon fibers: surface chemistry and adhesion. **Compos A-Appl S**, v. 32, p. 353–60, 2001.

GUPTA, A.; HARRISON, I. R.; New aspects in the oxidative stabilization on pan-based carbon fibers II. **Carbon**, v. 35, n. 6, p. 809-818, 1997.

HAJDUK, F.; Carbon fibres overview: global outlook for carbon fibres 2005. In. INTERTECH CONFERENCES, 2005, San Diego – Estados Unidos. 2005.

HALE J., Boeing 787 from the Ground Up, **Boeing Aeromagazine**, p- 17-23, 2006.

HAMMOND M.G., FARRELL K., em Proc. 2nd Int. Conf. on Composite Materials, TMS-AIME, p. 1392-1404, 1978.

HILL Jr, H. W.; EDMONDS, J. T.; to the Phillips Petroleum Company Research Center (Bartlesville, Oklahoma, US). Patent 3,354,129, 1963. issued November 21, 1967.

HIRVONEN, J. K.; SARTWELL, B. D. Ion implantation. In: **ASM Handbook: surface engineering**. ASM International, The Materials Society, v. 5, p. 1056, 1992.

HOOK, K. J.; AGRAWAL, R. K.; DRZAL, L. T. Effects of microvawe processing on fiber–matrix adhesion. 2. Enhanced chemical bonding epoxy to carbon–fibers. **J Adhes**, v. 32, p. 157–170, 1990.

HOSSAIN M. K., HOSSAIN M. E., DEWAN M.W., HOSUR M., JEELANI S., Effects of carbon nanofibers (CNFs) on thermal and interlaminar shear responses of E-glass/polyester composites, **Composites: Part B**, v. 44, p. 313–320, 2013.

HUGHES J. D. H., The carbon fibre/epoxy interface – a review. **Compos Sci Technol**, v. 41, p. 13–45, 1999.

HULL, D., CLYNE, T. W. An Introduction to Composite Materials. Cambridge University Press, Cambridge, 1996.

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

IRURZUN V. M., RUIZ M. P., RESASCO D. E., **Carbon**, v. 48, p. 2873–2881, 2010.

ISHIFUNE, M. et al. Novel electrochemical surface modification method of carbon fiber and its utilization to the preparation of functional electrode. **Electrochimica Acta.**, v. 51, p. 14–22, 2005.

JANG J, YANG H. The effect of surface treatment on the performance improvement of carbon fiber/polybenzoxazine composites. *J Mater Sci* 2000;35:2297–303.

JENKINS, G. M.; KAWAMURA, K.; Polymeric carbons: carbon fibre, glass and char, London: Cambridge University Press, 1976.

JENNINGS, C. W. Surface roughness and bond strength of adhesives. **J Adhes**, v. 72, n. 4, p. 25–38, 1972.

JIN B.S., LEE K.H., CHOE C.R., Properties of carbon fibers modified by oxygen plasma. **Polym Int**, v. 34, p. 181–5, 1994.

JING A. J., ZHANG A., WU Z. Thermal analysis of polymer fibers, Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 3: Applications to Polymers and Plastics, editor: CHENG S. Z. D., 2002

JONES C. The chemistry of carbon fibre surfaces and its effect in interfacial phenomena in fibre/epoxy composites. *Compos Sci Technol* 1991;42(1–3):275–98.

JUNIOR, E. G. B.; GRASSELLI, J. G. **Infrared and Raman Spectroscopy. Part B.** New York: Mercel Dekker Inc., 1977.

KAMAE, T; DRZAL, L. T., Carbon fiber/epoxy composite property enhancement through incorporation of carbon nanotubes at the fiber–matrix interphase – Part I: The development of carbon nanotube coated carbon fibers and the evaluation of their adhesion. **Composites: Part A**, v. 43, p. 1569–1577, 2012.

KIM JK, MAI YW. High strength, high fracture toughness fibre composites with interface control – a review. *Compos Sci Technol* 1991;41:333–78.

KNOELL A., KRUMWEIDE G., em Proc. 2nd Int. Conf. on Composite Materials, TMS-AIME, p. 1377-1391, 1978.

KOSTIKOV, V. I.; **Fibre Science and Technology**, Moscow: Chapman and Hall. 1995. (Soviet Advanced Composites Technology Series).

KOZLOWSKI, C.; SHERWOOD, P. M. A. X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fibre surfaces-VII Electrochemical treatment in ammonium salt electrolytes. **Carbon**, v. 24, p. 357–363, 1986.

KUSANO, Y.; ANDERSEN, T. L.; SØRENSEN, B. F.; MICHELSEN, P. K.; Adhesion Improvement Of Carbon Fibres By Plasma Surface Modification, **Proceedings of the 28th Risø International Symposium on Materials Science**, Risø National Laboratory, Roskilde, Dinamarca, 2007.

LADEIRA P. M., PUECH P., TOULOUSE C., CAZAYOUS M., RAMOND N. R., WEISBECKER P., VIGNOLES G. L., MONTHIOUX M. A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra–Koenig law, **Carbon**, v. 80, p. 629–639, 2014

LAUNAY, H.; HANSEN, C. M.; ALMDAL, K. Hansen solubility parameters for a carbon fiber/epoxy composite. **Carbon**, v. 45, p. 2859–2865, 2007.

LI, W. et al. Preparation of PAN/phenolic-based carbon/carbon composites with flexible twopreg carbon fiber. **Materials Science And Engineering A**, v. 485, p. 481-486, 2008.

LI, J.; LIANG, H.; HE, F.; HUANG, Y.; WAN, Y.; Air dielectric barrier discharges plasma surface treatment of three-dimensional braided carbon fiber reinforced epoxy composites, **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 1317–1321, 2009.

LIU, Z. et al. Effects of surface modification by atmospheric oxygen dielectric barrier discharge plasma on PBO fibers and its composites. **Appl. Surf. Sci**, v. 283, p. 38 – 45, oct 2013.

LU, X. F.; XIAO, P.; CHEN, J.; LONG, Y. Oxidation behavior of C/C composites with the fibre/matrix interface modified by carbon nanotubes grown in situ at low temperature, **Corrosion Science**, v. 55, p. 20–25, 2012.

MA, K.; WANG, B.; CHEN, P.; ZHOU, X. Plasma treatment of carbon fibers: Non-equilibrium dynamic adsorption and its effect on the mechanical properties of RTM fabricated composites. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 3824–3830, 2011.

MADER E., FREITAG K. H., Interface properties and their influence on short fibre composites. **Composites**, v. 21, p. 397–402, 1990.

MALLICK, P. K., **Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing And Design**. New York: Marcel Dekker Inc., 1993.

MANTESE, J. V. et al. Plasma-immersion ion implantation. **MRS Bulletin**, v. 21, p. 52-56, 1996.

MASSIENES F., RABEHI A., DECOMPS P., GADRI R., SEGUR P., MAYOUX C., Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier, **Journal of Applied Physics**, v. 83, i. 6, p. 2950-2957, 1998.

MAZUR, Rogério Lago. Obtenção E Caracterização De Compósitos De Fibras De Carbono/Pekk Com Aplicações Aeronáuticas. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

MELANITIS N., TETLOW P.L., GALIOTIS C., **J. Mater. Sci.**, v. 31, p. 851–860, 1996.

MELLO, C. B. Modificação das propriedades superficiais de materiais através da implantação de cromo por recoil por meio de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio, **Tese (Mestrado) Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais- São José dos Campos**, 2007.

MILLS, S. D.; LEE, D. M.; LOU, A. Y.; REGISTER, D. F.; STONE, M. L. em Proc. 20th Int. SAMPE Tech. Conf., p. 265-270, 1988.

MONTES-MORAN, M. A. et al. A study of the effect of plasma treatment on the interfacial properties of carbon fibre-thermoplastic composites. **Carbon**, v. 43, p. 1795–1799, 2005.

MOTHÉ, C. G.; de AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. iEditora, São Paulo, 2002.

MUZZY, J. D.; COLTON J. S.; **The Processing Science of Thermoplastic Composites**, in: Advanced Composites Manufacturing, cap 3, Timothy G. Gutowski (ed), Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, John Wiley & Sons, Inc. 1997.

NARDIN, M.; ASLOUN, E. M.; SCHULTZ, J. Physico-chemical interactions between carbon fibers and PEEK. **Controlled Interphases In Composites Materials**, New York, p. 285–93, 1990.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C.; **Compósitos Estruturais: Ciência E Tecnologia**. 1. Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

NOGUEIRA, C. L., Obtenção e Caracterização de Compósitos Termoplásticos Avançados à Base de Matrizes de Polipropileno Reforçados com Fibra de Carbono. Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 256 f., 2004.

NOHARA, L. B.; FILHO, G. P.; NOHARA, E. L.; KLEINKE, M. U.; REZENDE, M. C. Evaluation of carbon fiber surface treated by chemical and cold plasma processes. **Materials Research**, v. 8, p. 281-286, 2005.

NOHARA, E. L. **Estabelecimento de parâmetros de processamento de compósitos CRFC aplicados na área de elementos de fricção**. 181 f. Dissertação. (Mestrado em Ciência), Instituto tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1988.

NIU, Z. et al. Repetitive nanosecond-pulse dielectric barrier discharge and its application on surface modification of polymers, **Surface & Coatings Technology**, v. 228, p. S578–S582, 2013.

NODA, K.; TAKAHARA, A.; KAJIYAMA, T. Fatigue failure mechanisms of short glass fiber reinforced nylon 66 based on nonlinear dynamic viscoelastic measurement. **Polymer**, v. 42, p. 5803–5811, 2001.

OHSAWA T., MIWA M., KAWADE M., TSUSHIMA E., Axial compressive strength of carbon fiber. **J Appl Poly Sci**, v. 39, p.1733–43, 1990.

OKAZAKI K., NOZAKI T., Ultrashort pulsed barrier discharges and applications, **Pure & Applied Chemistry**, v. 74, n. 3, p. 447-452, 2002.

OWENS, D. K.; WENT, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. **J Appl Polym Sci**, v. 13, p. 1741–1747, 1969.

PAIVA, M. C.; NARDIN, M.; BERNARDO, C. A.; SCHULTZ, J. Influence of thermal history on the results of fragmentation tests on high-modulus carbon–fiber/polycarbonate model composites. **Compos Sci Technol**, v. 57, p. 839–843, 1997.

PANDIYARAJ, K. N.; SELVARAJAN, V.; DESHMUKH, R. R.; BOUSMINA, M. The Effect of Glow Discharge Plasma on The Surface Properties of Poly(ethylene terephthalate)(PET) Film, **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 4218-4226, 2008.

PARK, J. M. et al. Interfacial and hydrophobic evaluation of glass fiber/CNT-epoxy nanocomposites using electro-micromechanical technique and wettability test. **Composites: Part A**, v. 40, p. 1722–1731, 2009.

PARK, J. M. et al. Interfacial properties and self-sensing of single carbon fiber reinforced CNT-phenolic nanocomposites using electro-micromechanical and wettability tests. **Composites: Part B**, v. 43, p. 1171–1177, 2012.

PARK, J. M. et al. Optimum dispersion conditions and interfacial modification of carbon fiber and CNT–phenolic composites by atmospheric pressure plasma treatment, **Composites: Part B**, v. 43, p. 2272–2278, 2012.

PARK SJ, KIM BJ. Roles of acidic functional groups of carbon fiber surfaces in enhancing interfacial adhesion behavior. *Mater Sci Eng A* 2005;408:269–74.

PARK, S. J.; KIM M. H. Effect of acidic anode treatment on carbon fibers for increasing fiber–matrix adhesion and its relationship to interlaminar shear strength of composites. **J Mater Sci**, v. 35, p.1901–1905, 2000.

PARKER D. et al. **Polymers, High-Temperature** in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2002, Wiley-VCH: Weinheim.

PENETRANTE B., HSIAO M., MERRITT B., VOGTLIN G., WALLMAN P., NEIGER M., WOLF O., HAMMER T., BROER S., Pulsed corona and dielectric barrier discharge processing of NO in N₂, **Applied Physics Letters**, v. 68, i. 26, p. 3719-3721, 1996.

PONS, G.; MOREAU, E.; TOUCHARD, G. Asymmetric surface dielectric barrier discharge in air at pressure electrical properties and induced airflow characteristics, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 19, p. 3635-3642, 2005.

POP, E.; MANN, D.; WANG, Q.; GOODSON, K.; DAI, H. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. **Nano Lett**, v. 6, p. 96–100, 2006.

PROCTOR, A.; SHERWOOD, P. M. A. X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fiber surfaces-II the effect of electrochemical treatment. **Carbon**, v. 21, p. 53–9, 1983.

PRYSIAZHNYI, V. et al. Influence of humidity on atmospheric pressure air plasma treatment of aluminium surfaces. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 5467– 5471, 2012.

PUKANSZKY B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. *Eur Polym J* 2005;41:645–62.

QIAN-QIAN S.; XIAN-HUA, C. Friction and wear of rare earths modified carbon fibers filled PTFE composite under dry sliding condition. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 9000-9006, 2007.

RAGHAVENDRAN, V. K.; DRZAL, L. T.; ASKELAND, P. Effect of surface oxygen content and roughness on interfacial adhesion in carbon fiber-polycarbonate composites. **J Adhes**, v. 16, p. 1283–1306, 2002.

REZAEI, F.; YUNUS, R.; IBRAHIM, N. A. Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Materials and Design**, v. 30, p. 260 – 263, 2009.

ROBERTSON, J.; Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering**. v. 37, p. 129-281, May 2002.

RODRIGO, A. Processamiento de materiales por plasma: conceptos introductorios. In: Comisión Nacional de Energía Atômica (CNEA)/Agencia de Cooperación Internacional del Japón (JICA) (orgs). **Processamiento de materiales por plasma**. Buenos Aires, cap. 1, p. 1-19, 2005.

ROTH, J. REECE. **Industrial plasma engineering: principles**. v. 1, Bristol: Institute of Physics Publishing, p. 538, 1995.

RUOFF, R. S.; LORENTS, D. C. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 33, p. 925–930, 1995.

SALEK, M. H. Effects of Processing Parameters on the Mechanical Properties of Carbon/PEKK Thermoplastic Composite Materials. Dissertação de Mestrado em Ciência Aplicada. Concordia University Montreal, Quebec, Canada, 112 f., 2005.

SAVAGE, G. **Carbon-carbon composites**, London : Chapman and Hall. 1993.

SANTOS, A. L. R. **Estudo de polímeros comerciais tratados a plasma em pressão atmosférica**. 2010. 77 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

SANTOS, A. L.; BOTELHO, E. C.; KOSTOV, K. G.; NASCENTE, P. A. P.; DA SILVA, L. L. G. Atmospheric Plasma Treatment of Carbon Fibers for Enhancement of Their Adhesion Properties. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 41, i. 2, p. 319 - 324 , 2013

SANTOS, D. C. R. Efeitos da implantação iônica por imersão em plasmas em filmes de hidrocarbonetos polimerizados a plasma. 2004. 121 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica – Projetos e Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2004.

SCHAEFER, J. D. et al. Influence of functionalized carbon nanofibers on the single carbon fiber–epoxy matrix interface, **Composites: Part B**, v. 55, p. 41–47, 2013.

SCOTT, S. J.; FIGGURES, C. C.; DIXON, D. G.; Dielectric barrier discharge processing of aerospace materials, **Plasma Sources Sci. Technol.**, v. 13, p. 461–465, 2004.

SHARMA M. et al., Carbon fiber surfaces and composite interfases, **Composites Science and Technology**, v. 102, p. 35–50, 2014

SHERMAN, D. C.; CHEN, C. Y.; CERCENA, J. L. en Proc. Int. SAMPE Symp. and Exhib., 33, Materials: Pathway to the Future, p. 134-145, 1988.

SHINOHARA H., SATO T., SAITO F., TOMIOKA T., ARAI Y. A novel method for measuring direct compressive properties of carbon fibres using a micro-mechanical compression tester. **J Mater Sci**, v. 28, p. 6611–6, 1993.

SIEGMUND R.F., Some Newer Applications of Advanced Polymer Composites, **Chimia** v. 44(11), p. 361-364, 1990.

SILVA, M. M.; Modificação De Propriedades Superficiais De Liga Ti-6al-4v Por Processos Assistidos A Plasma, Em Baixas E Altas Temperaturas, Tese (doutorado) Instituto Tecnológico da Aeronautica- São José dos Campos, 2007.

SILVA, L.L.G. Eletrodo Em Diamante CVD Para Estudos Eletroquímicos. 2001. 171 f. Dissertação (Doutor em Ciência) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José do Campos, 2001.

SILVA, L. L. G.; ALVES, L. G.; TÓTH, A.; UEDA, M. A Study of the Effect of Nitrogen and Air Plasma Immersion Ion Implantation Treatments on the Properties of Carbon Fiber. **IEEE Transactions On Plasma Science**, v. 39, p. 3067-3071, 2011.

SILVERMAN, E. M.; JONES, R. J. em Proc. Int. SAMPE Symp. and Exhib., 33, Materials: Pathway to the Future, p. 1418-1432, 1988.

SMITH, B. W. **Fractography for Continuous Fiber Composites**. In: American Society For Metals International. Composites. Metals Park: ASM International, p. 786-793, 1993.

SOUTO C. R. O., DUARTE H. C., **Química da vida**, EDUFRN, Brasil, 2006.

SPECTOR M., CHEAL E.J., JAMISON R.D., ALTER S., MADSEN N., STRAIT L., MAHARAJ G., GAVINS A., REILLY D.T., SLEDGE C.B., Proc. 22nd Znt. SAMPE Tech. Conf., p. 1119-1130, 1990.

STARK W., JAUNICH M., MCHUGH J., Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of epoxy carbon-fibre prepregs partially cured in a discontinued autoclave analogue process, **Polymer Testing**, v. 41, p. 140-148, 2015

TENDERO C., TIXIER C., TRISTANT P., DESMAISON J., LEPRINCE P., Atmospheric pressure plasmas: A review, *Spectrochimica Acta Part B* 61 (2006) 2 – 30.

THESS, A. et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. **Science**, v. 273, p. 483–487, 1996.

THOMAS, C. R. **Essentials of carbon-carbon composites**, Great Britain: The Royal Society of Chemistry, 1993

TREACY, M. M. J.; EBBESEN, T. W.; GIBSON, J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. **Nature**, v. 381, p. 678–680, 1996.

TSAI, J.; SUN, C. T. Dynamic compressive strengths of polymeric composites. **Int J Solids Struct**, v. 41, p. 3211–3224, 2004.

UEDA, M.; Melhoramento das propriedades superficiais de componentes de uso industrial por implantação iônica tridimensional, **Pesquisa FAPESP**, Edição Impressa 106, Dec 2004.

UEDA, M. et al. Improvements of Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) and Deposition (PIII&D) Processing for Materials Surface Modification. **Surface & Coatings Technology**, v. 229, p. 97-104, aug 2012.

UOMOTO T., HODHOD H., Seisan Kenkyu, v. 43(3), p. 161-164, 1991.

VAUTARD, F.; XU, L.; DRZAL, L. T. Carbon fiber–vinyl ester interfacial adhesion improvement by the use of an epoxy coating. **Major accomplishment in compositematerials and sandwiches structures**, p. 27–50, 2010.

VAUTARD, F.; OZCAN, S.; MEYER, H. Properties of thermo-chemically surface treated carbon fibers and of their epoxy and vinyl ester composites, **Composites: Part A**, v. 43, p. 1120–1133, 2012.

VAUTARD, F. et al. Influence of the carbon fiber surface microstructure on the surface chemistry generated by a thermo-chemical surface treatment. **Applied Surface Science**, v. 261, p. 473– 480, 2012.

VICKERS, P. E.; WATTS, J. F.; PERRUCHOT, C.; CHEHIMI, M. M. The surface chemistry and acid-base properties of a pan-based carbon fibre. **Carbon**, v. 38, p. 675-689, 2000.

VOLLEBREGT, S.; et al, Influence of the growth temperature on the first and secondorder Raman band ratios and widths of carbon nanotubes and fibers, **Carbon**, v. 50 p. 3542 – 3554, 2012

WAGNER, H.E.; BRANDERBURG, R.; KOSLOV, K.V.; SONNENFELD, A.; MICHEL, P.; BEHNKE, J.F. The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment, **Vacuum**, v. 71, n. 3, p. 417-436, may 2003.

WANG, H. et al. Mechanical and biological characteristics of diamond-like carbon coated poly aryl-ether-ether-ketone, **Biomaterials**, v. 31, p. 8181-8187, august 2010.

WASEEM, S. F.; GARDNER, S. D.; HE, G. R.; JIANG, W. B.; PITTMAN, U. Adhesion and surface analysis of carbon fibres electrochemically oxidized in aqueous potassium nitrate. **J Mater Sci**, v. 33, p. 3151–3162, 1998.

WEISS R. **Cryogenics**, v. 31(4), p. 319-322, 1991.

WEN, H. C. et al. Effects of ammonia plasma treatment on the surface characteristics of carbon fibers. **Surface & Coatings Technology**, v. 200 p. 3166 – 3169, 2006.

WHANG, W. T.; LIU, W. L. SAMPE Q. 22(1), 3-9, 1990.

WILDOER, J. W. G.; VENEMA, L. C.; RINZLER, A. G.; SMALLEY, R. E.; DEKKER, C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. **Nature**, v. 391, p. 59–62, 1998.

WU, G. et al. Effects of surface alloying on electrochemical corrosion behavior of oxygen-plasma-modified biomedical magnesium alloy. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 3186–3195, 2012.

XI, M. et al. Surface modification of aramid fiber by air DBD plasma at atmospheric pressure with continuous on-line processing. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 6029–6033, 2008.

XU, J. et al. Formation of hydrophobic coating on PMMA surface using unipolar nanosecond-pulse DBD in atmospheric air, **Journal of Electrostatics**, v. 71, p. 435 – 439, 2013.

XU Z, CHEN LI, HUANG Y, LI J, WU X, LI X, et al. Wettability of carbon fibers modified by acrylic acid and interface properties of carbon fiber/epoxy. *Eur Polym J* 2008;444:494–503.

XU Z, HUANG Y, ZHANG C, CHEN G. Influence of rare earth treatment on interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites. *Mater Sci Eng A* 2007;444:170–7.

YOSOMIKA R., et al. Adhesion and Bonding in Composites. Ed. Marcel Dekker, Inc, New York, 1990.

YOUNG J. W., DOUGHERTY T. A., **Acta Astronaut.** v. 4(7-8), p. 833-846, 1977.

YUAN, H.; WANG, C.; ZHANG, S.; LIN, X. Effect of Surface Modification on Carbon Fiber and its Reinforced Phenolic Matrix Composite. **Applied Surface Science**, v. 259, p. 288-293, oct. 2012.

YUAN H., ZHANG S., LIAO C., HE S., AN F. Improved interfacial adhesion in carbon fiber/polyether sulfone composites through an organic solvent-free polyamic acid sizing, **Applied Surface Science**, v. 279, p. 279– 284, 2013.

ZHANG H, ZHANG Z, BREIDT C. Comparison of short carbon fibre surface treatments on epoxy composites: I. Enhancement of the mechanical properties. *Compos Sci Tech* 2004;64:2021–8.

ZHANG J. Y., BOYD I. W., Efficient excimer ultraviolet sources from a dielectric barrier discharge in rare-gas/halogen mixtures, **Journal of Applied Physics**, v. 80, i. 2, p. 663-638, 1996.

ZHANG K., ZHANG G., LIU B., WANG X., LONG S., YANG J., Effect of aminated polyphenylene sulfide on the mechanical properties of short carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide composites, **Composites Science and Technology**, v. 98, p. 57-63, 2014

ZIMMERMAN M.C., ALEXANDER H., PARSONS J.R., BAJPAI P.K., ACS Symp. Ser., v. 457, High- Tech. Fibrous Materials, American Chemical Society, Washington, D.C., p. 132-148, 1991.

APÊNDICE A - REFERÊNCIAS TABELA 4

- 1 Tiwari S, Sharma M, Panier S, Mutel B, Mitschang P, Bijwe J. Influence of cold remote nitrogen oxygen plasma treatment on carbon fabric and its composites with specialty polymers. *J Mater Sci* 2011;46(4):964–74.
- 2 Montes-Moran MA, Martinez-Alonso A, Tascon JMD, Young RJ. Effects of plasma oxidation on the surface and interfacial properties of ultra-high modulus carbon fibres. *Composites Part A* 2001;32:361–71.
- 3 Montes-Moran MA, Young RJ. Raman spectroscopy study of high-modulus carbon fibres: effect of plasma-treatment on the interfacial properties of single-fibre-epoxy composites Part II: Characterisation of the fibre–matrix interface. *Carbon* 2002;40:857–75.
- 4 Jang J, Yang H. The effect of surface treatment on the performance improvement of carbon fiber/polybenzoxazine composites. *J Mater Sci* 2000;35:2297–303.
- 5 Ma K, Wang B, Chen P, Zhou X. Plasma treatment of carbon fibers: nonequilibrium dynamic adsorption and its effect on the mechanical properties of RTM fabricated composites. *Appl Surf Sci* 2011;257:3824–30.
- 6 Lew C, Chowdhury F, Hosur MV, Netravali AN. The effect of silica (SiO₂) nanoparticles and ammonia/ethylene plasma treatment on the interfacial and mechanical properties of carbon-fiber-reinforced epoxy composites. *J Adhes Sci Technol* 2007;21(14):1407–24.
- 7 Song W, Gu A, Liang G, Yuan L. Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites. *Appl Surf Sci* 2011;257:4069–74.

- 8 Koster KF, Schwartz P. Influence of acetylene plasma treatment on the torsional fatigue of carbon fiber-reinforced composite strands. *Compos Sci Technol* 2000;60:2005–10.
- 9 Feih S, Schwartz P. Modification of the carbon fiber/matrix interface using gas plasma treatment with acetylene and oxygen. *J Adhes Sci Technol* 1998;12:523–39.
- 10 Miller B, Muri P, Rebenfeld L. A microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface. *Compos Sci Technol* 1987;28:17–32.
- 11 Tsutsumi K, Ban K, Shibata K. Wettability and adhesion characteristics of plasma treated carbon fibers. *J Adhes* 1996;57:45–53.
- 12 Montes-Moran MA, Hattum FWJ, Nunes JP, Martinez A, Tascon JMD, Bernardo CA. A study of the effect of plasma treatment on the interfacial properties of carbon fibre thermoplastic composites. *Carbon* 2005;43:1778–814.
- 13 Lu C, Chen P, Yu Q, Ding Z, Lin Z, Li W. Interfacial adhesion of plasma-treated carbon fiber/poly(phthalazinone ether sulfone ketone) composite. *J Appl Polym Sci* 2007;106:1733–41.
- 14 Montes-Moran MA, Martinez A, Tascon JMD, Paiva MC, Bernardo CA. Effects of plasma oxidation on the surface and interfacial properties of carbon fibres/polycarbonate composites. *Carbon* 2001;39:1057–68.
- 15 Zhang X, Huang Y, Wang T. Plasma activation of carbon fibres for polyarylacetylene composites. *Surf Coat Technol* 2007;201:4965–8.
- 16 Paiva MC, Bernardo CA, Nardin M. Mechanical, surface and interfacial characterisation of pitch and PAN-based carbon fibres. *Carbon* 2000;38(9):1323–37.

- 17 Severini F, Formaro L, Pegoraro M, Posca L. Chemical modification of carbon fiber surfaces. *Carbon* 2002;40:735–41.
- 18 Mahfuz H, Powell F, Granata R, Hosur M, Khan M. Coating of carbon fiber with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) to enhance mechanical properties and durability of carbon/vinyl ester composites. *Materials* 2011;4:1619–31.
- 19 Park SJ, Seo MK, Rhee KY. Studies on mechanical interfacial properties of oxyfluorinated carbon fibers-reinforced composites. *Mater Sci Eng A* 2003;356:219–26.
- 20 Fukunaga A, Ueda S, Nagumo M. Air-oxidation and anodization of pitch-based carbon fibers. *Carbon* 1999;37:1081–5.
- 21 Fukunaga A, Ueda S. Anodic surface oxidation for pitch-based carbon fibers and the interfacial bond strengths in epoxy matrices. *Compos Sci Technol* 2000;60(2):249–54.
- 22 Park SJ, Kim MH. Effect of acidic anode treatment on carbon fibers for increasing fiber–matrix adhesion and its relationship to interlaminar shear strength of composites. *J Mater Sci* 2000;35:1901–5.
- 23 Liu L, Song YJ, Fu HJ, Jiang ZX, Zhang XZ, Wu LN, et al. The effect of interphase modification on carbon fiber/polyarylacetylene resin composites. *Appl Surf Sci* 2008;254:5342–7.
- 24 Kettle AP, Beck AJ, OToole L, Jones FR, Short RD. Plasma polymerisation for molecular engineering of carbon fibre surfaces for optimised composites. *Compos Sci Technol* 1997;57:1023–32.

- 25 Xu Z, Wu X, Sun Y, Jiao Y, Li J, Chen L, et al. Surface modification of carbon fiber by redox-induced graft polymerization of acrylic acid. *J Appl Polym Sci* 2008;108:1887–92.
- 26 Xu Z, Chen Li, Huang Y, Li J, Wu X, Li X, et al. Wettability of carbon fibers modified by acrylic acid and interface properties of carbon fiber/epoxy. *Eur Polym J* 2008;444:494–503.
- 27 Tiwari S, Bijwe J, Panier S. Tribological studies on polyetherimide composites based on carbon fabric with optimized oxidation treatment. *Wear* 2011;271:2252–60.
- 28 Tiwari S, Bijwe J, Panier S. Optimization of surface treatment to enhance fiber–matrix interface and performance of composites. *Wear* 2012;274–275:326–34.
- 29 Xu Z, Huang Y, Zhang C, Chen G. Influence of rare earth treatment on interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites. *Mater Sci Eng A* 2007;444:170–7.
- 30 Xu Z, Huang Y, Song Y, Zhang C, Liu L. Surface characteristics of rare earth treated carbon fibers and interfacial properties of composites. *J Rare Earths* 2007;25:462–8.
- 31 Xu Z, Huang Y, Zhang C, Liu L, Zhang Y, Wang L. Effect of c-ray irradiation grafting on the carbon fibers and interfacial adhesion of epoxy composites. *Compos Sci Technol* 2007;67:3261–70.
- 32 Wan YZ, Wang YL, Huang Y, Luo HL, Chen GC, Yuan CD. Effect of surface treatment of carbon fibers with c-ray radiation on mechanical performance of their composites. *J Mater Sci* 2005;40:3355–9.
- 33 Park SJ, Seo MK, Rhee KY. Effect of Ar⁺ ion beam irradiation on the physicochemical characteristics of carbon fibers. *Carbon* 2003;41:579–625.

- 34 Li JQ, Huang YD, Fu SY, Yang LH, Qu H, Wu G. Study on the surface performance of carbon fibres irradiated by c-ray under different irradiation dose. *App Surf Sci* 2010;256:2000–4.
- 35 Tiwari S, Bijwe J, Panier S. Gamma radiation treatment of carbon fabric to improve the fiber–matrix adhesion and tribo-performance of composites. *Wear* 2011;271:2184–92.
- 36 Tiwari S, Bijwe J, Panier S. Polyetherimide composites with gamma irradiated carbon fabric: studies on abrasive wear. *Wear* 2011;270:688–94.
- 37 Tiwari S, Bijwe J, Panier S. Role of Nano-YbF₃ treated carbon fabric on improving abrasive wear performance of polyetherimide composites. *Tribol Lett* 2011;42:293–300.
- 38 Tiwari S, Bijwe J, Panier S. Enhancing the adhesive wear performance of polyetherimide composites through nano-particle treatment of the carbon fabric. *J Mater Sci* 2012;47:2891–8.
- 39 Rashkovan IA, Korabelnikov YG. The effect of fiber surface treatment on its strength and adhesion to the matrix. *Compos Sci Technol* 1997;57:1017–22.
- 40 Cao H, Huang Y, Zhang Z, Sun J. Uniform modification of carbon fibers surface in 3-D fabrics using intermittent electrochemical treatment. *Compos Sci Technol* 2005;65:1655–62.
- 41 Hung KB, Li J, Fan Q, Chen ZH. The enhancement of carbon fiber modified with electropolymer coating to the mechanical properties of epoxy resin composites. *Composites Part A* 2008;39:1133–40.
- 42 Li J. Interfacial studies on the O₃ modified carbon fiber-reinforced polyamide 6 composites. *Appl Surf Sci* 2008;255:2822–4.

- 43 Guo H, Huang YD, Meng LH, Liu L, Fan DP, Liu DX. Interface property of carbon fibers/epoxy resin composite improved by hydrogen peroxide in supercritical water. *Mater Lett* 2009;63:1531–4.
- 44 Kim SY, Baek SJ, Youn JR. New hybrid method for simultaneous improvement of tensile and impact properties of carbon fiber reinforced composites. *Carbon* 2011;49:5329–38.
- 45 Qian H, Bismarck A, Greenhalgh ES, Shaffer SP. Carbon nanotube grafted carbon fibres: a study of wetting and fibre fragmentation. *Composites Part A* 2010;41:1107–14.
- 46 Lv P, Feng Y, Zhang P, Chen H, Zhao N, Feng W. Increasing the interfacial strength in carbon fiber/epoxy composites by controlling the orientation and length of carbon, nanotubes grown on the fibers. *Carbon* 2011;49:4665–73.
- 47 Suraya AR, Sharifah SMZ, Yunus SR, Azowa IR. Growth of carbon nanotubes on carbon fibres and the tensile properties of resulting carbon fibre reinforced polypropylene composites. *J Eng Sci Technol* 2009;4:400–8.
- 48 Bekyarova E, Thostenson ET, Yu A, Kim H, Gao J, Tang J, et al. Multiscale carbon nanotube carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites. *Langmuir* 2007;23:3970–4.
- 49 Zhang FH, Wang RG, He XD, Wang C, Ren LN. Interfacial shearing strength and reinforcing mechanisms of an epoxy composite reinforced using a carbon nanotube/carbon fiber hybrid. *J Mater Sci* 2009;44:3574–7.
- 50 Guo J, Lu C, An F, He S. Preparation and characterization of carbon nanotubes/carbon fiber hybrid material by ultrasonically assisted electrophoretic deposition. *Mater Lett* 2012;66:382–4.

51 Guo J, Lu C. Continuous preparation of multiscale reinforcement by electrophoretic deposition of carbon nanotubes onto carbon fiber tows. *Carbon* 2012;50:3092–116.

52 Lee SB, Choi O, Lee W, Yi JW, Kim BS, Byun JH. Processing and characterization of multi-scale hybrid composites reinforced with nanoscale carbon reinforcements and carbon fibers. *Composites Part A* 2011;42:337–44.

53 Zhang X, Fan X, Yan C, Li H, Zhu Y, Li X, et al. Interfacial microstructure and properties of carbon fiber composites modified with graphene oxide. *Appl Mater Interf* 2012;4:1543–52.

APÊNDICE B - REVISÃO DA LITERATURA DA CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL E QUÍMICA DA FC

B.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A principal função do MEV é produzir uma imagem de aparência tridimensional varrendo a superfície de uma amostra com feixe de elétrons. A forma e o tamanho dos acidentes topográficos na superfície de uma amostra sólida podem ser visualizados com uma resolução e riqueza de detalhes impossíveis de serem alcançados em um microscópio óptico. Alguns números típicos mostram a vantagem de um MEV, que tem resolução de cerca de 4 nm, enquanto que no óptico é de 0,5 μm , profundidade de foco de 300 vezes maior do que um microscópio óptico e uma ampliação nominal nos equipamentos mais modernos de até 500.000 vezes, evidenciando detalhes únicos da superfície do material (SILVA, 2001).

A imagem no MEV pode ser formada de duas maneiras:

a) imagem por Elétrons Secundários (ES): são aqueles elétrons retirados de átomos da amostra, devido às interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos da banda de condução nos metais ou de valência nos semicondutores e isolantes. Por definição, os elétrons que são emitidos da amostra com energia inferior a 50 eV são chamados de elétrons secundários. Na microscopia eletrônica de varredura o sinal que fornece a imagem de maior resolução é a dos elétrons secundários. Isto é resultado da profundidade de onde são originados os sinais, ou seja, do volume de interação.

b) imagem por Elétrons Retro-Espalhados (ERE): o sinal de elétrons retroespalhados resulta de uma sequência de colisões elásticas e inelásticas, no qual a mudança de direção é suficiente para retirá-lo da amostra. Os elétrons retroespalhados produzem um sinal muito importante para a obtenção de imagens no MEV. O sinal de ERE resultante das interações que ocorreram mais para o interior da amostra, com ERE de baixa energia, é proveniente da região do volume de interação com maior diâmetro do que o diâmetro do feixe primário. Portanto, a resolução da imagem gerada por esses elétrons é inferior a resolução da imagem correspondente dos ES.

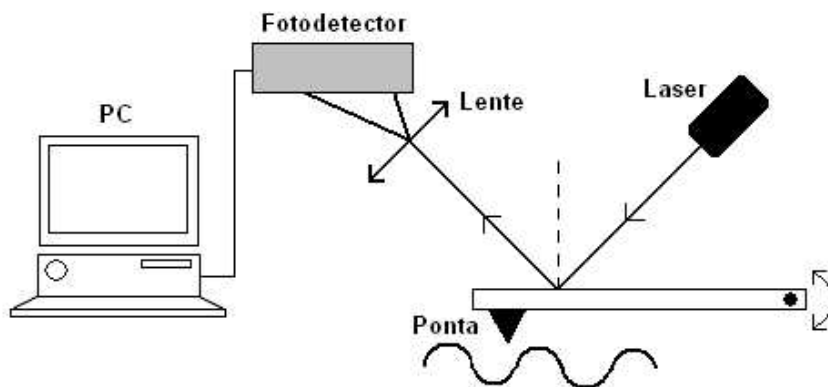
B.2 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy*, AFM) tem sido utilizada no estudo de diversas superfícies de variados materiais. Esta técnica baseia-se no processo de varredura por sonda, permitindo visualizar a topografia tridimensional de uma superfície na escala nanométrica (SANTOS, 2010).

A sonda de um microscópio de força atômica é constituída de uma pequena alavanca (cantiléver) contendo uma ponta muito fina (menos de 100 Å) em uma de suas extremidades. Durante a varredura, as interações interatômicas entre a ponta de prova e a superfície da amostra causa a deflexão do cantiléver, que acompanha as variações topográficas da superfície. Um feixe de laser refletido sobre o cantiléver incide em um fotodetector, gerando uma diferença de potencial (ddp) entre suas extremidades. A ddp depende da área iluminada pelo feixe, que por sua vez depende da inclinação do cantiléver. Os sinais da ddp são amplificados e enviados a um computador que gera o mapa topográfico da área caracterizada. A Figura 58 apresenta um diagrama esquemático de funcionamento de um microscópio de força atômica (SANTOS, 2004).

O microscópio de força atômica pode ser operado em três modos principais: modo de contato (*Contact Mode*); modo de não contato (*Non Contact Mode*) e modo intermitente (*Tapping Mode*). As imagens obtidas com diferentes modos estão relacionadas com a natureza das forças envolvidas: repulsão coulombiana (modo de contato); força de van der Waals (modo de não contato e modo intermitente); força magnética; força de atrito; etc.

Figura 58 - Diagrama esquemático de um microscópio de força atômica



Fonte: (SANTOS, 2010).

No modo de contato, a imagem é obtida com ponta de prova deslizando suavemente sobre a amostra. As deflexões laterais estão relacionadas com forças de atrito entre a ponta e a superfície. Este modo é indicado para amostras rígidas. No modo de não contato, o cantiléver oscila sobre a amostra sem tocá-la. Assim, a sonda apenas contorna a superfície da amostra, de modo que não há contaminação da ponta de prova com o material retirado da amostra. No modo intermitente, o cantiléver vibra sobre a amostra, tocando suavemente sua superfície. Isso elimina os efeitos de forças laterais entre a sonda e a superfície.

A análise de AFM permite não só o mapeamento de uma superfície, mas o estudo das propriedades mecânicas da mesma. A rugosidade média R_a e a rugosidade quadrática média R_q são comumente utilizadas para caracterizar uma superfície.

A rugosidade média R_a é a média aritmética de todos os desvios do perfil de rugosidade em relação a um plano médio, como apresentado na Equação 8 (SANTOS, 2004; DUMITRASCU, et al, 2002).

$$R_a = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} |z(xy)| dx dy \quad (8)$$

Enquanto que a rugosidade quadrática média R_q é o valor quadrático médio de todos os desvios do perfil de rugosidade em relação a um plano médio, conforme apresentado pela Equação 9 (ESENA, et al, 2005; PANDIYARAJ, et al, 2008):

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} z^2(x,y) dx dy} \quad (9)$$

onde, L_x e L_y são os lados do plano médio.

B.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Um espectro Raman é obtido geralmente usando-se luz visível. A energia de um fóton de luz visível é bem maior que as transições fundamentais vibracionais em moléculas nos sólidos,

assim, os fótons visíveis não são absorvidos. Ao invés disso, esses fótons passam por um processo de espalhamento inelástico, perdendo parte de sua energia. A perda de energia do fóton corresponde à energia de uma transição vibracional na molécula. Como resultado da perda de sua energia, o fóton visível espalhado muda sua frequência. O efeito Raman é quantificado da seguinte maneira: somente 1 fóton entre 10^{12} fótons incidentes no material é espalhado com efeito Raman. Entretanto, a existência de lasers visíveis potentes e detectores fotomultiplicadores muito eficientes para a luz visível, faz a técnica bastante prática (JUNIOR, GRASSELLI, 1977).

Carbonos grafiticos e outros carbonos amorfos apresentando ligações do tipo sp^2 são fortes espalhadores Raman. A espectroscopia Raman é uma ferramenta de análise não destrutiva, que vem permitindo a ampliação da sua utilização na caracterização de diamantes e materiais carbonosos em geral. Este instrumento fornece informações úteis sobre a presença de fases e alterações na estrutura do material em análise (BURAKOWSKI, 2001). A espectroscopia Raman é capaz de distinguir zonas com baixa, média e alta organização estrutural em materiais carbonosos. A distinção de maior ou menor ordenamento de planos basais grafiticos é dada por bandas de ordem (banda G) e desordem (banda D) em espectros Raman. As bandas em 1366 e 1585 cm^{-1} , designadas por bandas D e G, respectivamente, são as linhas espectrais mais características do espectro Raman de materiais carbonosos (SILVA, 2001).

B.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE ALTA RESOLUÇÃO (DRX)

A técnica de difração de raios-X é muito utilizada na caracterização de estruturas cristalinas, podendo fornecer informações qualitativas e quantitativas, de forma não destrutiva. É representada pelo fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica da estrutura cristalina, o fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg. Admitindo-se que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incida sobre um cristal a um ângulo θ , chamado ângulo de Bragg, a equação de Bragg é formulada (Equação 10) (MELLO, 2007; BOTELHO, 2002):

$$n\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (10)$$

onde, θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, d é a distância entre os planos de átomos e n a ordem da difração. Cada material possui um padrão próprio de difração, o que permite a esta técnica identificá-los, bem como suas fases cristalinas e componentes. De forma geral, esta técnica de caracterização foi empregada com o intuito de avaliar se houve a formação de novas fases após o tratamento 3IP, como por exemplo a formação de nitretos.

B.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*X-Ray Photoelectronic Spectroscopy*, *XPS*) é uma técnica muito importante na caracterização de superfícies. Conhecida também como espectroscopia eletrônica para análise química (*Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis*, *ESCA*), é fundamentada no efeito fotoelétrico, consistindo no bombardeamento da superfície com raios X monoenergéticos e análise das energias dos elétrons emitidos das camadas internas dos átomos.

Quando fótons com energia $h\nu$ incidem sobre a superfície, elétrons podem ser emitidos, vencendo as forças atrativas que os ligam ao átomo. A energia cinética K dos fotoelétrons emitidos é dada pela relação de Einstein (equação 11):

$$K = h\nu - E_L - \Phi \quad (11)$$

onde, E_L é a energia de ligação dos elétrons ao átomo e Φ é a função trabalho necessária para o elétron vencer as colisões ao sair do sólido. Os caminhos livres médios destes fotoelétrons nos sólidos são de apenas 0,5 a 3,0 nm, ou seja, apenas a superfície do material está sendo caracterizada.

Como a energia dos fótons $h\nu$ é bem definida e a função trabalho Φ é previamente conhecida, então medindo-se a energia cinética K dos fotoelétrons emitidos pode-se determinar a

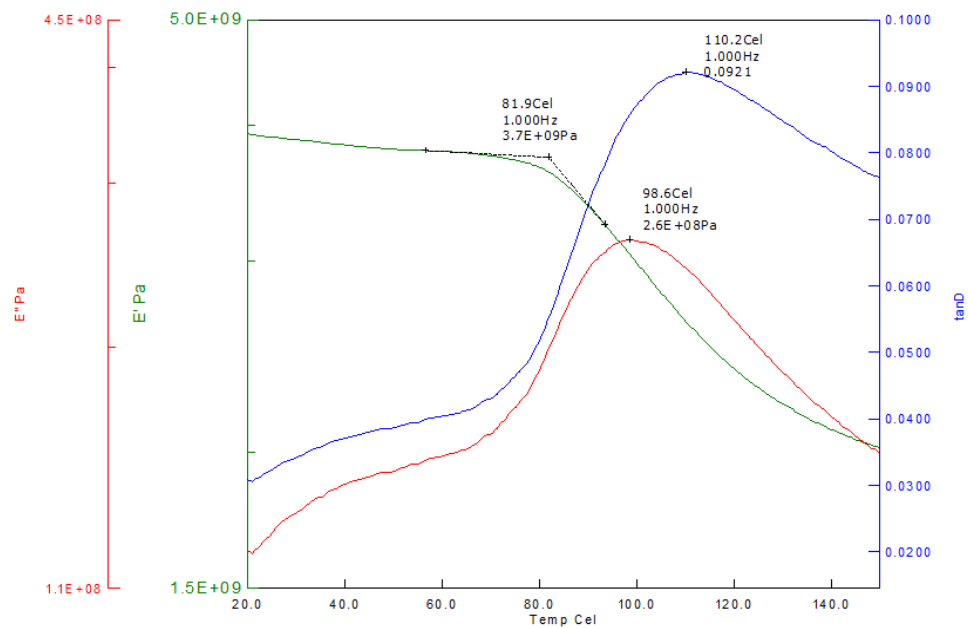
energia de ligação E_L dos mesmos aos átomos. Logo, é possível identificar e determinar a concentração dos elementos presentes na superfície.

Em um equipamento de análise de XPS as amostras são colocadas em uma câmara de alto vácuo e raios X são incididos sobre estas. Os fotoelétrons ejetados e retirados passam por um espectrômetro de massa e são contados em um detector. Obtém-se então, no sistema de aquisição de dados, o espectro estendido que apresenta as fotoemissões numa longa faixa de energia, sendo possível identificar qualquer elemento químico (exceto hidrogênio e hélio) (SANTOS, 2004).

Para determinar os tipos de ligações químicas presentes nas amostras, utiliza-se um espectro de alta resolução e com menor varredura. Isso é feito localizando-se a posição exata de cada pico e utilizando valores tabelados da energia de ligações.

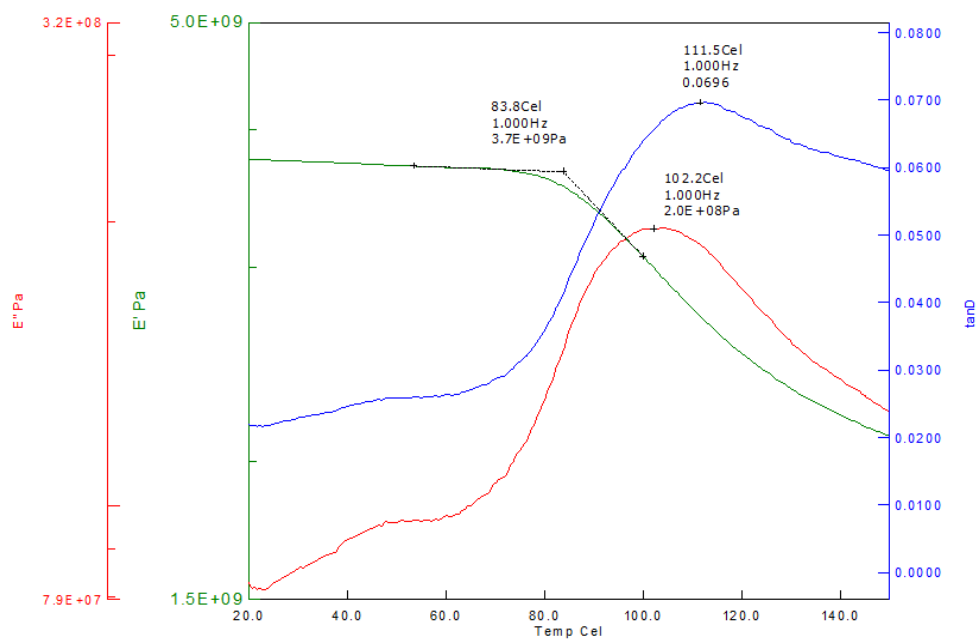
**APÊNDICE C - CURVAS DE ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA UTILIZADAS PARA
SE OBTER OS PONTOS DA FIGURA 43 (SEÇÃO 4.1.3.1.)**

Figura 59 – Curvas obtidas por DMA da amostra não tratada



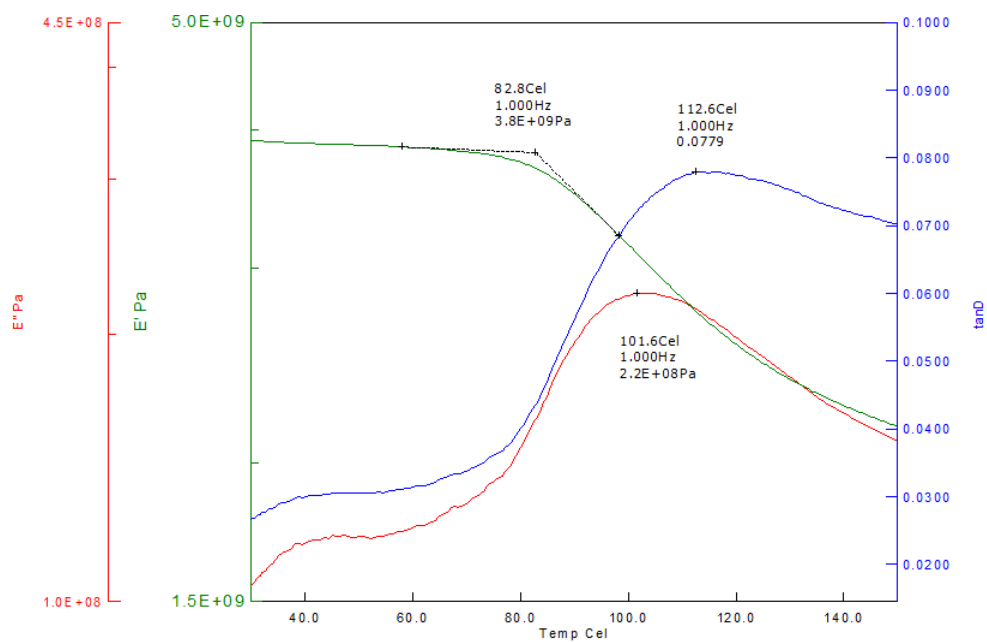
Fonte: Próprio Autor.

Figura 60 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por DBD durante 30 s



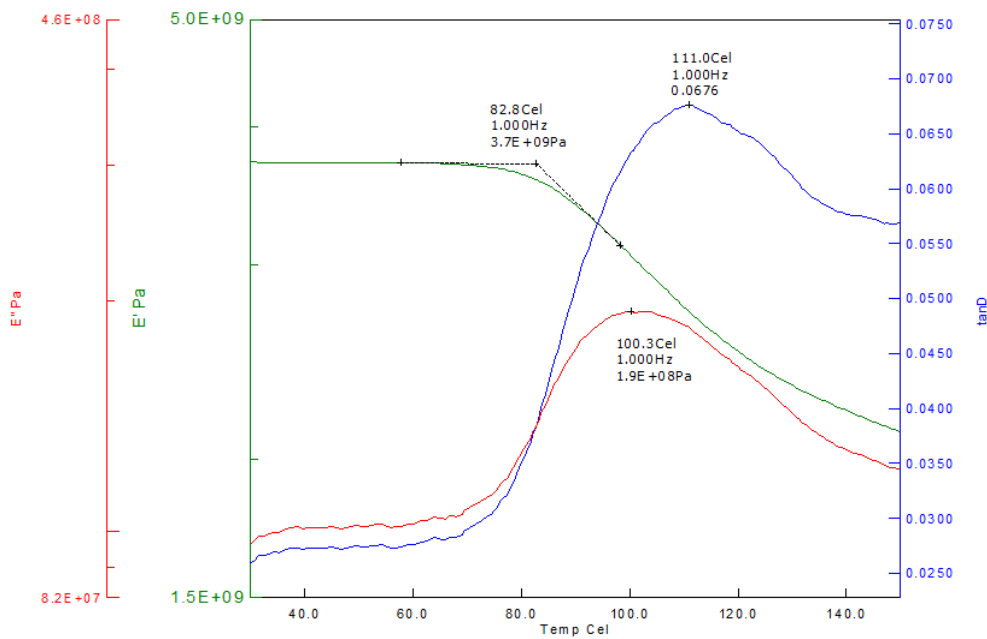
Fonte: Próprio Autor.

Figura 61 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por DBD durante 60 s



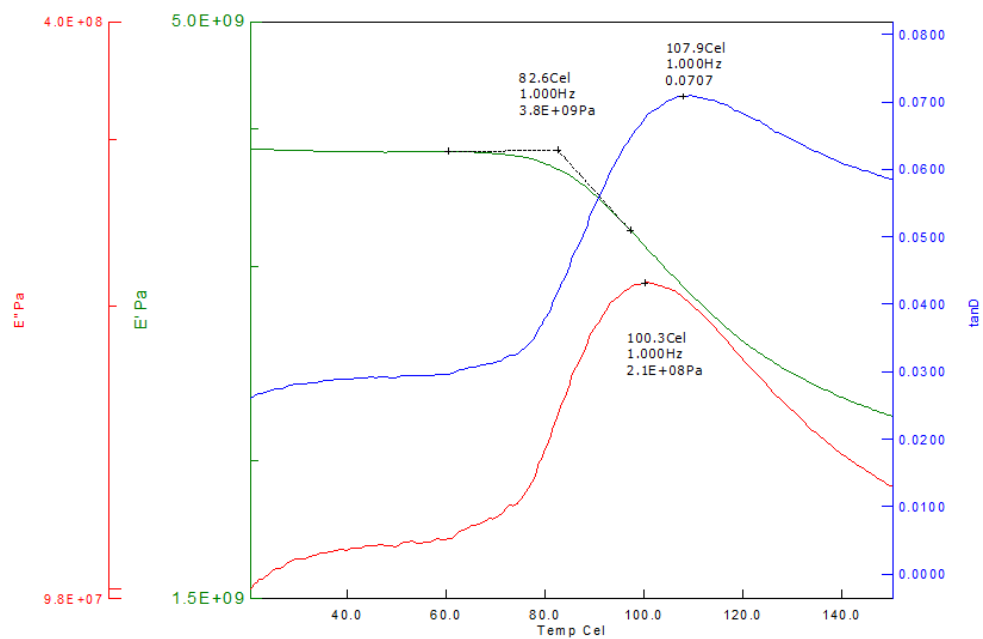
Fonte: Próprio Autor.

Figura 62 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por DBD durante 120 s



Fonte: Próprio Autor.

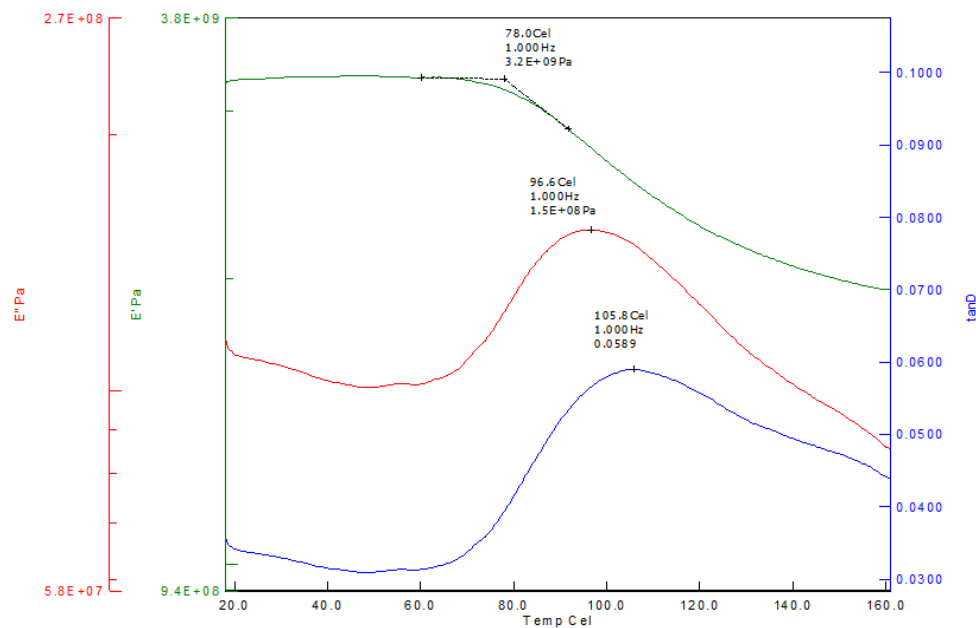
Figura 63 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por DBD durante 180 s



Fonte: Próprio Autor.

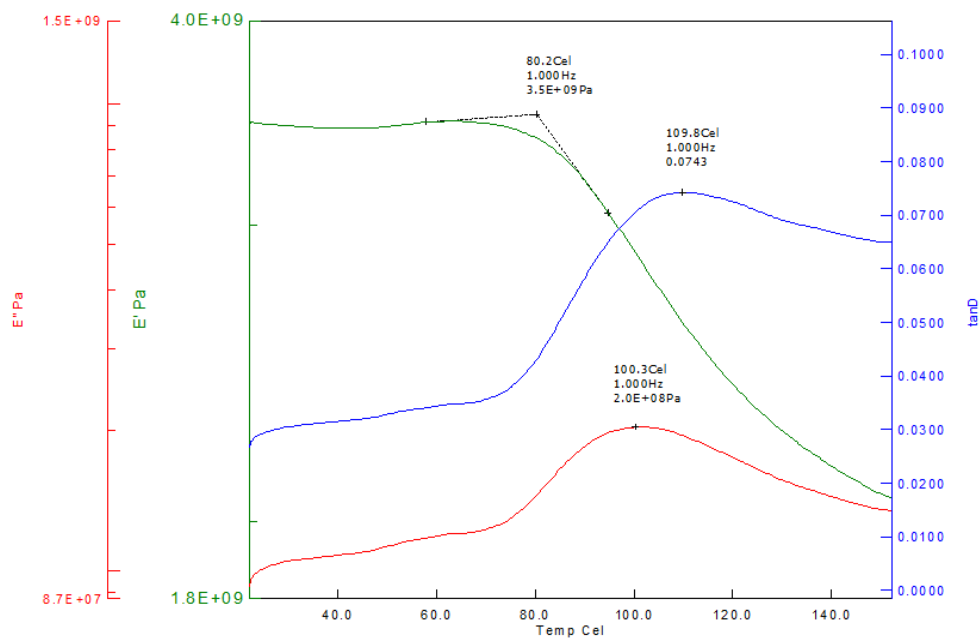
APÊNDICE D - CURVAS DE ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA UTILIZADAS PARA SE OBTER OS PONTOS DA FIGURA 55 (SEÇÃO 4.2.2.1)

Figura 64 – Curvas obtidas por DMA da amostra não tratada



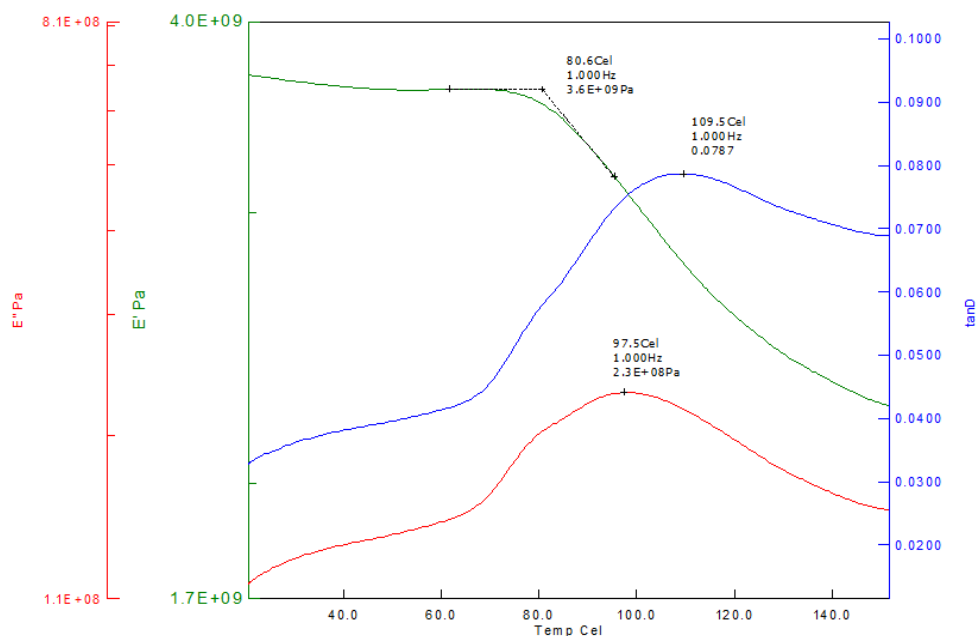
Fonte: Próprio Autor.

Figura 65 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por 3IP de ar durante 5 min



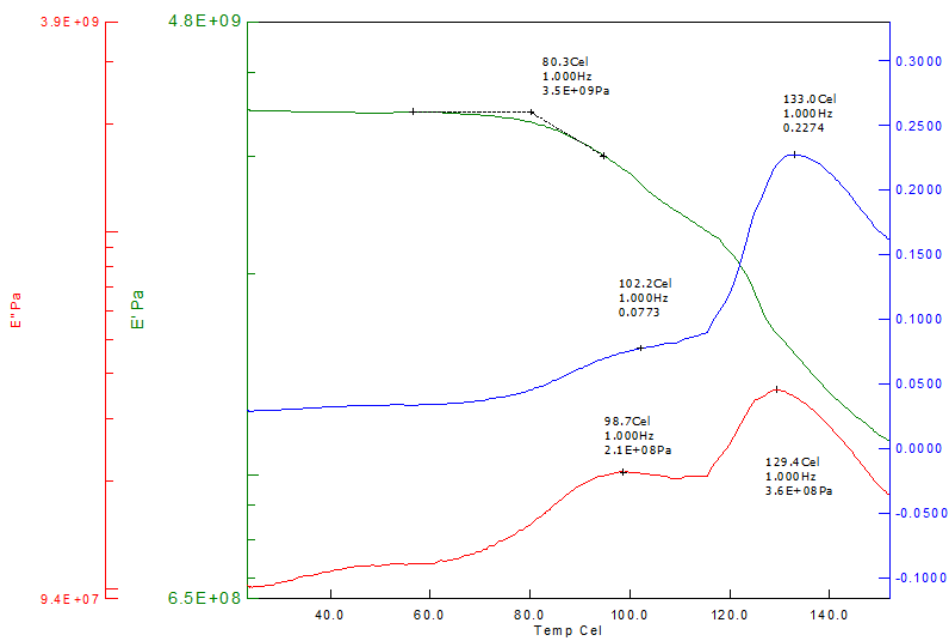
Fonte: Próprio Autor.

Figura 66 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por 3IP de ar durante 10 min



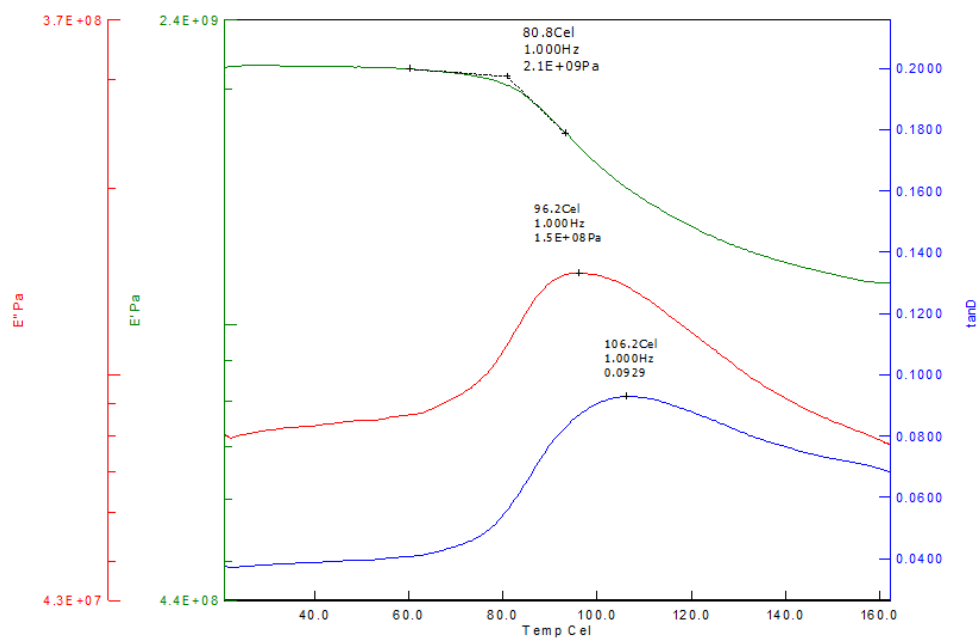
Fonte: Próprio Autor.

Figura 67 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por 3IP de ar durante 15 min



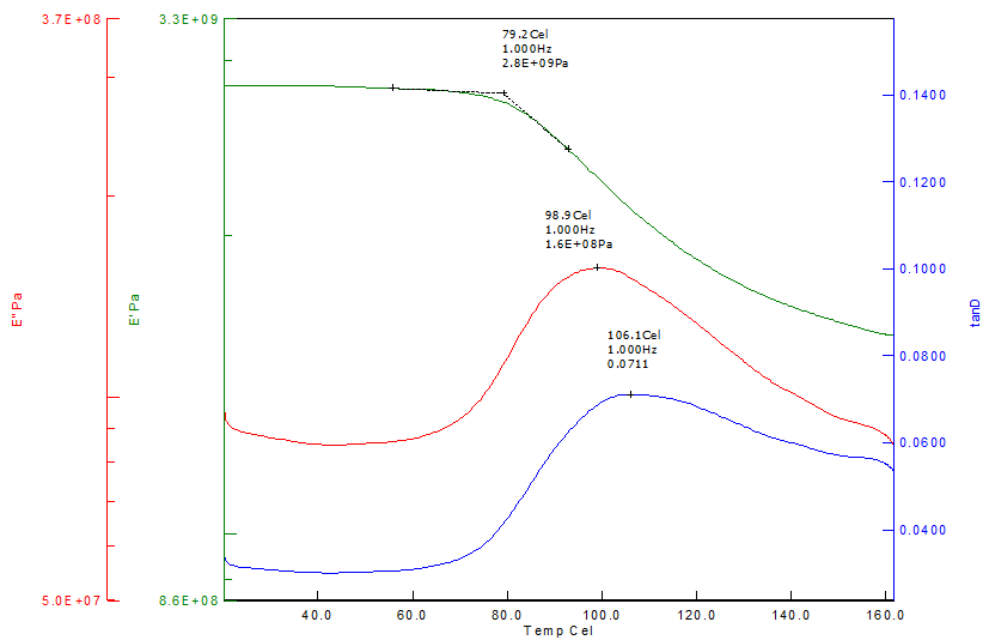
Fonte: Próprio Autor.

Figura 68 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por 3IP de ar durante 20 min



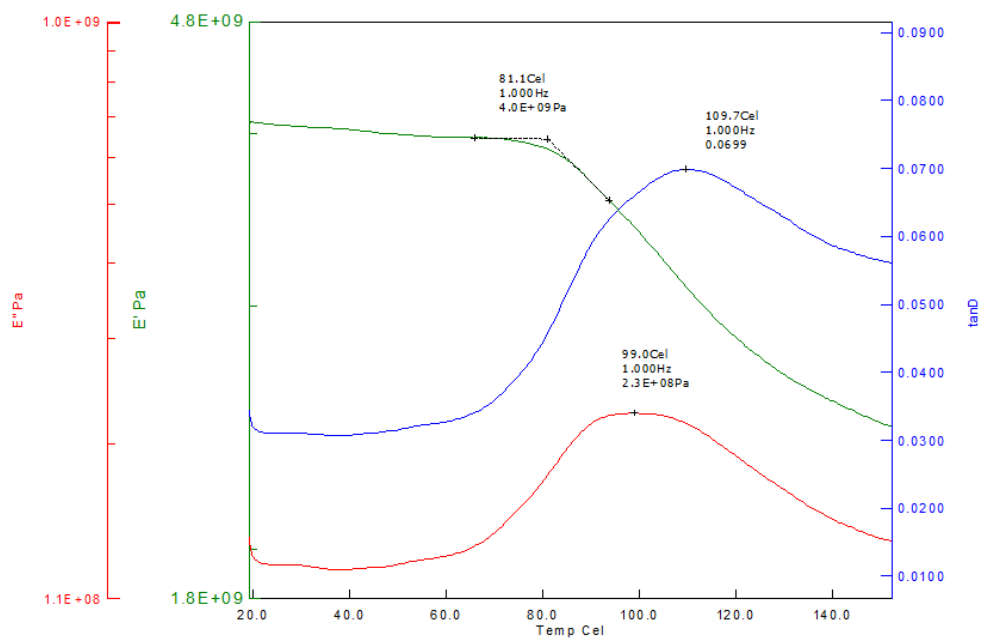
Fonte: Próprio Autor.

Figura 69 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por 3IP de ar durante 30 min



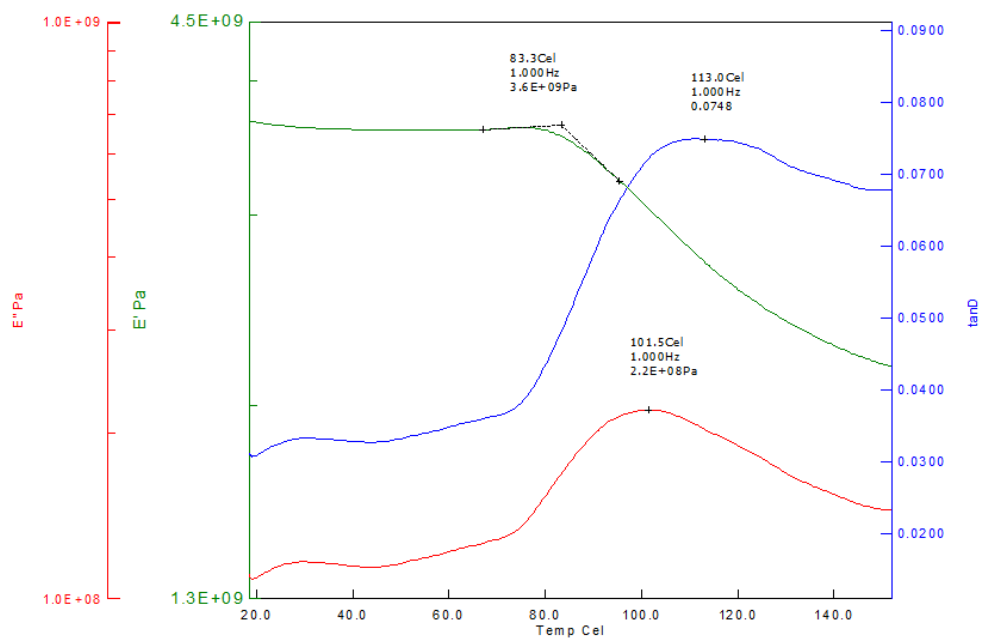
Fonte: Próprio Autor.

Figura 70 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por 3IP de N₂ durante 5 min



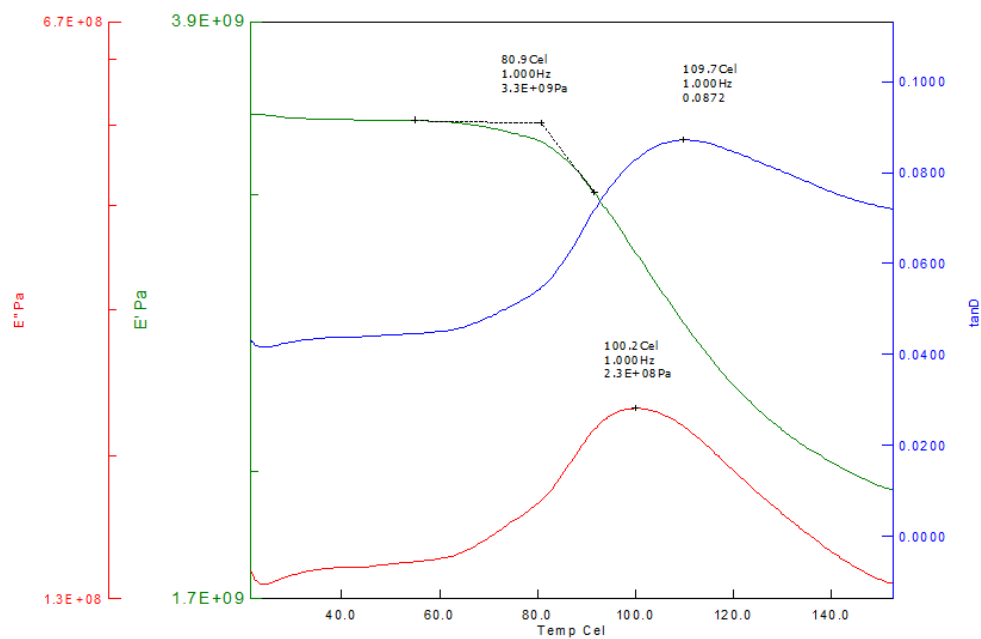
Fonte: Próprio Autor.

Figura 71 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por 3IP de N₂ durante 10 min



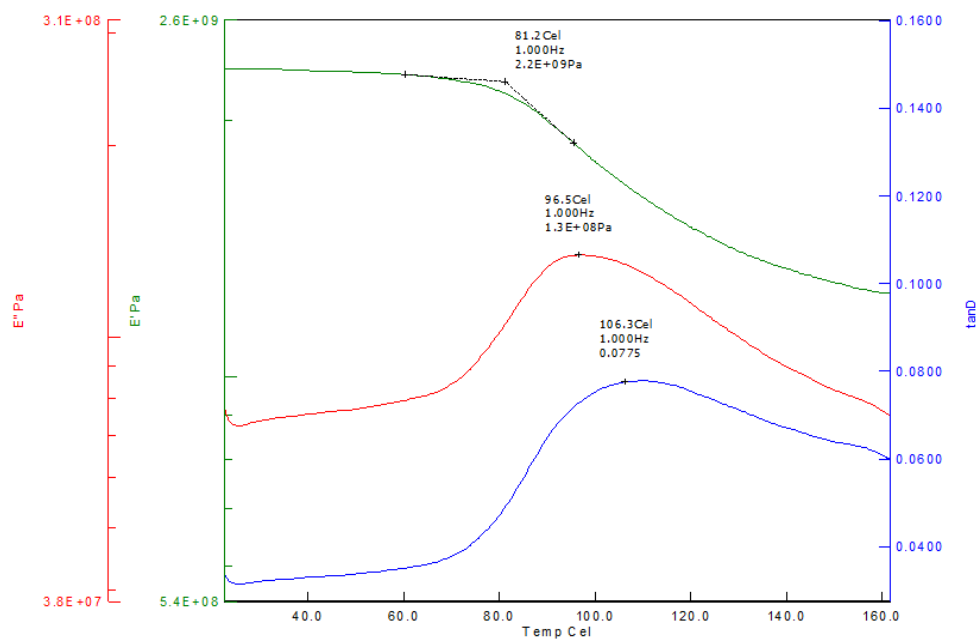
Fonte: Próprio Autor.

Figura 72 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por 3IP de N₂ durante 15 min



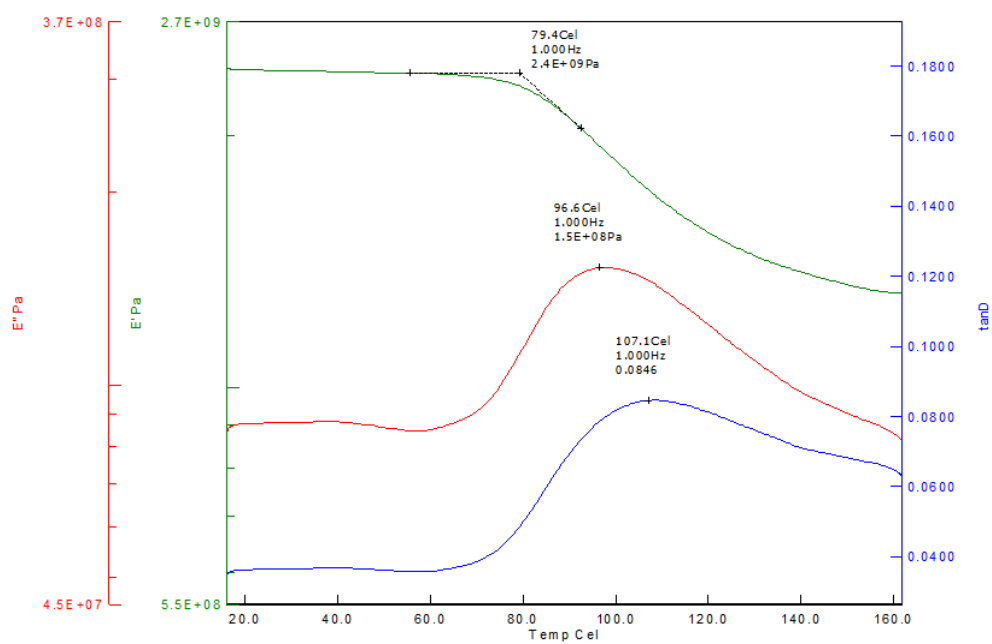
Fonte: Próprio Autor.

Figura 73 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por 3IP de N₂ durante 20 min



Fonte: Próprio Autor.

Figura 74 – Curvas obtidas por DMA da amostra tratada por 3IP de N₂ durante 30 min



Fonte: Próprio Autor.