

HERMES ROCHA DE MENESES NETO

Obtenção de compósitos carbono/carbono a partir de matrizes termoplásticas

Hermes Rocha de Meneses Neto

Obtenção de compósitos carbono/carbono a partir de matrizes termoplásticas

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

Orientadora: Prof^ª Dr^ª. Luíza dos Santos Conejo

Coorientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Meneses Neto, Hermes Rocha de
M543o Obtenção de compósitos carbono/carbono a partir de matrizes
termoplásticas / Hermes Rocha de Meneses Neto – Guaratinguetá, 2019.
77 f. : il.
Bibliografia: f. 75-77
Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade
Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2019.
Orientador: Prof^ª. Dr^a Luiza dos Santos Conejo
Co-Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

1. Materiais compostos. 2. Resinas compostas. 3. Fibras de carbono.
I. Título.

CDU 620.1

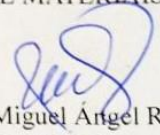
Luciana Máximo

Bibliotecária CRB-8/3595

HERMES ROCHA DE MENESES NETO

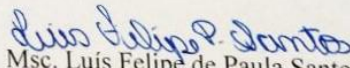
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

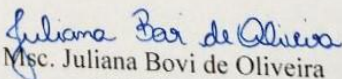
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. Miguel Ángel Ramírez Gil
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Profª. Drª. Lulza dos Santos Conejo
Orientador/UNESP - FEG


Msc. Luís Felipe de Paula Santos
UNESP - FEG


Msc. Juliana Bovi de Oliveira
UNESP - FEG

Dezembro de 2018

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos;

À minha orientadora, *Dr^a. Luiza dos Santos Conejo* e ao meu co-orientador *Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho*, que jamais deixaram de me incentivar e auxiliar durante os anos de pesquisa.

Aos meus pais *Antonio Santos de Meneses e Priscilla Catarina Alcantara de Meneses*, que sempre me apoiaram incondicionalmente, com muito amor e respeito, e sempre incentivaram meus estudos.

Ao meu irmão *Pedro Alcantara Meneses*, que sempre esteve ao meu lado, proporcionando momentos de alegria e companheirismo.

A todos do Grupo de Materiais Compósitos e Carbonosos, por todo auxílio e apoio prestados, em especial aos alunos de Doutorado *Juliana Bovi de Oliveira, Luís Felipe de Paula Santos e Luís Felipe Barbosa Marques*, pelo apoio durante a realização e análise dos ensaios realizados.

Ao *Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein* pela colaboração nas análises microscópicas.

Ao *Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato* pela disposição e ajuda na realização das análises de Voltametria Cíclica.

Aos meus amigos *Ana Carolina Quintanilha, Gabriel Cotrim, Lai Kuan Yu, Mariana Cardoso, Nicole Morabito e Pedro Marques*, por todo o companheirismo e amizade ao longo dos anos de faculdade, tornando esses anos mais especiais.

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

“A persistência é o caminho do êxito. ”

Chalie Chaplin

RESUMO

Compósitos Carbono/Carbono (C/C) são aqueles que possuem matriz carbonosa reforçada com fibras de carbono. São obtidos através de compósitos de matriz polimérica, por meio do tratamento térmico de carbonização, mas também podem ser obtidos através de matrizes termorrígidas. O objetivo deste trabalho é produzir o material compósito C/C a partir de três compósitos termoplásticos diferentes (PEEK/FC, LMP/FC e PEKK/FC), bem como comparar estes materiais com compósitos C/C obtidos a partir de matrizes termorrígidas. Tal comparação foi substanciada através de análises de Termogravimetria (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termomecânica (TMA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DR-X), Resistência ao Cisalhamento Interlaminar (ILSS), Cisalhamento Interlaminar por Compressão (CST) e Voltametria Cíclica. Neste trabalho, o TGA mostrou que o processo proposto apresenta menor perda de massa, resultando em maior rapidez e menor custo em relação àquele realizado com predecessores termorrígidos. As análises de DSC forneceram a base para se estabelecer as diferentes taxas de aquecimento durante o processo de carbonização, considerando as temperaturas obtidas nos compósitos antes da realização do processo. O TMA mostrou que os compósitos C/C obtidos possuem coeficientes de expansão térmica similares, que são pequenos, mostrando que estes mantêm suas dimensões praticamente intactas quando submetidos a elevadas temperaturas. Através das imagens do MEV foi possível analisar o processo de carbonização, que foi considerado bom devido a presença de poros nas amostras após o processo, indicando a saída de voláteis dos compósitos. O ensaio de DR-X mostrou, através da comparação dos dados obtidos com uma amostra de carbono da literatura, somente a angulação característica do carbono nas amostras de C/C, comprovando que nestas há somente a presença deste elemento. Os ensaios de ILSS e CST apresentaram resultados de resistência ao cisalhamento interlaminar e de resistência ao cisalhamento interlaminar aparente baixos, devido ao fato de o comportamento dos compósitos C/C se ser semelhante ao de materiais cerâmicos, levando em conta sua constituição ser apenas de carbono. Finalmente, análises de Voltametria Cíclica foram feitas nos eletrodos de C/C. Através de uma comparação com o eletrodo de referência de Platina, os eletrodos de C/C provaram ser adequados para esta aplicação, mostrando boa reversibilidade quando comparados ao eletrodo de referência.

PALAVRAS-CHAVE: Compósitos. Carbono/Carbono. Carbonização. Laminados termoplásticos.

ABSTRACT

Carbon/Carbon composites (C/C) are those that have carbonaceous matrix reinforced with carbon fibers. They are obtained through composites of polymer matrix, through the heat treatment of carbonization, but they can also be obtained through thermoset matrices. The objective of this work is to produce the C/C composite material from three different laminated thermoplastics (PEEK/CF, LMP/CF and PEKK/CF), as well as to compare these materials with C/C composites obtained from thermoset matrices. This comparison was substantiated by analysis of Thermogravimetry (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermomechanical Analysis (TMA), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (X-RD), Interlaminar Shear Strength (ILSS), Compression Shear Test (CST) and Cyclic Voltammetry. In this work, the TGA showed that the proposed process presents a smaller loss of weight, resulting in a faster and cheaper process in relation to that performed with thermoset predecessors. The DSC tests provided the basis for establishing the different heating rates during the carbonization process, considering the temperatures obtained in the composites before the process was carried out. The TMA showed that the obtained C/C composites have similar thermal expansion coefficients, which are small, showing that their dimensions are maintained practically intact when subjected to high temperatures. Through the images of the SEM it was possible to analyze the carbonization process, which was considered good due to the presence of pores in the samples after the process, indicating the volatile output of the composites. The X-RD showed, by comparing the data obtained with a carbon sample from the literature, only the carbon characteristic angulation in the samples of C/C, proving that in these there is only the presence of this element. The tests of ILSS and CST presented low results of resistance to shear interlaminar and resistance to the shear apparent interlaminar, due to the fact that the behavior of the C/C composites be similar with ceramic materials, considering that its constitution is only of carbon atoms. Finally, Cyclic Voltammetry analyzes were performed on the C / C electrodes. Through a comparison with the reference electrode of Platinum, C/C electrodes proved to be adequate for this application, showing good reversibility when compared to the reference electrode.

KEYWORDS: Composites. Carbon/Carbon. Carbonization. Thermoplastic laminates.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática dos três tipos de reforços existentes em materiais compósitos: (a) reforços particulados; (b) fibras curtas; e (c) fibras longas.	19
Figura 2 - Comparação entre resistência mecânica e densidade de alguns materiais, em relação a temperatura.	20
Figura 3 - Aplicações de compósitos C/C.	21
Figura 4 - Etapas do processo de grafitização.	22
Figura 5 - Ciclo de cura de um polímero termorrígido.	24
Figura 6 - Configuração de uma matriz termoplástica semicristalina.	25
Figura 7 - Estrutura química do PEEK.	25
Figura 8 - Elementos básicos na produção de fibras de carbono a partir do Rayon.	28
Figura 9 - Micrografia de uma fibra de carbono obtida através do Rayon.	29
Figura 10 - Etapas de fabricação das fibras de carbono através do PAN.	31
Figura 11 - Processo de fiação por fusão, utilizado na obtenção das fibras de carbono através do Piche.	32
Figura 12 - Componentes de uma termobalança.	34
Figura 13 - Curva de TGA hipotética de um material polimérico, apresentando a temperatura T_{onset}	35
Figura 14 - Principais eventos exibidos em uma análise de DSC em um material compósito de matriz polimérica.	36
Figura 15 - Tipos de cisalhamento em um ensaio.	37
Figura 16 - Dispositivo utilizado nos ensaios de CST.	38
Figura 17 - Corpo de prova de um compósito utilizado no ensaio ILSS.	39
Figura 18 - Esquematização do ensaio de ILSS com a representação das dimensões de base (b) e espessura (h) dos corpos de prova.	39
Figura 19 - Laminado termoplástico (a) antes e (b) após a carbonização.	43
Figura 20 - Forno tubular utilizado na carbonização.	43
Figura 21 - Forno tubular com temperatura de 1000°C.	44
Figura 22 - Corpos de prova de C/C obtidos através do PEEK/FC utilizados nos ensaios de CST.	46
Figura 23 - Dispositivo utilizado nos ensaios de CST.	46
Figura 24 - Corpos de prova de C/C obtidos através do PEKK/FC utilizados nos ensaios de ILSS.	47

Figura 25 - Momento de realização dos ensaios de ILSS.	48
Figura 26 - CDPs utilizados nos ensaios de Voltametria Cíclica.	49
Figura 27 - Ensaios de TGA realizados com amostras de PEEK/FC, LMP/FC, PEKK/FC e Resina Fenólica/FC.	50
Figura 28 - DTG realizado nas amostras de PEEK/FC, LMP/FC, PEKK/FC e Resina Fenólica/FC.	51
Figura 29 - DSC realizado com PEEK/FC, LMP/FC, PEKK/FC e Resina Fenólica, com as transformações exotérmicas para cima.	53
Figura 30 - TMA de compósitos C/C obtidos através do PEEK/FC, LMP/FC e PEKK/FC. .	55
Figura 31 - Micrografia do PEEK/FC (a) antes e (b) depois do processo de carbonização. ..	56
Figura 32 - Micrografia do LMP/FC (a) antes e (b) depois do processo de carbonização.	57
Figura 33 - Micrografia do PEKK/FC (a) antes e (b) depois do processo de carbonização. .	57
Figura 34 - Micrografia do compósito Resina Fenólica/FC antes do processo de carbonização.	57
Figura 35 - (a) DR-X de uma amostra de C/C obtida através do LMP/FC; (b) DR-X de uma amostra de carbono, obtida na literatura.	59
Figura 36 - ILSS realizado nos compósitos C/C obtidos através do PEEK/FC.	60
Figura 37 - ILSS realizado nos compósitos C/C obtidos através do LMP/FC.	61
Figura 38 - ILSS realizado nos compósitos C/C obtidos através do PEKK/FC.	62
Figura 39 - CST realizado nos compósitos C/C obtidos através do PEKK/FC.	63
Figura 40 - CST realizado com as amostras de C/C obtidos através do LMP/FC.	64
Figura 41 - CST realizado com as amostras de C/C obtidos através do PEKK/FC.	65
Figura 42 - Voltamograma cíclico obtidos com os eletrodos C/C de PEEK/FC para diferentes velocidades de varredura.	67
Figura 43 - Voltamograma cíclico obtidos com os eletrodos C/C de LMP/FC para diferentes velocidades de varredura.	68
Figura 44 - Voltamograma cíclico obtidos com os eletrodos C/C de PEKK/FC para diferentes velocidades de varredura.	68
Figura 45 - Voltamograma cíclico obtidos com o eletrodo de Platina para diferentes velocidades de varredura.	69
Figura 46 - Densidade de corrente vs $v^{1/2}$ para os compósitos C/C obtidos através do PEEK/FC.	70
Figura 47 - Densidade de corrente vs $v^{1/2}$ para os compósitos C/C obtidos através do LMP/FC.	70

Figura 48 - Densidade de corrente vs $v^{1/2}$ para os compósitos C/C obtidos através do PEKK/FC.	71
Figura 49 - Densidade de corrente vs $v^{1/2}$ para o eletrodo de Platina.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Influência do processo de grafitação nas propriedades dos compósitos C/C.	23
Tabela 2 - Propriedades das fibras de carbono obtidas através do Rayon.	29
Tabela 3 - Propriedades das fibras de carbono obtidas através do PAN.	30
Tabela 4 - Propriedades típicas das fibras de carbono obtidas através do Piche.	33
Tabela 5 - Variáveis dos CDPs de C/C obtidos através do PEEK/FC para cálculo da resistência ao cisalhamento interlaminar.	60
Tabela 6 - Variáveis dos CDPs de C/C obtidos através do LMP/FC para cálculo da resistência ao cisalhamento interlaminar.	61
Tabela 7 - Variáveis dos CDPs de C/C obtidos através do PEKK/FC para cálculo da resistência ao cisa-lhamento interlaminar.	62
Tabela 8 - Variáveis dos CDPs de C/C obtidos através do PEEK/FC para cálculo da resistência ao cisalhamento interlaminar aparente e carga efetiva.	64
Tabela 9 - Variáveis dos CDPs de C/C obtidos através do LMP/FC para cálculo da resistência ao cisalhamento interlaminar aparente e carga efetiva.	65
Tabela 10 - Variáveis dos CDPs de C/C obtidos através do PEKK/FC para cálculo da resistência ao cisalhamento interlaminar aparente e carga efetiva.	66
Tabela 11 - Valores de ΔE_p para os eletrodos de C/C obtidos através do PEEK/FC, LMP/FC, PEKK/FC, e para o eletrodo de Platina.	72

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO	15
1.1	INTRODUÇÃO	15
1.2	MOTIVAÇÃO	16
1.3	OBJETIVOS	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	MATERIAIS COMPÓSITOS	18
2.2	COMPÓSITOS CARBONO/CARBONO	19
2.3	CARBONIZAÇÃO	21
2.4	MATRIZES POLIMÉRICAS	23
2.4.1	Matrizes Poliméricas Termorrígidas	23
2.4.2	Matrizes Poliméricas Termoplásticas	24
2.4.2.1	PEEK (Poli (éter éter cetona)	25
2.4.2.2	LMP (Poli (aril éter cetona) com baixo ponto de fusão)	26
2.4.2.3	PEKK (Poli (éter cetona cetona)	26
2.5	FIBRAS DE CARBONO	27
2.5.1	Fibras de carbono com precursor Rayon	27
2.5.2	Fibras de carbono com precursor PAN	29
2.5.3	Fibras de carbono com precursor Piche	32
2.6	ANÁLISES TÉRMICAS	33
2.6.1	Termogravimetria (TGA)	33
2.6.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	35
2.6.3	Análise Termomecânica	36
2.7	ENSAIOS MECÂNICOS	37
2.7.1	Cisalhamento Interlaminar por Compressão	38
2.7.2	Resistência ao Cisalhamento Interlaminar	39
2.8	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	40
2.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	40
2.10	VOLTAMETRIA CÍCLICA	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1	MATERIAIS	42
3.2	MÉTODOS	42
3.2.1	Carbonização.....	42

3.2.2	Termogravimetria	44
3.2.3	Calorimetria Exploratória Diferencial	44
3.2.4	Análise Termomecânica	45
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	45
3.2.6	Difração de Raios-X	45
3.2.7	Cisalhamento Interlaminar por Compressão	45
3.2.8	Resistência ao Cisalhamento Interlaminar	47
3.2.9	Voltametria Cíclica	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	TERMOGRAVIMETRIA	50
4.2	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	52
4.3	ANÁLISE TERMOMECÂNICA	54
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	56
4.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	58
4.6	RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO INTERLAMINAR	59
4.7	CISALHAMENTO INTERLAMINAR POR COMPRESSÃO	63
4.8	VOLTAMETRIA CÍCLICA	67
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	74
5.1	CONCLUSÕES	74
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
	REFERÊNCIAS	75

1 APRESENTAÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

Em engenharia existem vários tipos de materiais para diversas aplicações. Dentro desse contexto, os compósitos são apresentados como materiais que podem ser aplicados em diferentes áreas, pois, por definição, são materiais compostos por dois (ou mais) materiais diferentes, nos quais se busca uma combinação de propriedades que não são possíveis de se obter com os mesmos materiais isolados, além de incorporar as características mais adequadas de cada um dos materiais que a compõem (AGARWAL, 2017; PETERS, 2013; REZENDE, 2000).

Dentro dessa área muito ampla, estão os compósitos Carbono/Carbono (C/C) que combinam propriedades como baixa densidade, boa resistência térmica e rigidez, o que permite que sejam utilizadas em diversos campos, como aeronáutica e espacial (LI, 2017; YIN, 2017; BUCKLEY, 1993). Por definição, a matriz carbonosa do C/C vem de um polímero com alto teor de carbono em sua formulação. Para a obtenção deste material carbonoso é realizado o processo de carbonização que é um tratamento térmico feito a pelo menos 1000°C, sob atmosfera inerte, a fim de se eliminar todos os voláteis presentes na matriz polimérica, com o intuito de que se permaneça apenas o elemento carbono na matriz. nisso. Com relação ao reforço carbonoso, este provém da fibra de carbono que em seu estado fundamental já é constituído apenas pelo elemento carbono. Essas diferenças entre as ligações de carbono ajudam a explicar os diferentes comportamentos que o elemento carbono possui no mesmo composto, atuando simultaneamente como matriz e reforço (ALGHAMDI, 2013; JIA, 2017; FENG, 2017; SU, 2017; FITZER, 1987).

Atualmente, a maioria dos trabalhos envolvendo compósitos C/C utilizam matrizes termorrígidas, devido ao fato de haver um elevado teor de carbono em suas cadeias (CORRAL, 2008). Apesar disso, os compósitos C/C obtidos através de matrizes termorrígidas apresentam elevada porosidade após os processos de carbonização, o que prejudica consideravelmente sua resistência mecânica. A fim de se corrigir isso, é realizado o processo de impregnação, onde os poros dos compósitos C/C provenientes da carbonização são preenchidos pela mesma resina utilizada no processamento do compósito original e, em seguida, o processo de carbonização é realizado novamente. Várias re-impregnações podem ser realizadas até que um número aceitável de poros seja obtido no compósito final que pode variar de acordo com a aplicação.

A realização deste trabalho envolve a obtenção dos compósitos C/C através de compósitos de matriz termoplástica. Com relação ao processo de impregnação, tem-se que este também ocorre, mas espera-se que um menor número de re-impregnações seja necessário, levando em conta que há uma menor perda de massa ao longo dos processos de carbonização. Isso torna o processo mais barato, considerando o menor gasto de material para re-impregnação, bem como as horas no forno. Assim, do ponto de vista econômico, a obtenção de compósitos C/C a partir de compósitos com matriz termoplástica é bastante viável.

Levando isso em consideração, este trabalho busca obter compósitos C/C a partir do uso de polímeros termoplásticos que possuam alto teor de carbono em suas matrizes, tais como o PEEK/FC (Poli (éter-éter-cetona) reforçado com Fibras de Carbono), LMP/FC (Poli (aril-éter-cetona) reforçado com Fibras de Carbono) e PEKK/FC (Poli (éter-cetona-cetona) reforçado com Fibras de Carbono).

1.2 MOTIVAÇÃO

Dentre os diversos motivos que justificam a realização deste trabalho, pode-se destacar:

- Os compósitos C/C são materiais de aplicação aeronáutica e aeroespacial que na sua maioria são trabalhos de segredo industrial, não se tem muita literatura disponível, o que nos motiva a pesquisar mais a respeito deste assunto e explorar esses materiais;
- A diversidade de aplicações dos compósitos C/C que permite a sua utilização nas indústrias aeronáutica, espacial, médica, eletroquímica, etc.;
- A comparação com relação às propriedades, custo e facilidade de processamento dos compósitos C/C obtidos através de compósitos de matriz termoplástica em relação àqueles de matriz termorrígida;

1.3 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi produzir compósitos C/C a partir de compósitos de matriz termoplástica, caracterizando-o quanto a seus aspectos morfológicos, eletroquímicos e mecânicos. Os compósitos C/C obtidos foram avaliados e comparados com os obtidos por compósitos de matriz termorrígida (no caso, utilizou-se a resina fenólica), por meio de análises térmicas de TGA (Análise Termogravimétrica) e DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura), Difratomia de Raios-X (DR-X), MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e por meio de ensaios mecânicos de Cisalhamento Interlaminar por Compressão (CST) e Resistência ao

Cisalhamento Interlaminar (ILSS). Por fim, os ensaios de Voltametria Cíclica avaliaram uma possível aplicação dos compósitos C/C na área eletroquímica, como eletrodos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

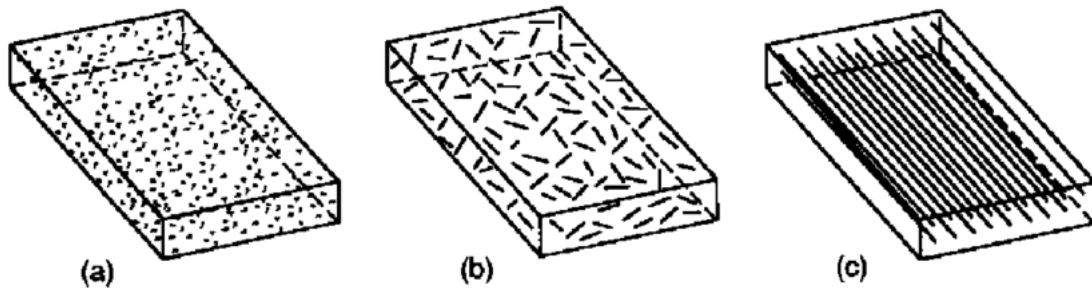
O termo material compósito surgiu em meados do século 20 como uma definição para uma promissora classe de materiais de engenharia. A palavra compósito significa que o material é formado por duas ou mais partes distintas. Por esta definição, um material constituído de duas ou mais fases físicas e/ou quimicamente distintas, adequadamente arranjadas ou distribuídas, com uma interface as separando e que apresenta características não observadas nos componentes isoladamente, pode ser chamado de compósito (AGARWAL, 2017).

Em sua maioria, os materiais compósitos são fabricados a partir de dois elementos: matriz e reforço (que é disperso no primeiro elemento). A matriz também é conhecida como fase contínua e o reforço fase dispersa. Em geral, o propósito da matriz é envolver completamente o reforço, proporcionando assim proteção mecânica e certa estabilidade contra agentes agressivos, além de garantir a transmissão dos esforços aplicados para o reforço (FREIRE, 1994). O reforço, por sua vez, tem a função de dar resistência mecânica ao compósito. As propriedades dos compósitos dependem tanto da natureza dos materiais utilizados, quanto do grau de ligação entre eles obtido através da interface.

Diferentes tipos de materiais podem constituir a matriz dos compósitos. Se a matriz for constituída por um termorrígido ou termoplástico, esta é denominada de matriz polimérica (como é o caso dos materiais PEEK/FC, LMP/FC e PEKK/FC, que serão utilizados neste trabalho). Caso o material seja constituído por uma liga de materiais metálicos, a matriz é denominada metálica. Se for constituída por carbonetos, nitretos, ou outros materiais cerâmicos, denomina-se matriz cerâmica (como é o caso dos compósitos C/C). Quanto ao material de reforço, este pode ser um material inorgânico (vidros e carbonos), orgânico (aramidas e poliamidas), metálico (boro, alumínio, etc.) ou cerâmico (carbonetos e nitretos) (BUCKLEY, 1993).

Independentemente do material de que o constitui, o reforço de um material compósito pode ser classificado em três grandes grupos: particulados que formam sistemas praticamente homogêneos; fibras longas que se subdividem em contínuas e descontínuas; e fibras curtas. A Figura 1 mostra, esquematicamente, a classificação apresentada (FREIRE, 1994).

Figura 1 - Representação esquemática dos três tipos de reforços existentes em materiais compósitos: (a) reforços particulados; (b) fibras curtas; e (c) fibras longas.



Fonte: Morais (1999).

Os compósitos mais utilizados atualmente são constituídos de matrizes poliméricas (devido à sua facilidade de manipulação) e reforços de fibras contínuas (por proporcionar melhores propriedades mecânicas). As matrizes utilizadas em polímeros reforçados com fibras podem ser de natureza termoplástica (como PEEK, LMP e PEKK), em que o processamento se apresenta como um processo reversível, ou ainda, termorrígida (como epóxi e poliéster) onde a cura é feita por meio de um agente térmico, na presença de um endurecedor ou catalisador, sendo um processo irreversível (FIORELLI, 2002).

Do ponto de vista industrial, os compósitos mais utilizados são aqueles que possuem fibras sintéticas em sua composição, tais como aramida, vidro e carbono, de acordo com a característica desejada para o material (KELLY, 1983). As fibras anteriormente citadas são utilizadas no reforço de compósitos para que estes materiais possam ser submetidos a condições adversas, como elevadas temperaturas e amplos ciclos de carregamento, sem que haja perdas na estabilidade dimensional do compósito (KELLY, 1983).

2.2 COMPÓSITOS CARBONO/CARBONO

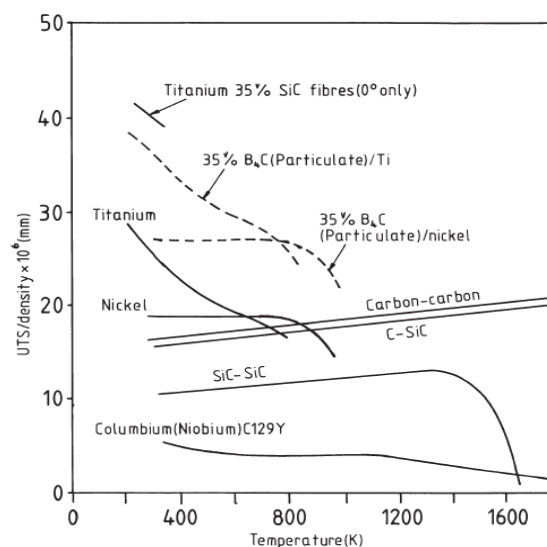
Compósitos Carbono/Carbono (C/C) consistem em fibras de carbono que são embebidas em uma matriz carbonosa (SAVAGE, 1993). Apesar de ambos os constituintes do compósito serem constituídos pelo mesmo elemento, isso não simplifica a forma com que os mesmos interagem entre si, uma vez que a estrutura do carbono pode estar arranjada de maneiras diferentes (SHEEHAN, 1994; BUCKLEY, 1992).

O diferencial dos compósitos C/C está no fato de estes unirem as vantagens dos compósitos reforçados com fibras de carbono (tais como elevada resistência mecânica, rigidez e dureza) com a refratariedade da matriz cerâmica que os permitem atingir elevadas

temperaturas sem que haja perda de propriedades. A Figura 2 apresenta uma comparação entre dureza e resistência mecânica de alguns materiais com relação a temperatura (SHEEHAN, 1994; BUCKLEY, 1992). A partir da figura pode-se fazer uma comparação entre diversos tipos de materiais como metais (como Titânio e Níquel), cerâmicas (como SiC) e compósitos (como Titânio reforçado com fibras de SiC, Titânio reforçado com partículas de B₄C, C/C). Analisando o comportamento de tais materiais em função do aumento da temperatura, tem-se que o C/C e o C/SiC são os únicos a apresentarem baixa densidade quando comparado aos outros e aumento de resistência mecânica em função do aumento da temperatura. Isso mostra que tais materiais tem a capacidade de melhorarem suas propriedades com o aumento da temperatura, comprovando sua elevada resistência à abrasão. Além disso, os compósitos C/C são reconhecidos pelas propriedades de elevada rigidez, dureza e baixo coeficiente de expansão térmica (SHEEHAN, 1994; BUCKLEY, 1992).

Tais propriedades credencia o uso dos compósitos C/C em aplicações aeronáuticas, aeroespaciais e automobilísticas, levando em conta que tais indústrias necessitam justamente das propriedades apresentadas por estes em algumas de suas aplicações, tais como em tubeiras de foguetes, discos de freio em aviões e carros e regiões que necessitam de isolamento de circuitos elétricos em foguetes. Além disso, devido ao fato de conterem apenas carbono em seus constituintes, o C/C pode ser utilizado como biomaterial, em próteses. A Figura 3 apresenta algumas das aplicações mais utilizadas de compósitos C/C (SHEEHAN, 1994; BUCKLEY, 1992).

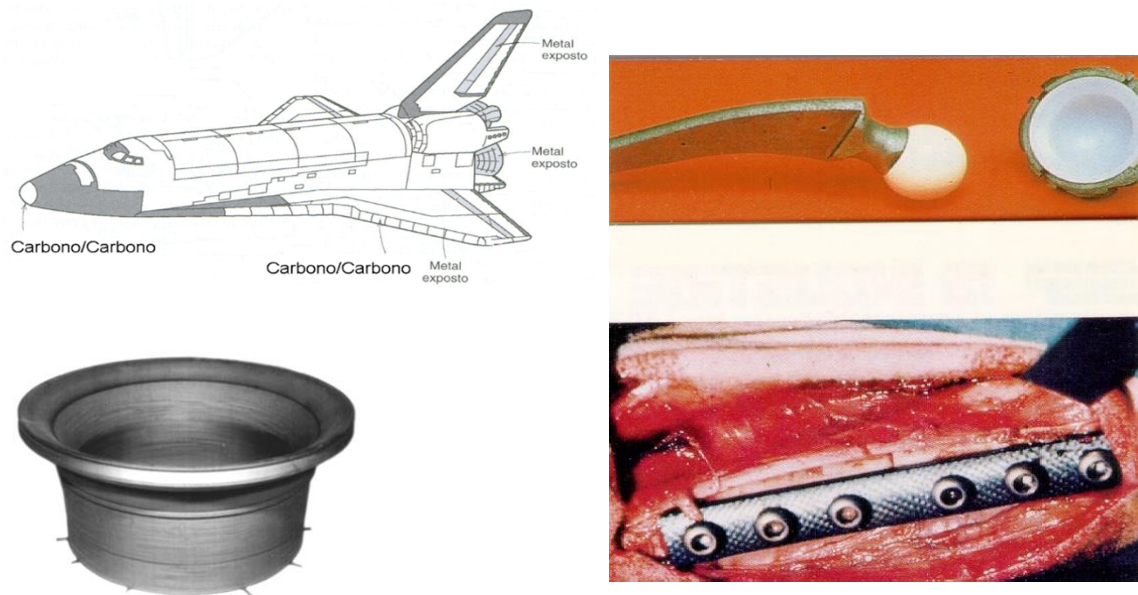
Figura 2 - Comparação entre resistência mecânica e densidade de alguns materiais, em relação a temperatura.



Fonte: Savage (1993).

Os compósitos C/C podem ter reforço particulado ou contínuo (que será abordado neste trabalho). Como nos compósitos de maneira geral, reforços particulados conferem maior anisotropia, uma vez que estes se orientam em todas as direções. Por outro lado, não apresentam resistência mecânica comparável àqueles com reforço contínuo que apresentam melhores valores de resistência mecânica para esforços aplicados na direção de suas fibras, e por isso mesmo não são anisotrópicos como os de reforço particulado.

Figura 3 - Aplicações de compósitos C/C.



Fonte: Botelho (2018).

Com relação às matrizes dos compósitos C/C, estas podem provir de polímeros termorrígidos ou termoplásticos que contenham elevadas concentrações de carbono em suas cadeias. De maneira geral, tem-se na literatura uma maior abordagem de utilização de termorrígidos como precursores para a matriz carbonosa. Neste trabalho, no entanto, será abordada a obtenção dos compósitos C/C através de matrizes termoplásticas. A transformação das matrizes poliméricas em carbonosas se dá através do processo de carbonização, que será melhor explanado na seção 2.3 a seguir.

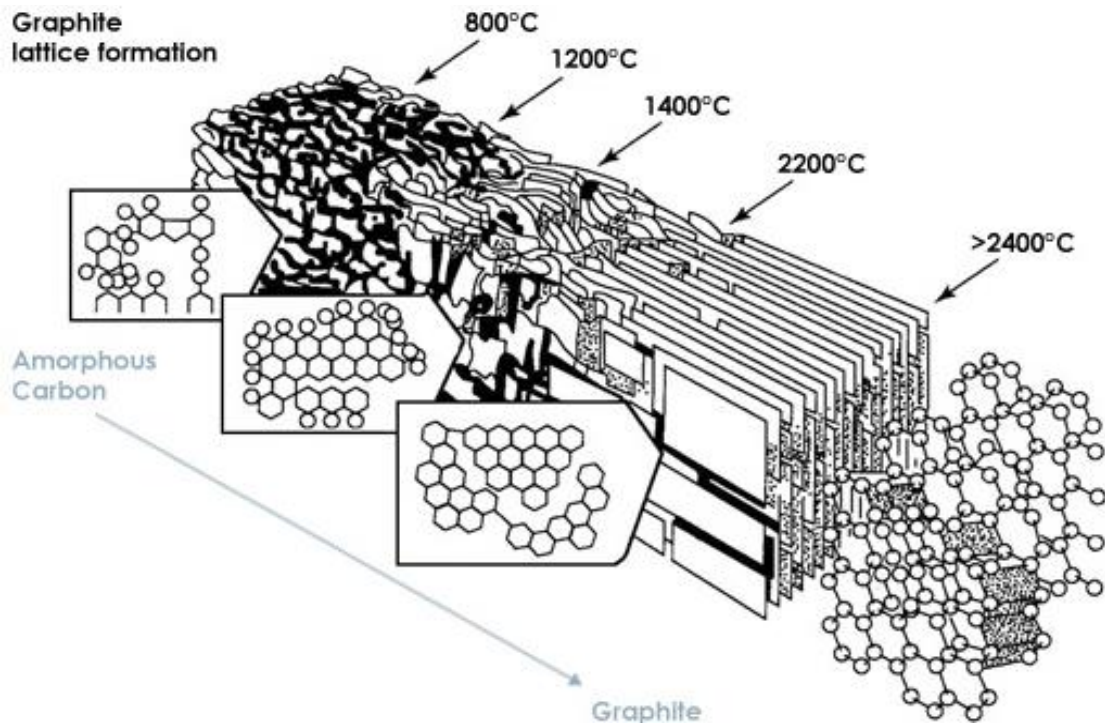
2.3 CARBONIZAÇÃO

A carbonização é o processo em que se faz a retirada dos elementos diferentes do carbono nas matrizes poliméricas que são precursoras da matriz carbonosa nos compósitos C/C. Tal

processo é feito através de um aquecimento de pelo menos 1000°C, sob atmosfera inerte ou vácuo. A carbonização ocorre devido ao fato de o carbono resistir a elevadas temperaturas, resistindo até cerca de 2800°C, enquanto que os demais elementos constituintes das matrizes poliméricas (oxigênio e hidrogênio, majoritariamente) saem na forma de voláteis durante o aquecimento (SAVAGE, 1993).

Durante o processo de carbonização pode ocorrer também o processo de grafitação do material que começa a ocorrer a partir de 800°C. Tal processo consiste no ordenamento cristalográfico da estrutura, de maneira que esta se aproxime da estrutura ideal do cristal de grafite. Isso faz com que o material melhore suas propriedades termofísicas, tais como condutividade térmica e elétrica. A Figura 4 apresenta as etapas do processo de grafitação, onde o material parte de uma estrutura amorfa e se torna grafitado, em temperaturas acima de 2400°C. A Tabela 1 mostra como o processo de grafitação influencia nas propriedades dos compósitos C/C (PARDINI, 2009).

Figura 4 - Etapas do processo de grafitação.



Fonte: Kuznetsov (2000).

Tabela 1 - Influência do processo de grafitação nas propriedades dos compósitos C/C.

Propriedade	Aumento	Decréscimo
Resistividade Elétrica		X
Massa específica		X
Resistência Mecânica		X
Coeficiente de Expansão Térmica		X
Porosidade	X	
Módulo de Elasticidade		X
Condutividade Térmica	X	

Fonte: Pardini (2009).

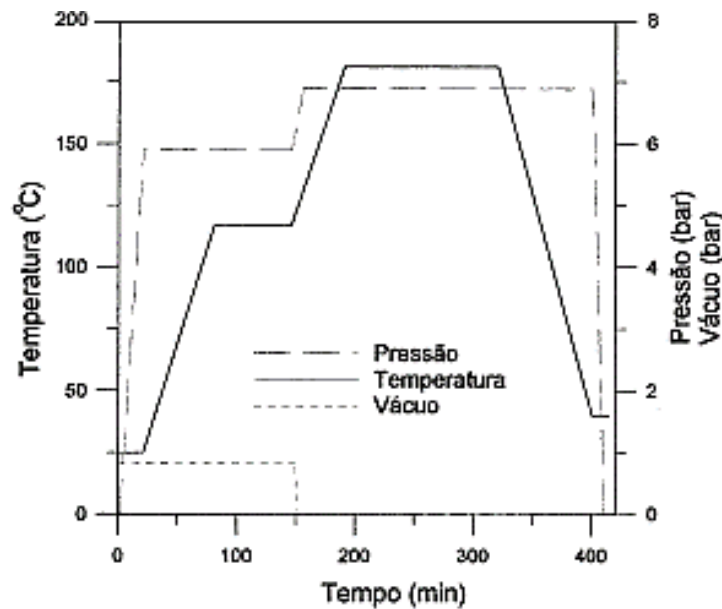
2.4 MATRIZES POLIMÉRICAS

2.4.1 Matrizes Poliméricas Termorrígidas

Polímeros termorrígidos são aqueles que, quando aquecidos, sofrem o processo de cura, havendo uma transformação química irreversível, com a formação de ligações cruzadas em suas cadeias, fazendo com que o polímero enrijeça. Aquecimentos posteriores não amolecem mais o polímero, tornando os termorrígidos infusíveis e insolúveis. Assim, posteriores aquecimentos vêm a destruir as ligações cruzadas do polímero, degradando o mesmo (CANEVAROLO, 2004).

O processo de cura é definido como uma mudança nas propriedades físicas do polímero, na presença de um catalisador e/ou um agente de cura. É o processo que forma as ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. É um processo de suma importância no processamento dos polímeros termorrígidos e em geral demanda a realização de análises térmicas para a determinação das temperaturas e velocidades de aquecimento e resfriamento a serem utilizadas no processo. Como exemplos de polímeros termorrígidos, pode-se citar os adesivos, tintas, resinas (fenólica, epóxi, poliéster). A Figura 5 apresenta um ciclo de cura genérico, utilizado no processamento de um polímero termorrígido (CÂNDIDO, 2000).

Figura 5 - Ciclo de cura de um polímero termorrígido.



Fonte: Cândido (2000).

2.4.2 Matrizes Poliméricas Termoplásticas

Polímeros termoplásticos possuem a capacidade de amolecer e fluir quando são sujeitos a aumentos de temperatura e pressão. Assim que estes fatores são retirados, os termoplásticos se solidificam em estruturas amorfas ou semicristalinas. Outras aplicações de temperatura e pressão produzirão o mesmo efeito de amolecimento e fluxo, sendo uma transformação física e reversível. Quando semicristalinos, o amolecimento se dá a partir do amolecimento da fase cristalina. Desta forma, os termoplásticos são polímeros fusíveis, solúveis e recicláveis (CANEVAROLO, 2004). Como exemplos de polímeros termoplásticos, pode-se citar o polietileno, poliestireno, poliamida, além dos precursores dos compósitos C/C utilizados neste trabalho, PEEK, LMP e PEKK.

O fato de os polímeros termoplásticos serem recicláveis se dá pelo fato destes possuírem cadeias lineares e ramificadas, com forças de interação mais fracas. Assim, eventuais aquecimentos viriam por romper estas ligações entre as cadeias, de forma a manter as ligações primárias intactas, de forma a não degradar o polímero (CANEVAROLO, 2004).

Com relação ao grau de cristalinidade em um polímero termoplástico, tem-se que este é definido por alguns fatores, tais como: a taxa de resfriamento durante a solidificação que é o tempo necessário para haver o alinhamento das cadeias; a complexidade dos mero, pois em geral quanto mais complexo é o mero, menos cristalino é o polímero; a configuração da cadeia, uma vez que polímeros lineares cristalizam com mais facilidade, pois as ramificações inibem a

cristalização; e, por fim, a copolimerização, uma vez que o arranjo dos meros na cadeia polimérica pode facilitar a cristalização. A cristalinidade de um polímero influencia diretamente as propriedades mecânicas deste, pois quanto mais cristalino, maior é a densidade, resultando em maior resistência mecânica e maior resistência à dissolução. A Figura 6 mostra a configuração de uma matriz termoplástica semicristalina (CALLISTER, 2000).

Figura 6 - Configuração de uma matriz termoplástica semicristalina.

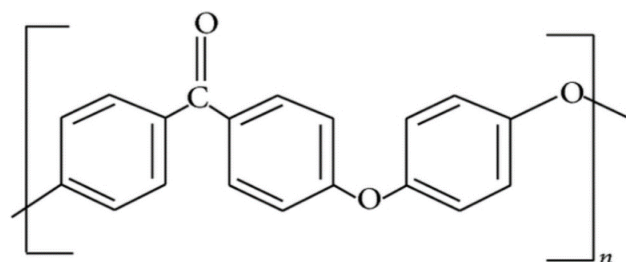


Fonte: Callister (2000).

2.4.2.1 PEEK (Poli (éter éter cetona))

O PEEK (Poli (éter éter cetona)) é um polímero termoplástico semicristalino que apresenta excelentes propriedades mecânicas e estabilidade química, decorrentes de sua estrutura aromática linear formada por funções éter e cetona (Figura 7). Sua temperatura de transição vítrea é de aproximadamente 143°C, enquanto que sua fusão ocorre em 346°C. Sua decomposição térmica tem início à temperatura de 588°C, o que fornece uma ampla faixa de trabalho para este polímero (PATEL, 2000).

Figura 7 - Estrutura química do PEEK.



Fonte: Mazur (2008).

O PEEK vem sendo utilizado em aplicações de engenharia nos últimos anos, devido ao fato de conciliar boas propriedades mecânicas e considerável estabilidade térmica (WANG, 2013; HALLMANN, 2012). Seu uso como matriz em compósitos estruturais reforçados com fibras de carbono vem chamando mais atenção ainda, por conta das melhorias geradas na tenacidade à fratura e na resistência ao desgaste, quando comparadas às matrizes termorrígidas. Além disso, o compósito PEEK/FC apresenta elevada temperatura de trabalho, é resistente à chama e à radiação gama, características essas que incentivam seu uso como substituinte aos materiais metálicos (PATEL, 2012).

2.4.2.2 LMP (Poli (aril éter cetona))

O LMP (Poli (aril éter cetona)) possui uma excelente combinação de propriedades, tais como alta estabilidade térmica, resistência a solventes e excelentes propriedades mecânicas, sendo o LMP uma variação do PAEK (Poli (aril éter cetona)), pois possui baixa temperatura de fusão, o que reduz a energia despesas para alguns processos e os torna mais rápidos (PANDA, 2017).

Do ponto de vista da estrutura molecular, tem-se que a cadeia do LMP se assemelha muito à do PEEK, apresentada na Figura 7, mudando-se apenas a posição e algumas funções presentes na cadeia (acrescenta-se a função aril e retira-se uma função éter da cadeia). Sua temperatura de transição vítrea é de aproximadamente 158°C, enquanto que sua fusão ocorre por volta de 307°C. Sua decomposição térmica tem início por volta de 590°C, havendo um grande intervalo de temperatura para se trabalhar com o LMP.

Assim como o PEEK, o LMP vem ganhando espaço em aplicações de engenharia nos últimos anos, devido ao fato de possuir excelentes propriedades mecânicas, como foi citado anteriormente, além de apresentar um menor ponto de fusão em relação ao seu predecessor PAEK, o que pode gerar menores custos de processamento em determinadas aplicações.

2.4.2.3 PEKK (Poli (éter cetona cetona))

O PEKK (Poli (éter cetona cetona)) é um polímero que vem recebendo muita atenção nos últimos anos, principalmente da indústria aeronáutica, devido a características como altos valores de temperatura de transição vítrea (156°C) (LEE, 1992; MAZUR, 2008), fusão por volta de 337°C e início de decomposição térmica em torno de 575°C. Além disso, apresenta excelentes valores de resistência mecânica e módulo de elasticidade, baixa absorção de umidade,

boa resistência a variações nas condições climáticas, peso específico relativamente baixo e alta rigidez (MAZUR, 2008; TADINI, 2017).

Possui estrutura semelhante à do PEEK, conforme mostrado na Figura 7, com a diferença de que o PEKK apresenta uma função cetona a mais que o PEEK, localizada no lugar de uma função éter.

2.5 FIBRAS DE CARBONO

As fibras de carbono são materiais que oferecem os maiores valores de módulo de elasticidade e resistência mecânica quando comparadas a outros tipos de fibras que são utilizadas como reforços em materiais compósitos. Não são susceptíveis à corrosão sob tensão ou falhas de ruptura por tensão em temperatura ambiente (diferente de fibras de vidro e a base de polímeros) (SAVAGE, 1993).

A indústria de fibras de carbono atualmente utiliza três precursores diferentes: Rayon, PAN e Piche. Em geral, os precursores Rayon e Piche são utilizados na produção de fibras de carbono de baixo módulo (<60 GPa). Na produção de fibras de alto módulo, utiliza-se o precursor PAN, onde a fibra é fiada, estabilizada por oxidação e carbonizada a temperaturas superiores a 800°C (GOODHEW, 1975; OTANI, 1965). De maneira geral, o módulo das fibras aumenta de acordo com a temperatura do tratamento térmico, que varia de 1000 a 3000°C, mas o principal fator determinante no módulo das fibras é o precursor, como falado anteriormente (STANDAGE, 1966).

2.5.1 Fibras de carbono com precursor Rayon

Rayon é o nome dado ao grupo de fibras têxteis e lisas, formadas por fibras de celulose regeneradas em um processo de extrusão.

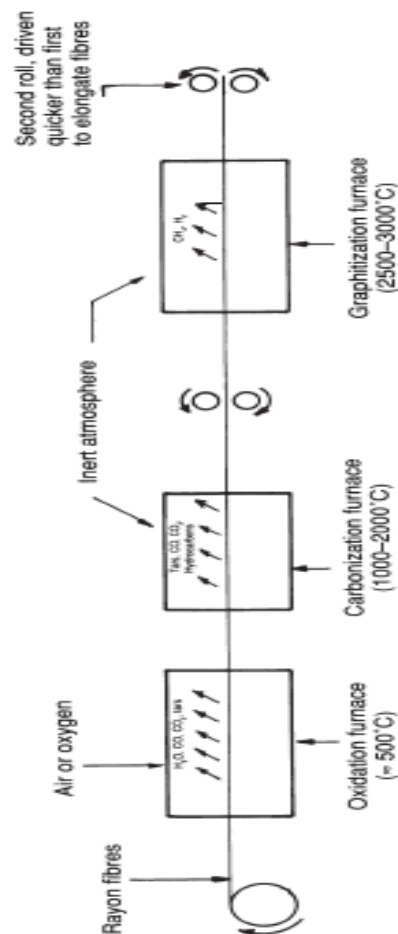
A Figura 8 apresenta os elementos básicos necessários para a fabricação das fibras de carbono a partir do precursor Rayon. Durante o tratamento térmico, o primeiro patamar de temperatura se dá por volta de 300°C. Nessa temperatura, há a polimerização e a formação de ligações cruzadas nas fibras (MILEWSKI, 1987).

A perda de massa que ocorre ao longo do tratamento térmico inicial gira em torno de 50 e 60% em relação à massa inicial, devido à perda de produtos no processo de oxidação, tais como H₂O, CO e CO₂. A etapa de carbonização gera mais perdas de massa e é conduzida em torno de 1500°C. O rendimento após a carbonização é de cerca de 20 a 25% da massa inicial

do polímero. Nesse estágio, as fibras possuem uma estrutura essencialmente isotrópica, resultando em propriedades mecânicas ruins, devido ao alinhamento ruim das camadas gráficas. O alinhamento das fibras se dá em temperaturas de grafitação que geram um aumento significativo na resistência e no módulo de elasticidade das fibras. Porém, este é um processo caro. As fibras apresentam uma superfície quebradiça, como é mostrado na Figura 9 (SAVAGE, 1993).

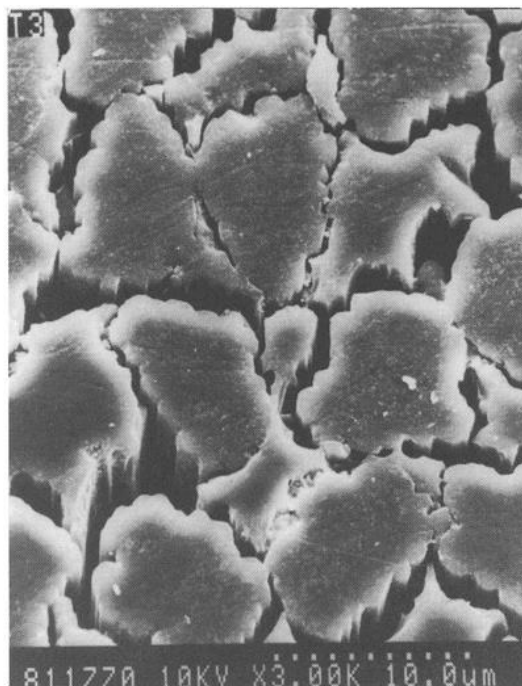
A combinação das propriedades mecânicas ruins, baixo rendimento de carbono com relação ao polímero inicial, e o processo caro de grafitação tornam a obtenção das fibras de carbono através do Rayon não muito atrativa ao mercado. Apesar disso, estas fibras são bastante utilizadas para aplicações em materiais abrasivos, devido à sua baixa condutividade térmica e os compósitos produzidos através desta serem altamente resistentes ao cisalhamento Interlaminar. A Tabela 2 apresenta as propriedades das fibras de carbono obtidas através do Rayon (SAVAGE, 1993).

Figura 8 - Elementos básicos na produção de fibras de carbono a partir do Rayon.



Fonte: Savage (1993).

Figura 9 - Micrografia de uma fibra de carbono obtida através do Rayon.



Fonte: Savage (1993).

Tabela 2 - Propriedades das fibras de carbono obtidas através do Rayon.

Resistência à Tração*	1 GPa
Módulo de Elasticidade*	41 GPa
Alongamento na Ruptura*	2,5 %
Resistividade Elétrica*	20 Ω m
Densidade	1,6 g/cm ³
Diâmetro das Fibras	8,5 μ m

**Propriedades encontradas no sentido longitudinal das fibras*

Fonte: Savage (1993).

2.5.2 Fibras de carbono com precursor PAN

A Poliacrilonitrila (PAN) é um polímero obtido através da polimerização da acrilonitrila. A polimerização da poliacrilonitrila se dá através de uma reação de adição, processo em que unidades monoméricas bifuncionais são fixadas em uma cadeia, formando uma macromolécula linear (SAVAGE, 1993).

As fibras de carbono obtidas através do PAN podem ser subdivididas em três categorias:

- Baixo módulo (120 – 190 GPa): Fibras com qualidade “comercial”;

- Módulo intermediário (220 – 250 GPa): Fibras de alta qualidade que possuem elevada resistência à tração e boa deformação;
- Alto módulo (360 – 400 GPa): Fibras que oferecem rigidez melhorada em situações de tensão e deformação na fratura.

A razão da variação nas propriedades das fibras de carbono obtidas através do PAN são os parâmetros de processamento utilizados na conversão do polímero em carbono. Os precursores PAN são selecionados de acordo com as orientações das ligações C-C nas cadeias poliméricas. A conversão do carbono envolve um estágio inicial de oxidação, seguido de carbonização e grafitização a elevadas temperaturas. Durante os processos, a orientação dos átomos de carbono é mantida ao longo do eixo das fibras. A orientação é melhorada significativamente nos tratamentos a altas temperaturas, por conta do alinhamento e crescimento cristalino, e pode ser melhorada através de tensão e alongamento. O módulo de elasticidade das fibras está diretamente ligado às orientações das camadas gráficas, e, portanto, um controle da orientação permite maior controle do módulo das fibras. A Tabela 3 apresenta as propriedades típicas das fibras de carbono obtidas a partir do PAN (SAVAGE, 1993).

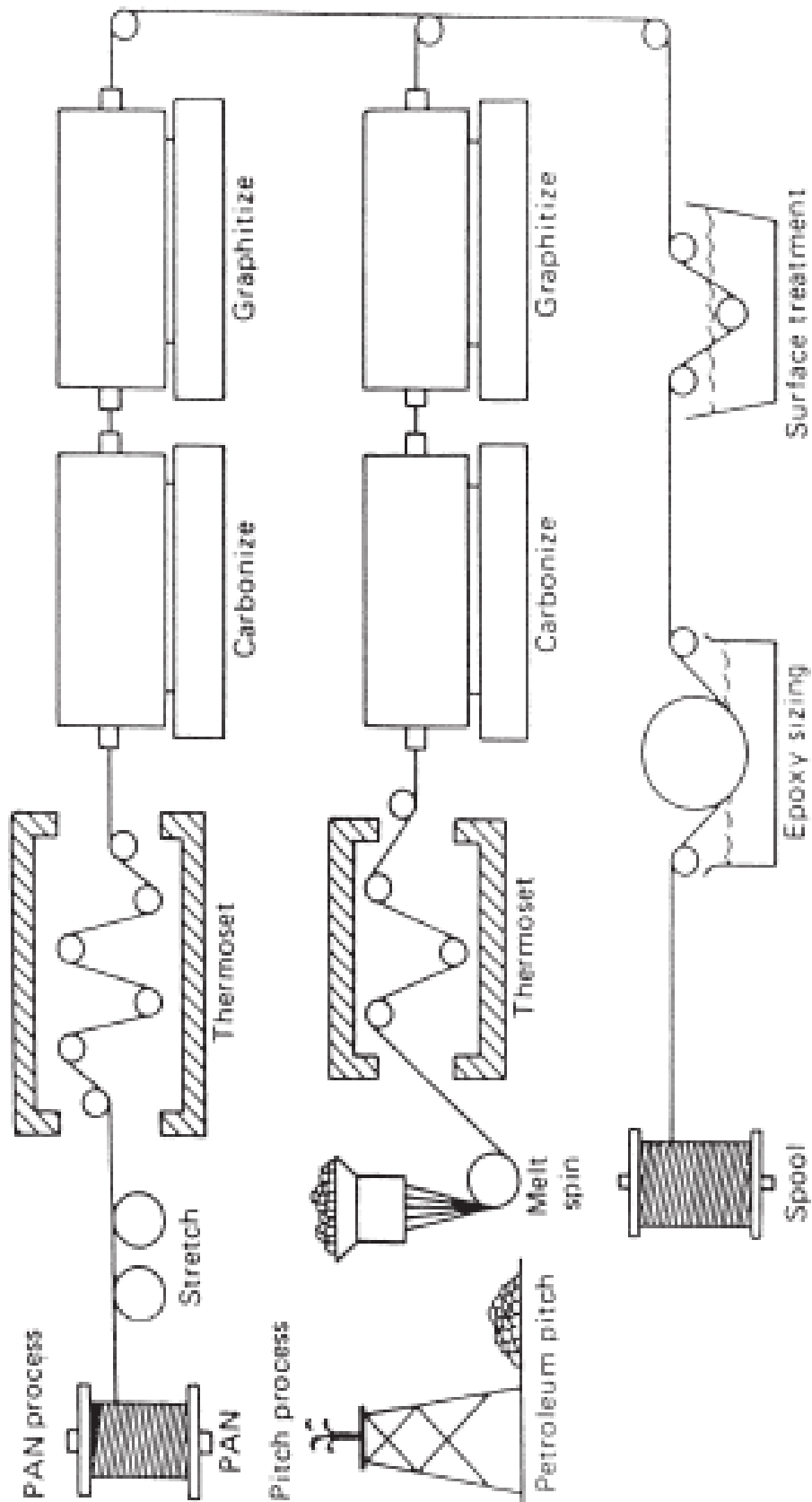
Tabela 3 - Propriedades das fibras de carbono obtidas através do PAN.

Propriedades	Baixo Módulo	Módulo Intermediário	Alto Módulo
Resistência à Tração	3,3 GPa	4 – 5 GPa	2,4 GPa
Módulo de Elasticidade	230 GPa	270 GPa	390 GPa
Alongamento na ruptura	1,4 %	1,7 – 1,9 %	0,6 %
Condutividade Térmica	8,5 W/mK	-	70 W/mK
Resistividade Elétrica	18 Ω m	-	9,5 Ω m
Densidade	1,76 g/cm ³	1,8 g/cm ³	1,9 g/cm ³
Diâmetro das Fibras	7 – 8 μ m	6 – 7 μ m	4 – 6 μ m

Fonte: Savage (1993).

A Figura 10 apresenta as etapas de um processo de fabricação das fibras de carbono a partir do PAN (DRESSSELHAUS, 1988; HENRICI-OLIVÉ, 1983). Inicialmente, as fibras são aquecidas entre 200 e 300°C em uma atmosfera de oxigênio, de forma a estabilizá-las para o processo de carbonização que é conduzido em temperaturas entre 1000 e 1500°C, sob uma atmosfera inerte, para se prevenir a oxidação das fibras. Esta causa mudanças fundamentais na composição química e nas propriedades físicas das fibras (SAVAGE, 1993).

Figura 10 - Etapas de fabricação das fibras de carbono através do PAN.



Fonte: Savage (1993).

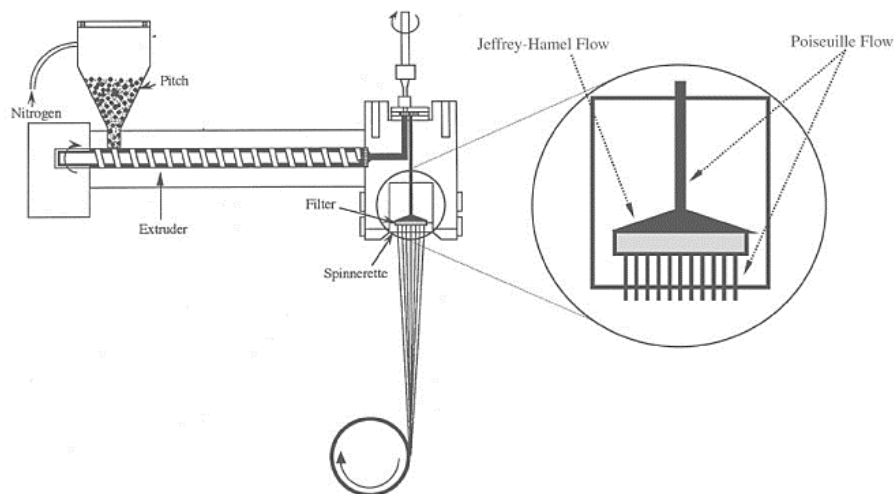
Durante o processo de carbonização, as fibras gradualmente passam de um estado polimérico de baixa resistência e módulo e com boa capacidade de deformação (aproximadamente 10%), para um estado cerâmico frágil, de elevada resistência e módulo e baixa capacidade de deformação (entre 1 e 2%). A densidade das fibras aumenta entre 1,45 e 1,7g/cm³, enquanto que o diâmetro das fibras diminui de 10 a 15µm para 6 a 9µm (SAVAGE, 1993).

2.5.3 Fibras de carbono com precursor Piche

Piches são misturas isotrópicas de moléculas poli aromáticas que são obtidas como subprodutos de processos de obtenção de carvão e petróleo. São relativamente fáceis de serem fundidos na forma de fibras, que são formadas com baixo módulo e resistência, devido à sua estrutura isotrópica. Essas propriedades só podem ser melhoradas a partir de alongamentos a temperaturas muito elevadas, entre 2700 e 3000°C, sendo um processo muito caro e impraticável (DELMONTE, 1981).

Os termos fiação por fusão ou extrusão por fusão se referem a um processo onde o precursor (no caso, o Piche) é aquecido em uma extrusora, que bombeia a massa fundida em um pacote de giro, que contém um filtro para remover as partículas sólidas do processo. Após a filtração, a massa fundida passa para uma fieira que dá forma às fibras. A Figura 11 apresenta os processos da fiação por fusão (LIMA, 2003).

Figura 11 - Processo de fiação por fusão, utilizado na obtenção das fibras de carbono através do Piche.



Fonte: Lima (2003).

A fieira é uma placa que contém diversos capilares, por onde a massa fundida passa e, com o resfriamento, há a formação das fibras. Após a formação das fibras, estas são enroladas em um carretel giratório. Se a temperatura de fusão for muito alta, a extrusão do material será prejudicada, pois este estará muito líquido e o filamento não conseguirá se formar. Por outro lado, se a tração aplicada durante a fiação for superior à resistência à tração do material, a fibra irá se romper, e a fiação não formará filamentos contínuos. Assim, deve-se aplicar condições de processamento que façam que o processo possa produzir fibras contínuas, sem que haja prejuízo nas propriedades mecânicas destas (EDIE, 1989).

Após a fiação, as fibras são curadas por oxidação ao ar e aquecidas a temperaturas entre 200 e 300°C, seguido de resfriamento em atmosfera inerte. A seguir, as fibras são grafitizadas em temperaturas entre 2500 e 2700°C. As propriedades típicas das fibras de carbono a partir do Piche são apresentadas na Tabela 4 (SAVAGE, 1993).

Tabela 4 - Propriedades típicas das fibras de carbono obtidas através do Piche.

Propriedades	Baixo Módulo	Módulo Intermediário	Alto Módulo
Resistência à Tração	3,3 GPa	4 – 5 GPa	2,4 GPa
Módulo de Elasticidade	230 GPa	270 GPa	390 GPa
Alongamento na ruptura	1,4 %	1,7 – 1,9 %	0,6 %
Condutividade Térmica	8,5 W/mK	-	70 W/mK
Resistividade Elétrica	18 Ω m	-	9,5 Ω m
Densidade	1,76 g/cm ³	1,8 g/cm ³	1,9 g/cm ³
Diâmetro das Fibras	7 – 8 μ m	6 – 7 μ m	4 – 6 μ m

Fonte: Savage (1993).

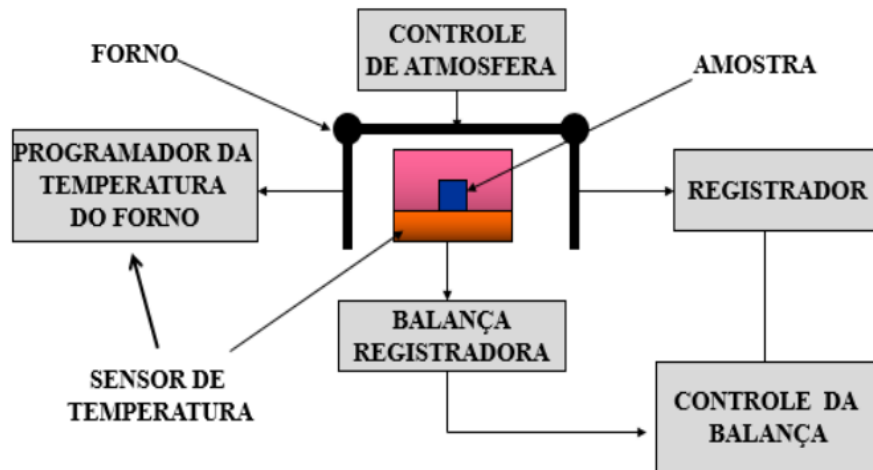
2.6 ANÁLISES TÉRMICAS

2.6.1 Termogravimetria (TGA)

Através de uma programação controlada de temperatura, a Termogravimetria registra a perda ou ganho de massa de uma amostra e uma referência em função da temperatura ou do tempo. Os fenômenos que podem ser observados com este ensaio englobam decomposições térmicas, desidratações, determinação de umidade e presença de voláteis, calcinação de minerais, corrosão de metais entre outros (MONTORO, 2014; CANEVAROLO, 2004).

Esta variação da massa de uma durante a variação de temperatura. Além disso, as termobalanças modernas são ditas nulas por possuírem um controle de flutuações sofridas pelas variações de massa, ou seja, imaginando-se uma haste em cuja ponta está apoiado um peso fazendo com que haja uma inclinação de sua estrutura para baixo, esta haste subirá, chegando ao seu ponto inicial (IONASHIRO, 2005; MAJEWSKY, 2016). A Figura 12 representa esquematicamente os constituintes de uma termobalança.

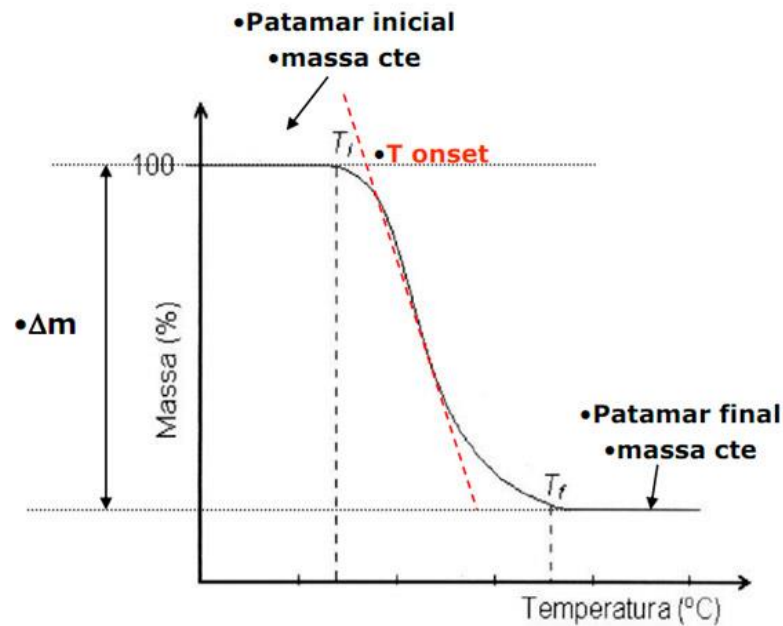
Figura 12 - Componentes de uma termobalança.



Fonte: Adaptado de Duval (1963).

Para compósitos com matrizes poliméricas, é de extrema importância conhecer a temperatura em que se dá o início da degradação da matriz, uma vez que assim pode-se definir a faixa de temperatura operacional do material de trabalho. Essa temperatura pode ser identificada através de tangentes que são traçadas, conforme a representação esquemática de uma curva de TGA na Figura 13, onde T_{onset} representa o início da degradação do material (DUVAL, 1963).

Figura 13 - Curva de TGA hipotética de um material polimérico, apresentando a temperatura T_{onset} .



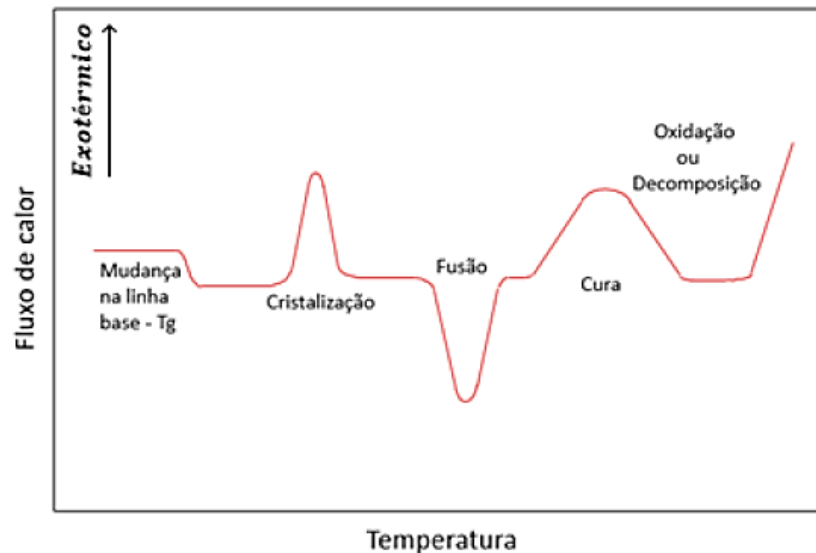
Fonte: Adaptado de Menczel (2009).

2.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é a técnica em que uma amostra a ser estudada é inserida em um compartimento junto com uma referência, e ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura, enquanto a diferença de energia entre elas é medida em função da temperatura ou do tempo, de forma que se estabeleça a energia necessária para que haja uma diferença nula de temperatura ($\Delta T = T_{\text{amostra}} - T_{\text{referência}} = 0$). É de grande utilidade para a determinação de fenômenos inerentes aos compósitos de matrizes poliméricas, tais como fusão, cristalização, temperatura de transição vítrea e cura (CANEVAROLO, 2004; SARTORI, 2006).

A Figura 14 representa, de maneira genérica, os principais eventos que ocorrem em uma análise diferencial em compósitos de matriz polimérica, onde geralmente o fluxo de calor exotérmico é caracterizado por picos, enquanto os endotérmicos por vales. Para termoplásticos a curva pode apresentar vales de fusão e picos de cristalização, por exemplo. Já em termorrígidos, o pico de cura é de interesse para se estabelecer parâmetros de manuseio e controle de tempo e temperatura para diferentes processamentos (BANDEIRA, 2014; MACKENZIE, 1972).

Figura 14 - Principais eventos exibidos em uma análise de DSC em um material compósito de matriz polimérica.



Fonte: Adaptado de Canevarolo (2004).

2.6.3 Análise Termomecânica

A Análise Termomecânica (TMA) consiste na medição da deformação de uma amostra sob um determinado esforço, em função da temperatura ou do tempo. Através da adaptação de uma sonda apropriada no equipamento é possível medir diferentes tipos de variações dimensionais sofridas por uma amostra. Assim, as medidas podem ser realizadas através de solicitações de penetração, expansão, alongação, contração, torção ou flexão (ALCÂNTARA, 2003).

A expansão térmica de uma amostra pode ser medida por duas maneiras: estática ou dinâmica. No procedimento estático, a temperatura do material analisado fica constante após um certo intervalo de tempo, e a variação do comprimento que ocorre durante a passagem de uma temperatura para outra, é medida sucessivamente. No procedimento dinâmico, a temperatura do sistema varia continuamente e são feitas observações indiretas na variação do comprimento das amostras. O procedimento dinâmico é mais vantajoso do que o estático, porém a temperatura dentro da amostra pode não ser uniforme e desta forma os resultados obtidos podem não ser muito precisos, a menos que a taxa de aquecimento ou resfriamento seja muito lenta. Portanto, o método dinâmico tem a vantagem de que observações podem ser feitas através de transformações de fase, se alguma ocorrer na amostra (ALCÂNTARA, 2003).

Uma das grandes aplicações do ensaio TMA é a determinação do coeficiente de expansão térmica linear do material analisado (α_L). Esse parâmetro pode ser determinado pela Equação 1 (ALCÂNTARA, 2003).

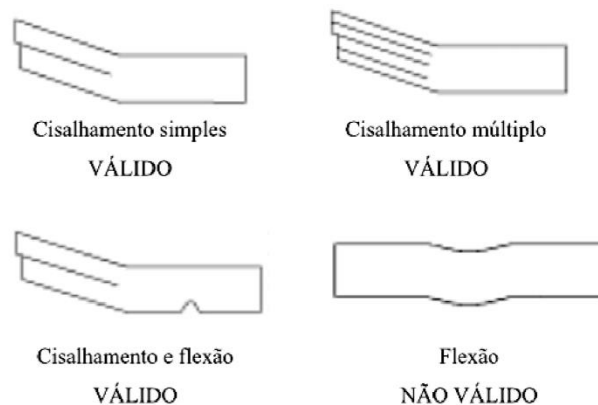
$$\alpha_L = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} \quad (1)$$

onde ΔL representa a variação dimensional, ΔT a variação da temperatura e L_0 o comprimento inicial da amostra.

2.7 ENSAIOS MECÂNICOS

Um dos principais tipos de esforços que devem ser avaliados em compósitos é o de cisalhamento, uma vez que este avalia a interface entre matriz e reforço, já que os esforços presentes durante os ensaios avaliam justamente o deslizamento entre as camadas do compósito. Segundo a literatura, um ensaio de cisalhamento correto deve proporcionar um dos modos de fratura apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Tipos de cisalhamento em um ensaio.



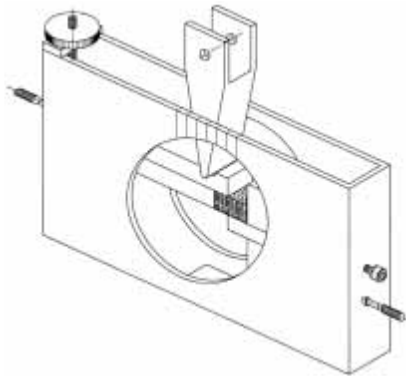
Fonte: Botelho (2003).

Levando isso em conta, neste trabalho foram realizados ensaios de Cisalhamento Interlaminar por Compressão (CST) e de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar (ILSS), a fim de se avaliar a resistência ao cisalhamento dos compósitos C/C obtidos. As seções 2.7.1 e 2.7.2 a seguir explanam sobre esses tipos de ensaio.

2.7.1 Cisalhamento Interlaminar por Compressão

O Ensaio de Cisalhamento Interlaminar por Compressão (Compression Shear Test – CST) é um ensaio em que o corpo de prova é colocado entre um braço fixo e um móvel, de forma a se aplicar uma pressão perpendicular ao plano de cisalhamento. A Figura 16 apresenta o dispositivo utilizado nos ensaios de CST. O parafuso localizado no lado direito do dispositivo tem a função de ajustar o corpo de prova de maneira mais precisa, de forma a permitir a aplicação da carga na região exata de perpendicularidade, em relação ao plano de cisalhamento. Também é possível se fazer um ajuste mais refinado do posicionamento dos braços, de forma a definir a área do corpo de prova que será ensaiada (SCHNEIDER, 2001).

Figura 16 - Dispositivo utilizado nos ensaios de CST.



Fonte: Botelho (2002).

Para o sistema apresentado, o cisalhamento Interlaminar aparente é calculado conforme a Equação 2:

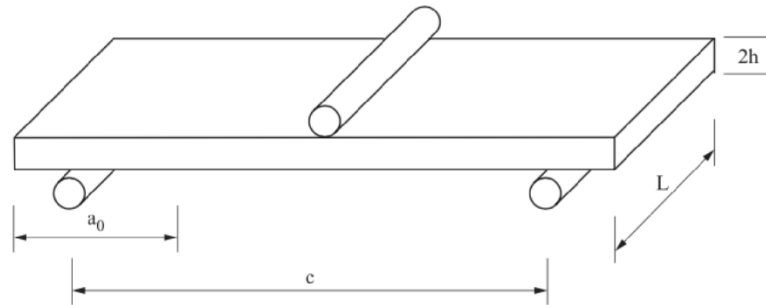
$$\sigma_{\text{aparente}} = \frac{F}{A} \quad (2)$$

onde σ_{aparente} é o cisalhamento interlaminar aparente, F é a força máxima registrada no ensaio e A é a área da seção transversal do corpo de prova.

2.7.2 Resistência ao Cisalhamento Interlaminar

O ensaio de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar (ILSS) prevê um corpo de prova composto de dimensões pequenas e padronizadas que é submetido a flexão em três pontos, conforme é mostrado na Figura 17.

Figura 17 - Corpo de prova de um compósito utilizado no ensaio ILSS.

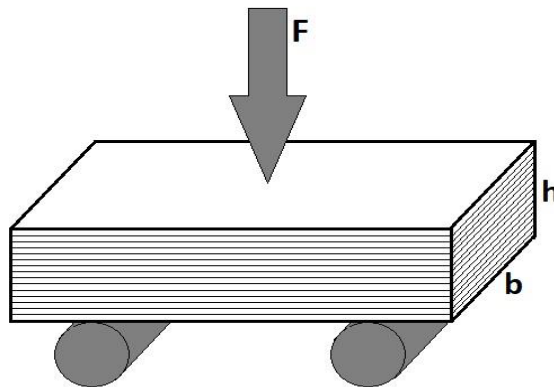


Fonte: Botelho (2003).

A Equação 3 permite o cálculo da resistência ao cisalhamento interlaminar (σ) do material a ser ensaiado, cujas dimensões base (b) e espessura (h) estão ilustradas na Figura 18, onde os dois cilindros de apoio se localizam na parte inferior do equipamento e um cilindro de carga aplica uma força F no centro superior da amostra.

$$\sigma = \frac{0,75 F}{b \times h} \text{ [MPa]} \quad (3)$$

Figura 18 - Esquematização do ensaio de ILSS com a representação das dimensões de base (b) e espessura (h) dos corpos de prova.



Fonte: Adaptado de Botelho (2002).

2.8 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A Difração de Raios-X (DR-X) é uma técnica de análise não destrutiva, em que podem ser obtidas informações sobre o arranjo dos átomos de um determinado material. Em materiais cristalinos, a análise padrão da difração permite a identificação da estrutura cristalina no material (VILLANUEVA, 2003). É uma técnica bastante indicada para o acompanhamento da transformação de um material orgânico em um material formado majoritariamente por átomos de carbono, com suas respectivas mudanças estruturais associadas (GONÇALVES, 2007).

Nesta técnica, os Raios-X são produzidos quando os elétrons provenientes de um filamento aquecido são acelerados por uma diferença de potencial e atingem um alvo metálico localizado em uma cápsula de alto vácuo, que emite radiações para certos comprimentos de onda. Tais comprimentos de onda se encontram na faixa de 0,5 a 3,0 Å, que é a mesma ordem dos espaçamentos dos planos cristalinos, permitindo que haja interferência e diferentes padrões de difração (DINIZ, 2006).

2.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) tem como principal finalidade a produção de uma imagem de aparência tridimensional, por meio da varredura em linhas paralelas à superfície de um material sólido, através de um feixe de elétrons de energia entre 10 e 50 keV (DINIZ, 2006). O MEV possui a capacidade de atingir uma resolução próxima de 30 Å, cerca de 300 vezes maior que a do microscópio óptico (COSTA, 1998).

A formação das imagens ocorre pelo bombardeamento de elétrons no material, com um aumento de até 300.000 vezes, sendo a profundidade atingida em torno de 10nm (JESUS, 2009). A varredura na amostra se dá por meio de um feixe eletrônico em sincronia com um feixe de varredura dentro de um tubo de raios catódicos de um monitor de vídeo, por meio de um detector de elétrons secundários ou elétrons retroespalhados (JESUS, 2009).

2.10 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A Voltametria Cíclica é uma técnica baseada na varredura dos potenciais nas direções direta e inversa, a fim de seguir um padrão linear. Os potenciais para a corrente capacitiva são gerados, de maneira a serem funções do potencial aplicado. Assim, a Voltametria Cíclica é o

conjunto de respostas das correntes em função dos potenciais aplicados (BROWNSON, 2014; ARISTOV, 2015; KISSINGER, 1983; GOODING, 2005).

A partir da Voltametria Cíclica é possível obter maior precisão na determinação da área de superfície dos eletrodos, uma vez que essa técnica permite a obtenção de parâmetros qualitativos e quantitativos do mesmo. No entanto, o uso desta técnica encontra limitações tais como o tempo de teste, que depende das velocidades de varredura, e o controle da operação, como perturbações no ambiente, que podem influenciar os resultados obtidos (CALIXTO, 2007; DE SOUZA, 2014).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para a realização deste trabalho, placas de PEEK/FC, LMP/FC e PEKK/FC, com 3 mm de espessura nominal, que foram processados a partir de 10 camadas de semipreg dos respectivos materiais, foram cedidas pela TenCate Company.

Os compósitos C/C são obtidos, conforme citado anteriormente, a partir do processo de carbonização, que será melhor explicado a seguir.

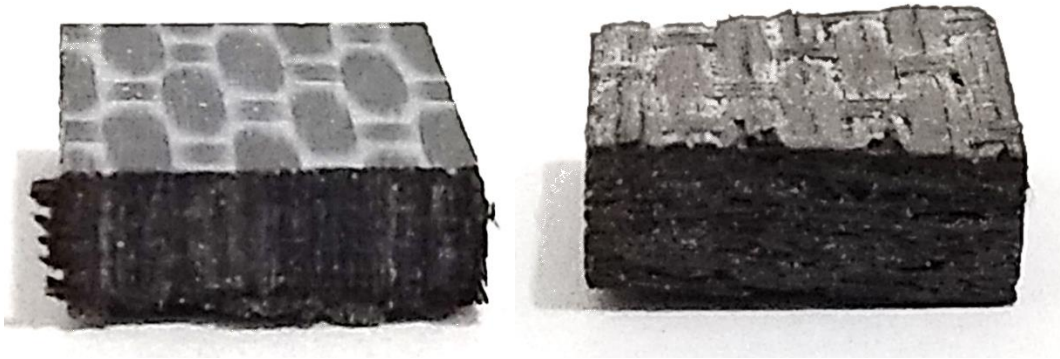
3.2 MÉTODOS

3.2.1 Carbonização

A carbonização é, como explicado na seção 2.3, um processo em que é feita a retirada dos elementos diferentes do carbono nas matrizes poliméricas que são precursoras da matriz carbonosa nos compósitos C/C, de maneira que este venha a ter uma matriz constituída exclusivamente de carbono, bem como seu reforço.

Para tal, são realizados tratamentos térmicos de pelo menos 1000°C sob atmosfera inerte, de forma a evitar a oxidação do material. A retirada do material é possível devido ao fato de o carbono resistir a elevadas temperaturas e, portanto, não sair das amostras tão facilmente, enquanto os outros elementos deixam os compósitos precursores na forma de voláteis ao longo da carbonização. A Figura 19 (a) apresenta um dos compósitos laminados termoplásticos (PEEK/FC, LMP/FC ou PEKK/FC, uma vez que todos possuem um visual parecido), com dimensões de 10 x 10 x 3 mm, enquanto que a Figura 19 (b) apresenta o mesmo CDP após a carbonização.

Figura 19 - Laminado termoplástico (a) antes e (b) após a carbonização.



Fonte: Autoria própria.

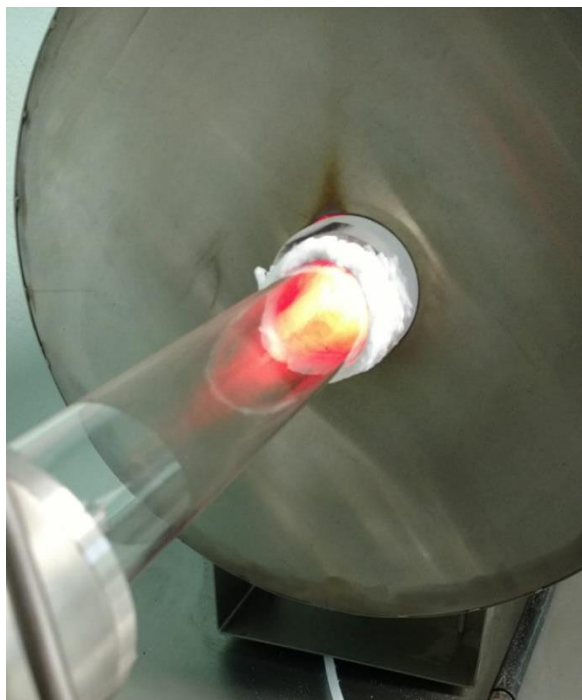
Na realização da carbonização, utilizou-se um forno tubular, apresentado na Figura 20. Este é constituído por um tubo de quartzo revestido de alumina. O processo foi realizado sob atmosfera inerte de nitrogênio, em um fluxo de 200 mL/min, com taxa de aquecimento de 3°C/min até 350°C e depois de 1°C/min até 1000°C. Após chegar ao patamar de 1000°C, deixou-se o material por mais uma hora nesta temperatura, totalizando aproximadamente 14 horas para todo o processo de carbonização. A Figura 21 mostra o forno tubular no momento em que a temperatura atinge 1000°C.

Figura 20 - Forno tubular utilizado na carbonização.



Fonte: Autoria própria.

Figura 21 - Forno tubular com temperatura de 1000°C.



Fonte: Autoria própria.

3.2.2 Termogravimetria

Nas análises de termogravimetria, utilizou-se o equipamento SII Nanotecnologia - SEIKO, modelo TG/DTA 6200, variando-se a temperatura desde ambiente até 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e sob atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 100 mL/min. As análises foram realizadas em cadinho de platina, com alumina como referência e peso da amostra próximo a 10 mg em cada um dos materiais. A análise dos dados obtidos se deu pela utilização do *software OriginPro 2016*, desenvolvido pela OriginLab.

3.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

Nos ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), utilizou-se o equipamento TA Instruments, modelo Q20, com faixa de temperatura de 25 a 350 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 40 mL/min, seguido por uma taxa de resfriamento de 5 °C/min até a temperatura ambiente e sendo novamente aquecido sob as mesmas condições, usando cadinho hermético de alumínio com um peso de 10 mg de cada material. A análise dos dados obtidos se deu pela utilização do *software OriginPro 2016*, desenvolvido pela OriginLab.

3.2.4 Análise Termomecânica

Para a Análise Termomecânica, utilizou-se o equipamento TMA/SS 6100 (Thermo Mechanical Analysis) da marca SII-Nanotechnology, localizado no Laboratório de Análise Térmica da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG - UNESP), a fim de se determinar o coeficiente de expansão térmica linear dos compósitos C/C. As condições do ensaio foram: modo de expansão, com temperatura de início de 30 °C; temperatura final de 250 °C; taxa de aquecimento de 3 °C por minuto e carga de 100 mN. O comprimento inicial da amostra foi de 10 x 10 x 3 mm. A análise dos dados obtidos se deu pela utilização do software *OriginPro 2016*, desenvolvido pela *OriginLab*.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram conduzidos sob pressão variável ou alto vácuo, usando tanto o detector de elétrons secundários quanto os elétrons retroespalhados de um microscópio Zeiss EVO LS15, selecionados de acordo com as condições da superfície da amostra. Para a realização das imagens, foi feita deposição de ouro na superfície das amostras, a fim de se aumentar a condutividade das mesmas, de maneira a proporcionar melhores resultados.

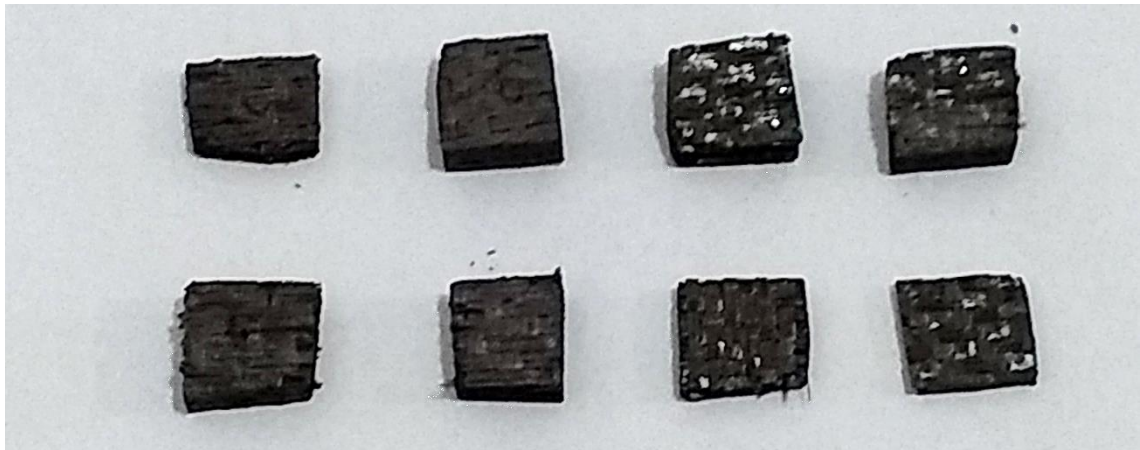
3.2.6 Difração de Raios-X

A análise de Difração de Raios-X foi realizada em um equipamento da marca Bruker, modelo D8 Advance ECO, na faixa de comprimento de onda que abrange todos os elementos das matrizes poliméricas estudadas neste trabalho.

3.2.7 Cisalhamento Interlaminar por Compressão

A realização dos ensaios de Cisalhamento Interlaminar por Compressão (CST) baseou-se no artigo (SCHNEIDER, 2001), utilizando-se 8 corpos de prova de C/C de cada um de seus compósitos predecessores, totalizando 24 corpos de prova, com dimensões de 10 x 10 x 3 mm. A Figura 22 apresenta os CDPs de C/C obtidos através do PEEK/FC utilizados na realização dos ensaios de CST.

Figura 22 - Corpos de prova de C/C obtidos através do PEEK/FC utilizados nos ensaios de CST.



Fonte: Autoria própria.

Previamente à realização dos ensaios, as dimensões dos 24 corpos de prova foram medidas através de um paquímetro digital da marca Mitutoyo. Em seguida, os corpos de prova foram ensaiados na máquina universal de ensaios da marca Shimadzu, modelo AG-X, utilizando-se o dispositivo mostrado na Figura 23. Assim, utilizando-se de uma célula de carga de 5 kN e uma velocidade do ensaio de 0,25 mm/min, foi aplicada uma carga nos corpos de prova até seu cisalhamento. Em seguida, foram coletados os dados com auxílio do *software Trapezium X* na forma de força aplicada (N) em função do deslocamento (mm), e os dados foram tratados no *software Origin 2016*.

Figura 23 - Dispositivo utilizado nos ensaios de CST.



Fonte: Autoria própria.

3.2.8 Resistência ao Cisalhamento Interlaminar

A realização dos ensaios para avaliação da Resistência ao Cisalhamento Interlaminar (ILSS) baseou-se na norma ASTM D2344, utilizando-se 8 corpos de prova de C/C obtidos de cada um de seus compósitos predecessores, totalizando 24 corpos de prova, na forma de placas retangulares. Suas dimensões, conforme indica a norma ASTM D2344, devem ser com relação à espessura do material, que no caso é de 3 mm. Assim, o comprimento dos corpos de prova deve ser de seis vezes o comprimento em relação à espessura, ou seja, 18 mm, enquanto que a largura deve ser de duas vezes em relação à espessura, sendo 6 mm. A Figura 24 apresenta os CDPs de C/C obtidos através do PEKK/FC utilizados na realização dos ensaios de ILSS.

Figura 24 - Corpos de prova de C/C obtidos através do PEKK/FC utilizados nos ensaios de ILSS.



Fonte: Autoria própria.

Previamente à realização dos ensaios, as dimensões dos 24 corpos de prova foram medidas através de um paquímetro digital da marca Mitutoyo. Em seguida, os corpos de prova foram ensaiados na máquina universal de ensaios da marca Shimadzu, modelo AG-X, de forma que o material ficasse sobre dois apoios dispostos a uma distância estabelecida segundo a norma. Assim, utilizando-se de uma célula de carga de 10 kN e uma velocidade de ensaio de 1 mm/min, foi aplicada uma carga no centro do corpo de prova até seu cisalhamento. Em seguida, foram coletados os dados com auxílio do *software Trapezium X* na forma de força aplicada (N) em

função do deslocamento (mm), e os dados foram tratados no *software Origin 2016*. A Figura 25 mostra o momento de realização dos ensaios de ILSS.

Figura 25 - Momento de realização dos ensaios de ILSS.

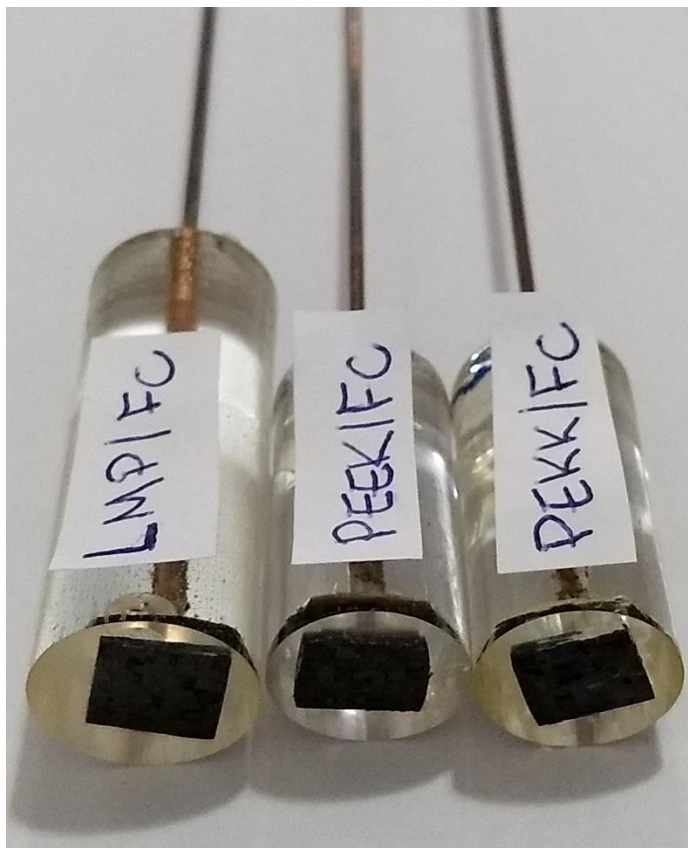


Fonte: Autoria própria.

3.2.9 Voltametria Cíclica

Os testes de Voltametria Cíclica foram realizados variando-se a taxa de varredura de potencial nas velocidades de 2, 5, 10, 20, 30, 50 e 75 mV/s. O par redox utilizado foi o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, que é amplamente utilizado por ser muito sensível às condições da superfície, bem como por sua relação com os parâmetros estruturais. As amostras de C/C foram coladas em uma vareta de cobre com cola de prata para fazer o contato elétrico em um lado do eletrodo. Em seguida, a montagem foi incorporada na resina de poliéster de baixa viscosidade REDELIESE. As amostras foram lixadas sequencialmente com lixas de granulometrias 220, 600, 1200 e 1500. Nenhum tratamento superficial foi realizado nas amostras antes dos experimentos voltamétricos. A Figura 26 apresenta os CDPs utilizados nos ensaios de Voltametria Cíclica.

Figura 26 - CDPs utilizados nos ensaios de Voltametria Cíclica.



Fonte: Autoria própria.

Os ensaios foram conduzidos em um potenciostato/galvanostato MICROQUÍMICA, modelo MQPG01, controlado por um programa de voltametria cíclica. As experiências eletroquímicas foram realizadas usando uma célula padrão de três eletrodos consistindo de um fio de platina como eletrodo de contador, um eletrodo de calomelano saturado (ECS), $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ como eletrodo de referência, e como eletrodo de trabalho as amostras de C/C. A solução foi preparada dissolvendo-se $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (MERCK, pa) em 0,5 mol/L de KCl (MERCK, pa) em água deionizada como eletrólito de suporte. Os estudos de voltametria cíclica foram realizados em solução previamente desaerada por saturação com nitrogênio analítico (5.0) por 15 minutos. A análise dos dados obtidos se deu pela utilização do *software OriginPro 2016*, desenvolvido pela *OriginLab*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os corpos de prova de C/C obtidos através dos laminados termoplásticos LMP/FC, PEEK/FC e PEKK/FC foram submetidos ao processo de carbonização, e apresentaram características semelhantes às produzidas a partir do laminado termorrígido Resina Fenólica/FC, tais como leveza e aparência.

A seguir, serão apresentados os resultados dos ensaios mecânicos, análises térmicas, Difração de Raios-X e Voltametria Cíclica, bem como as imagens obtidas pela Microscopia Eletrônica de Varredura. Em todos os casos, serão feitas comparações com compósitos C/C obtidos através de uma matriz termorrígida. No caso da Voltametria Cíclica, no entanto, serão feitas comparações com um eletrodo de referência de Platina.

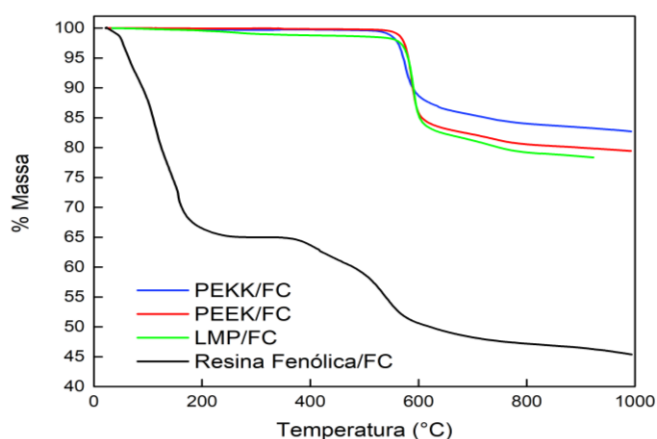
4.1 TERMOGRAVIMETRIA

A

Figura 27 apresenta as curvas obtidas no teste Termogravimetria (TGA) para o LMP/FC, PEEK/FC e PEKK/FC que foram usados para obter os compósitos C/C, assim como a Resina Fenólica/CF que possui uma matriz termorrígida e é usualmente utilizada na obtenção de compósitos C/C (material de referência). A Figura 28 mostra as curvas de primeira derivada (DTG) das curvas de Termogravimetria apresentadas na

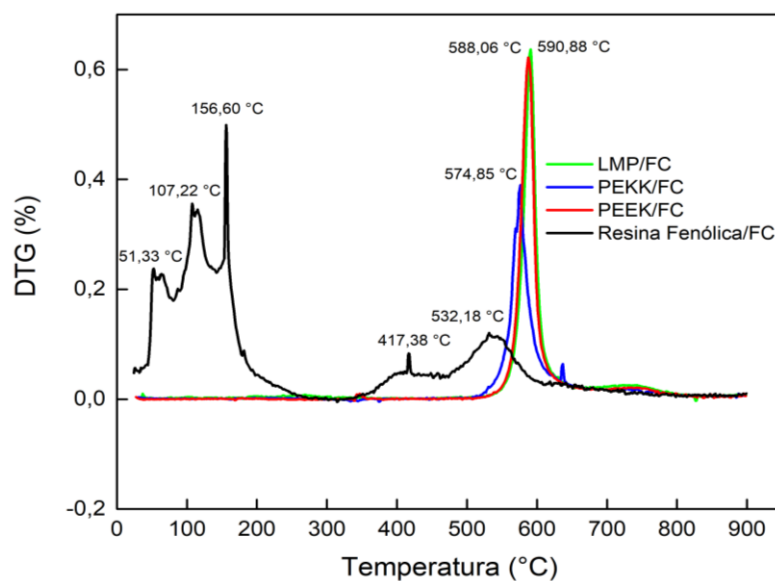
Figura 27, para os mesmos materiais, com o intuito de evidenciar as temperaturas em que as perdas de massa ocorreram de forma mais efetiva.

Figura 27 - Ensaios de TGA realizados com amostras de PEEK/FC, LMP/FC, PEKK/FC e Resina Fenólica/FC.



Fonte: Autoria própria.

Figura 28 - DTG realizado nas amostras de PEEK/FC, LMP/FC, PEKK/FC e Resina Fenólica/FC.



Fonte: Autoria própria.

A partir do que foi exposto, pode-se observar um comportamento semelhante de perda de massa dos três compósitos termoplásticos, que apresentam perda de massa em um único patamar, em temperaturas próximas a 600°C. Esse comportamento pode ser explicado pela liberação dos demais elementos presentes em suas matrizes termoplásticas, como hidrogênio e oxigênio, que saem na forma de voláteis. Os principais produtos obtidos na decomposição dos compósitos termoplásticos são CO, CO₂, éteres aromáticos e alguns fenóis. Inicialmente, os grupos éter e cetona produzem uma grande quantidade de fenol e CO/CO₂. Em seguida, a estrutura de fluorenona se apresenta em uma das etapas do processo de carbonização. Assim, os principais produtos da decomposição são CO e CO₂ do grupo fluorenona cetona na estrutura de carbonização mencionada acima. A decomposição dos compósitos termoplásticos ocorre através de mecanismos de divisão de cadeia e reticulação. O primeiro leva à formação de combustíveis voláteis e o segundo à formação das ligações entre os átomos de carbono.

A diferença observada entre PEEK/FC, LMP/FC e PEKK/FC é apenas na porcentagem de massa perdida durante o teste, uma vez que o primeiro perde cerca de 18%, o segundo 21% e o terceiro 22% de massa ao longo do processo, respectivamente.

Enquanto que para as matrizes termoplásticas houve perda de massa final de cerca de 20%, para a Resina Fenólica/FC houve uma perda de massa final de aproximadamente 55%. Isso representa uma maior perda de material durante o processo de carbonização da Resina Fenólica/FC em relação às demais, ou seja, há menor aproveitamento para este caso. Assim, os

resultados da TGA indicam uma vantagem do método realizado com as matrizes termoplásticas em relação àquele feito com as matrizes termorrígidas. Ainda, pode-se notar que os laminados termoplásticos apresentaram maior estabilidade térmica, uma vez que a Resina Fenólica/FC precisa de cinco etapas para sua degradação- que ocorrem em 51, 107, 156, 417 e 532°C, enquanto que as matrizes termoplásticas precisam de apenas uma etapa que ocorre em 588°C para o PEEK/FC, em 590°C para o LMP/FC e em 574°C para o PEKK/FC. Isso também implica em menores taxas de aquecimento para os compósitos de matriz termorrígida, uma vez que sua saída de voláteis é mais complexa e precisa ser realizada de forma lenta. Isso implica em maiores custos, uma vez que seriam necessárias mais horas de forno e, consequentemente, maior gasto de energia durante o processo.

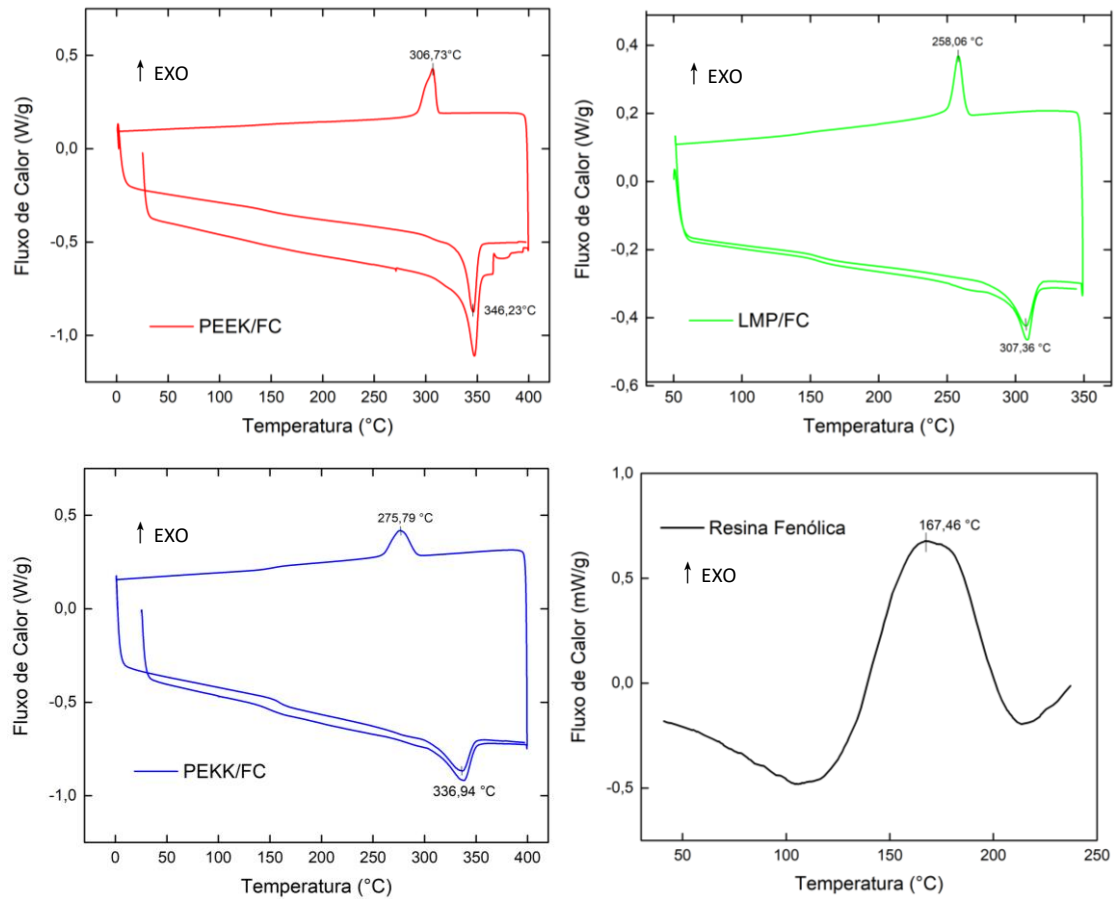
Assim, para a obtenção correta dos compósitos C/C através de matrizes termorrígidas, o processo deve ser realizado lentamente, com uma taxa de aquecimento de no máximo 1°C/min durante a carbonização, devido ao grande volume de voláteis liberados no início do aquecimento.

Além disso, o fato de os compósitos termoplásticos apresentarem menor perda de massa durante o processo de carbonização indica que o C/C obtido possui menos poros em relação àqueles obtidos através de compósitos de matriz termorrígida. Isso implica em menos etapas de re-impregnação para o preenchimento desses poros, gerando um ganho econômico, considerando que seria necessário menos material e menos horas no forno.

4.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A partir das análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), obtiveram-se as faixas de temperatura e aquecimento mais adequadas ao longo do processo de carbonização. A Figura 29 mostra as curvas de DSC realizadas para o PEEK/FC, LMP/FC, PEKK/FC e Resina Fenólica/FC.

Figura 29 - DSC realizado com PEEK/FC, LMP/FC, PEKK/FC e Resina Fenólica, com as transformações exotérmicas para cima.



Fonte: Autoria própria.

A partir da análise dos ensaios de DSC, pôde-se observar que as transformações endotérmicas (absorção de calor) ocorreram durante o aquecimento, nas temperaturas de 346,23; 307,36 e 336,9 °C para os compósitos PEEK/FC, LMP/FC e PEKK/FC, respectivamente. Tais temperaturas representam o amolecimento do polímero, e são importantes para a determinação da faixa de temperatura de trabalho em que o compósito pode ser utilizado, considerando que a partir dessa temperatura sua matriz pode sofrer amolecimento, impossibilitando seu uso. Para a carbonização, também é importante conhecer tal temperatura, pois há uma mudança no comportamento do material a partir deste ponto, e a partir dessa temperatura a saída dos voláteis no compósito pode começar a ocorrer, sendo necessário, então, um aquecimento para que todos os voláteis saiam do material da maneira mais adequada.

Durante o resfriamento, as transformações exotérmicas (liberação de calor) são observadas a 306,73; 258,06 e 275,79 °C para os compósitos PEEK/FC, LMP/FC e PEKK/FC, respectivamente. Tais temperaturas representam cristalização do material e caracterizam a

região em que a cristalização no polímero ocorre de forma mais rápida e eficiente, sendo de importante conhecimento no processamento do polímero.

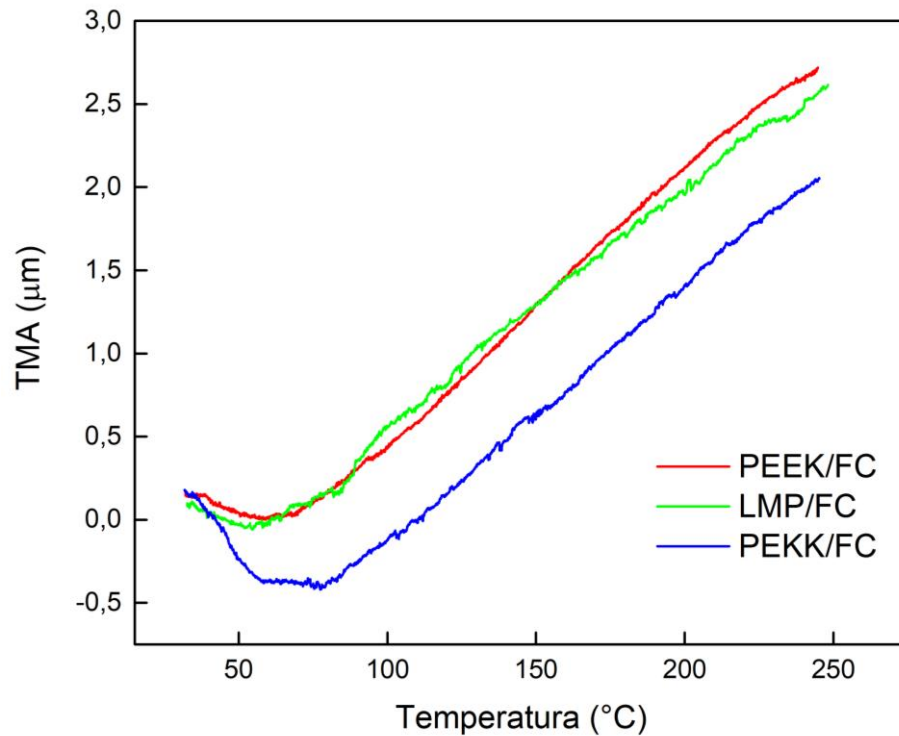
No caso da Resina Fenólica, por se tratar de um polímero termorrígido, este apresenta apenas uma transformação durante o aquecimento, em 167,46°C, representando a temperatura em que o processo de cura do polímero se dá em maior velocidade, sendo conhecida como temperatura de gelificação (T_{gel}) do material. O conhecimento desta temperatura é de fundamental importância durante o ciclo de cura do material, pois o material será deixado nesta até que a cura completa do polímero seja realizada. Para o caso dos polímeros termorrígidos, não é possível se fazer o resfriamento do material e em seguida outro aquecimento pois, como já explicado anteriormente, a cura é um processo irreversível, que conduz a formação de ligações cruzadas no polímero. O final do ensaio se dá por volta de 240 °C, onde se dá a degradação do polímero, indicando que os termorrígidos possuem temperaturas de trabalho inferiores aos termoplásticos.

A principal finalidade do DSC foi, então, definir as temperaturas críticas a serem consideradas no processo de carbonização, bem como as taxas de aquecimento a serem utilizadas neste processo. Considerando a temperatura de amolecimento como a temperatura na qual a saída dos voláteis começa a acontecer, foi definida uma taxa de aquecimento de 3°C/min da temperatura ambiente até 350°C e de 1°C/min na faixa de temperatura de 350 a 1000°C, deixando o sistema à temperatura de 1000°C durante aproximadamente uma hora. Como foi dito anteriormente, para o caso de compósitos C/C obtidos através de matrizes termorrígidas, a carbonização deve ser realizada em taxas de aquecimento lentas (no máximo 1°C/min) durante todo o processo de carbonização. Assim, mais tempo e energia seriam gastos durante a cura do material termorrígido, sendo este um processo lento e que reforça ainda mais a ideia de que o método proposto, com a obtenção dos compósitos C/C a partir de matrizes termoplásticas é mais econômico.

4.3 ANÁLISE TERMOMECAÂNICA

A Análise Termomecânica (TMA), como dito anteriormente, tem a função de apresentar a variação nas dimensões da amostra durante o ensaio, em função do tempo ou da temperatura. A Figura 30 mostra as curvas de TMA obtidas para os compósitos C/C obtidos através do PEEK/FC, LMP/FC e PEKK/FC.

Figura 30 - TMA de compósitos C/C obtidos através do PEEK/FC, LMP/FC e PEKK/FC.



Fonte: Autoria própria.

Como pode-se observar na Figura 30, no início dos ensaios, as amostras tendem a contrair, e a medida que a temperatura do ensaio aumenta, as amostras tendem a dilatar, ou seja, as dimensões das amostras variam ao longo do ensaio. Isso se deve à rigidez das cadeias do material que variam de acordo com a mudança de temperatura do ensaio.

O coeficiente de expansão térmica linear (α_L) é uma propriedade dos materiais, sendo diretamente proporcional à variação dimensional do corpo de prova ensaiado, mas que depende também de variáveis químicas, físicas e de processamento, como o percentual de fibras presentes no compósito, a taxa de aquecimento, a atmosfera empregada no ensaio e a capacidade de absorção de água pela amostra. Assim, quando o coeficiente de expansão térmica do material é elevado, tem-se um indicativo de que o material tende a se deformar significativamente de acordo com a temperatura e, portanto, sua rigidez não é significativa.

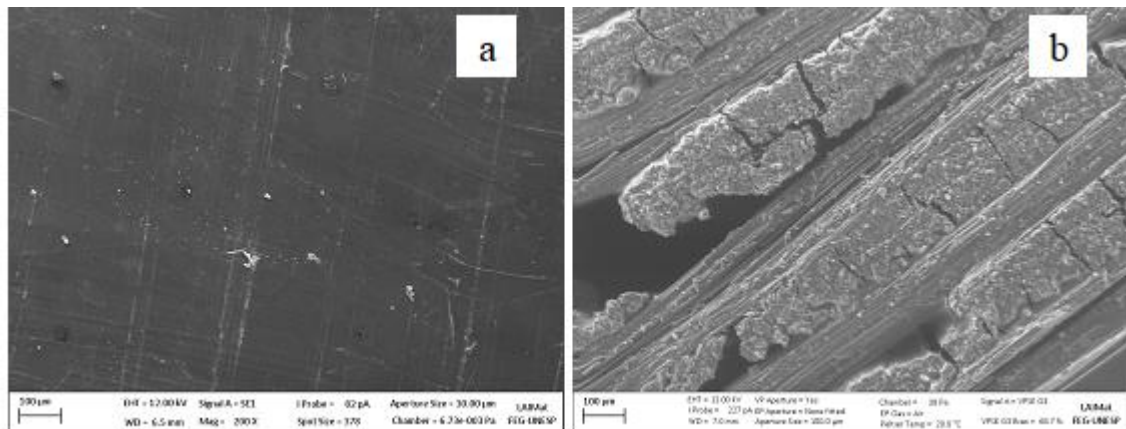
No caso dos compósitos C/C, tem-se que dois coeficientes de expansão térmica são mensuráveis, sendo um para a região de contração e um para a região de dilatação. Para o C/C obtido através do PEEK/FC, $\alpha_{L1} = (-0,01 \pm 6,41 \times 10^{-5}) ^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{L2} = (0,02 \pm 1,45 \times 10^{-5}) ^\circ\text{C}^{-1}$, sendo que α_{L1} foi calculado no intervalo de temperaturas entre 38,09 e 58,48°C e α_{L2} entre 58,48 e 244,78°C. Para o C/C obtido através do LMP/FC, $\alpha_{L1} = (-0,01 \pm 1,99 \times 10^{-4}) ^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{L2} = (0,01 \pm 2,23 \times 10^{-5}) ^\circ\text{C}^{-1}$, sendo que α_{L1} foi calculado no intervalo de temperaturas entre

34,14 e 52,60°C e α_{L2} entre 52,60 e 248,18°C. Finalmente, para o C/C obtido através do PEKK/FC, $\alpha_{L1} = (-0,01 \pm 1,76 \times 10^{-4}) \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{L2} = (0,02 \pm 8,33 \times 10^{-6}) \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, sendo que α_{L1} foi calculado no intervalo de temperaturas entre 34,76 e 77,68°C e α_{L2} entre 77,68 e 245,30°C. Em todos os casos, observa-se um α_{L1} negativo e um α_{L2} positivo, indicando que de fato houve uma contração seguida de dilatação nas amostras. Para todos os casos, entretanto, as contrações não foram muito significativas, sendo que apenas no caso do C/C obtido através do PEKK/FC houve uma contração um pouco maior que 0,5 μm , e as dilatações também não foram tão expressivas, nunca sendo maiores do que 3 μm , o que reforça a ideia de que os compósitos C/C possuem baixo coeficiente de expansão térmica linear, mantendo sua forma mesmo sob elevadas temperaturas.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

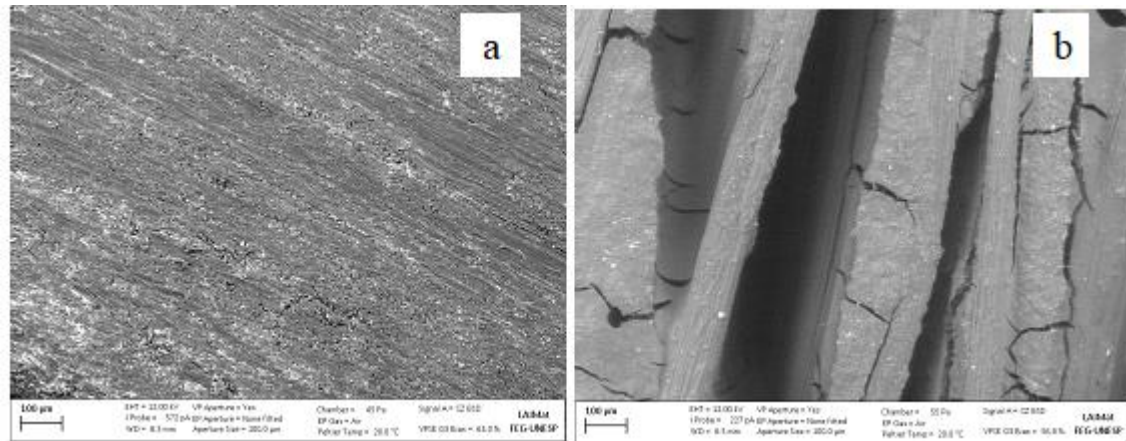
Com a realização das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) pôde-se comparar a estrutura do compósito produzido antes e depois do processo de carbonização, sendo possível fazer algumas considerações sobre o processo. As Figuras 31, 32 e 33 mostram as micrografias, com ampliações de 200x, referentes ao PEEK/FC, LMP/FC e PEKK/FC (a) antes e (b) depois da carbonização, enquanto que a Figura 34 mostra a micrografia do compósito de Resina Fenólica/FC (CENTENO, 1999) (a) antes e (b) depois do processo de carbonização, com ampliações de 10000x.

Figura 31 - Micrografia do PEEK/FC (a) antes e (b) depois do processo de carbonização.



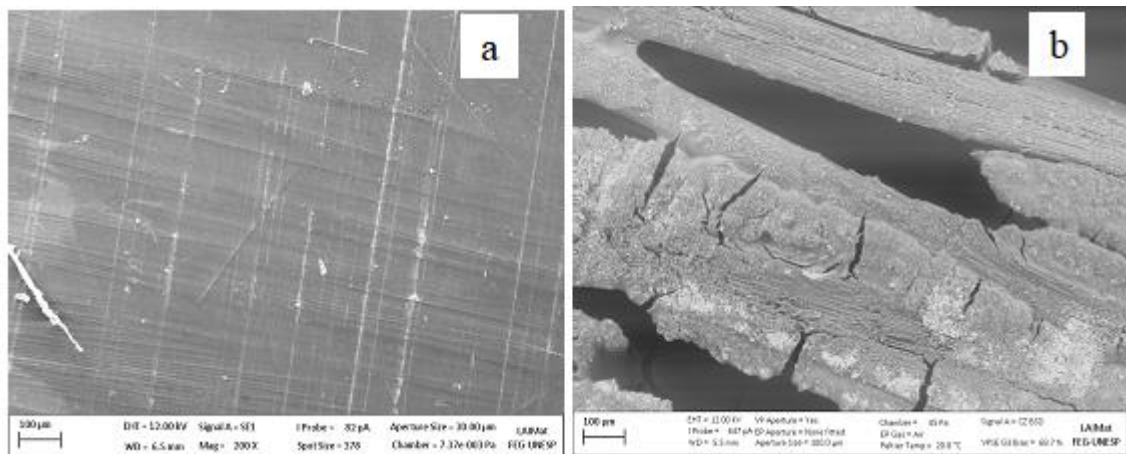
Fonte: Autoria própria.

Figura 32 - Micrografia do LMP/FC (a) antes e (b) depois do processo de carbonização.



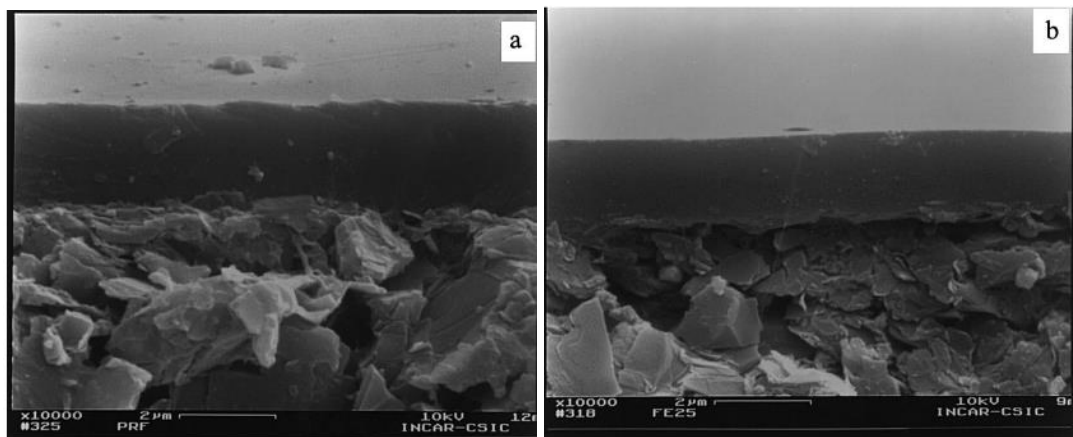
Fonte: Autoria própria.

Figura 33 - Micrografia do PEKK/FC (a) antes e (b) depois do processo de carbonização.



Fonte: Autoria própria.

Figura 34 - Micrografia do compósito Resina Fenólica/FC antes do processo de carbonização.



Fonte: Centeno (1999).

A análise das Figuras 31, 32 e 33, dos compósitos PEEK/FC, LMP/FC e PEKK/FC antes e depois do processo de carbonização nos mostra que este foi realizado corretamente. Isto pode ser afirmado pela presença de espaços vazios nas amostras após a carbonização, enquanto que antes da carbonização não haviam espaços vazios aparentes no compósito, indicando que houveram saídas de voláteis do material que neste caso são constituídos por elementos que estavam presentes na matriz polimérica do compósito de origem, como hidrogênio e oxigênio, presentes nas ligações éter, cetona e aromáticas dos compósitos de origem.

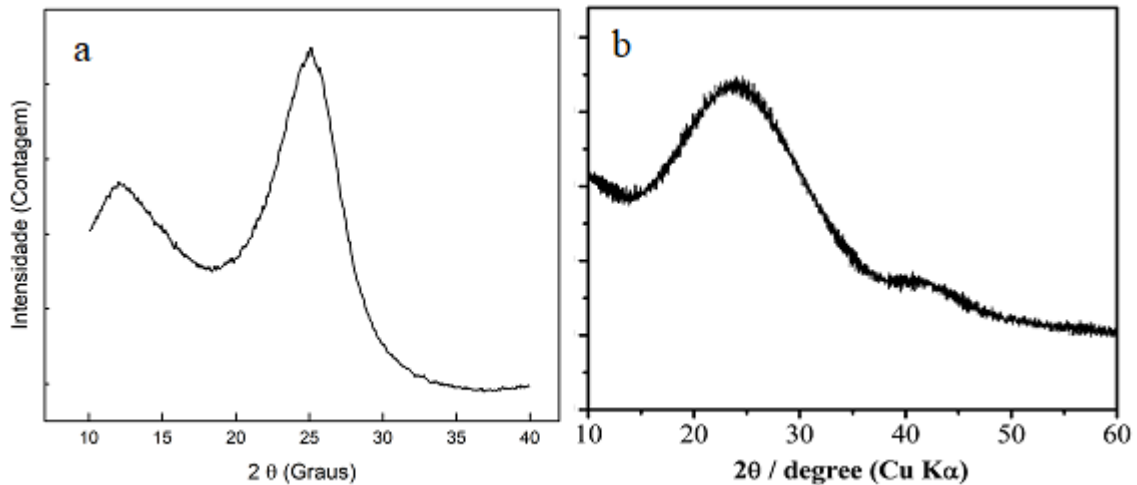
Com relação à Figura 34, pode-se observar diferentes formas de poros, mesmo com as diferenças nas ampliações em relação às Figuras 31, 32 e 33. Para as matrizes termoplásticas, os poros possuem uma forma mais alongada, enquanto que no caso do compósito Resina Fenólica/FC, o C/C obtido apresenta uma superfície mais irregular, com poros aparentemente mais complexos de serem preenchidos.

Apesar deste indicativo, ainda não seria possível garantir que todos os elementos (exceto o carbono) tivessem deixado o material durante o processo de carbonização, uma vez que as imagens de MEV apenas nos mostram que o material foi liberado, de uma maneira mais qualitativa do que quantitativa, uma vez que uma pequena porção dos outros elementos ainda poderia estar presente após a carbonização. Assim, foram feitos os ensaios de Difração de Raios-X que serão apresentados a seguir, de maneira a comprovar a existência apenas do elemento carbono após o processo de carbonização.

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Através do ensaio de Difração de Raios-X (DR-X) foi possível se ter certeza de que o único elemento presente nas amostras após a carbonização era o Carbono, tendo os demais elementos, saído na forma de voláteis durante o processo de carbonização. A Figura 35 (a) mostra os resultados obtidos através do ensaio, para uma amostra de C/C obtida através do LMP/FC, e a Figura 35 (b) (RAJAN, 2013) é usada como base para comparação.

Figura 35 - (a) DR-X de uma amostra de C/C obtida através do LMP/FC; (b) DR-X de uma amostra de carbono, obtida na literatura.



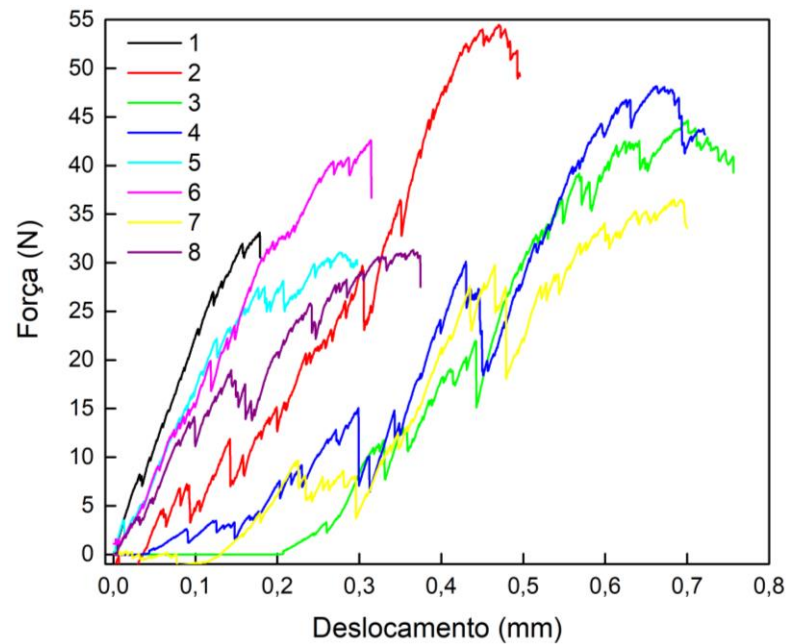
Fontes: (A) Autoria própria; (B) Rajan (2013).

Através da comparação do DR-X ensaiado, com o da literatura, percebe-se uma semelhança no formato e na angulação dos eventos que ocorrem nestas. Ambas exibem picos alongados, indicando que o material analisado é amorfo. Além disso, a região em que os picos ocorrem é semelhante (entre 20 e 30°). Esse é um indício de que os materiais utilizados nos ensaios possuem similaridade quanto à composição, e como o DR-X da literatura é de um material carbonoso, tem-se que o C/C ensaiado possui, de fato, apenas carbono em sua constituição, o que valida o processo de carbonização realizado.

4.6 RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO INTERLAMINAR

Como descrito na seção 3.2.7 deste trabalho, o ensaio de ILSS foi realizado em oito corpos de prova de C/C de cada um de seus predecessores, totalizando 24 corpos de prova. As curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm) foram construídas utilizando-se o *software OriginPro®*. As curvas dos corpos de prova do C/C obtidos através do PEEK/FC estão agrupadas na Figura 36.

Figura 36 - ILSS realizado nos compósitos C/C obtidos através do PEEK/FC.



Fonte: Autoria própria.

Os valores de força máxima suportada (caracterizada pelos picos nas curvas) e seus respectivos valores de tensão de cisalhamento interlaminar estão contidos na Tabela 5. Para o cálculo de σ , utilizou-se a Equação 4, com valores de base (b) e espessura (h) iguais a 6,66 e 3,95 mm, respectivamente. Esta mesma metodologia de cálculo será aplicada para os cálculos de $\sigma_{aparente}$ para os compósitos C/C obtidos através do LMP/FC e PEKK/FC.

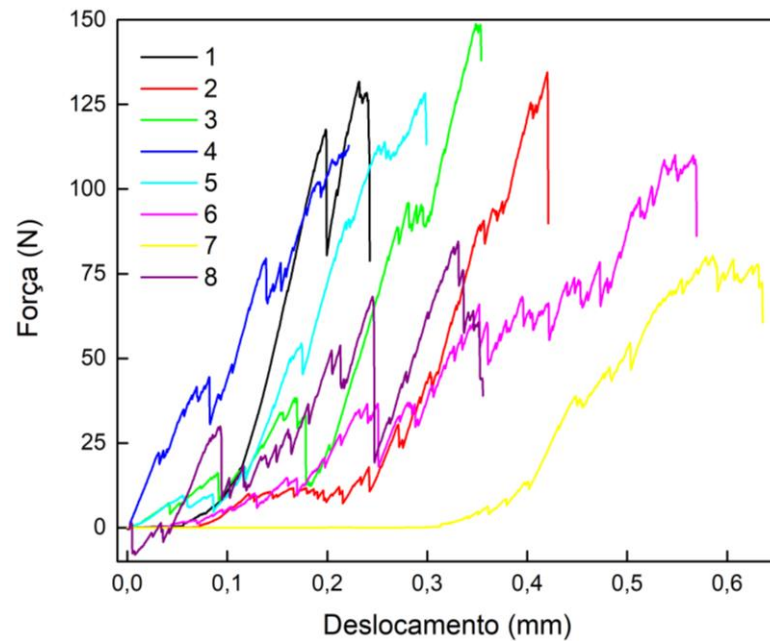
Tabela 5 - Variáveis dos CDPs de C/C obtidos através do PEEK/FC para cálculo da resistência ao cisalhamento interlaminar.

CDP	Força Máxima (N)	σ (MPa)
1	33,10	0,94
2	54,51	1,55
3	44,56	1,27
4	48,17	1,37
5	31,18	0,89
6	42,53	1,21
7	36,60	1,04
8	31,47	0,90

Fonte: Autoria própria.

A Figura 37 apresenta as curvas do ensaio de ILSS realizado com os C/C obtidos através do LMP/FC e a Tabela 6 apresenta os valores de força máxima suportada e seus respectivos valores de tensão de cisalhamento interlaminar (σ).

Figura 37 - ILSS realizado nos compósitos C/C obtidos através do LMP/FC.



Fonte: Autoria própria.

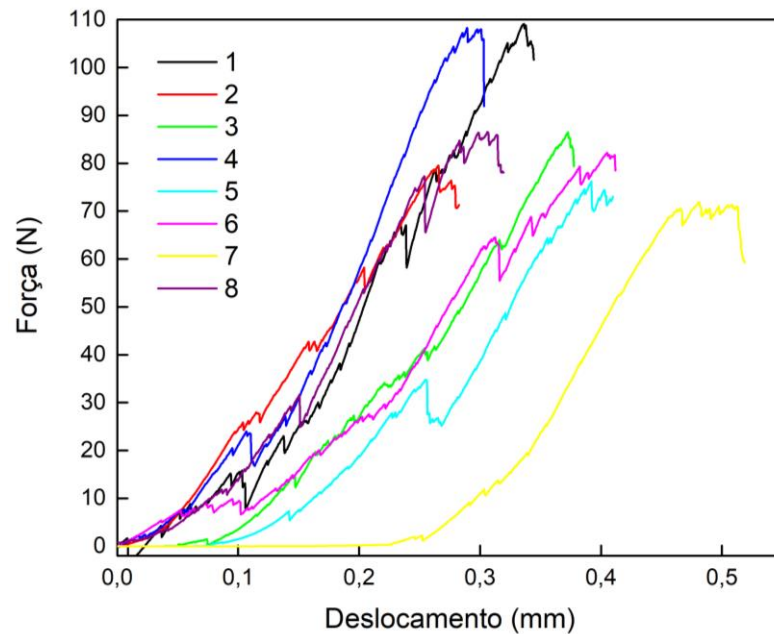
Tabela 6 - Variáveis dos CDPs de C/C obtidos através do LMP/FC para cálculo da resistência ao cisalhamento interlaminar.

CDP	Força Máxima (N)	σ (MPa)
1	131,71	3,75
2	134,88	3,85
3	149,00	4,25
4	113,06	3,22
5	128,49	3,66
6	110,25	3,14
7	80,37	2,29
8	85,03	2,42

Fonte: Autoria própria.

A Figura 38 apresenta as curvas do ensaio de ILSS realizado com os C/C obtidos através do PEKK/FC e a Tabela 7 apresenta os valores de força máxima suportada e seus respectivos valores de tensão de cisalhamento interlaminar.

Figura 38 - ILSS realizado nos compósitos C/C obtidos através do PEKK/FC.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 - Variáveis dos CDPs de C/C obtidos através do PEKK/FC para cálculo da resistência ao cisa-lamento interlaminar.

CDP	Força Máxima (N)	σ (MPa)
1	109,11	3,11
2	79,42	2,26
3	86,64	2,47
4	108,19	3,08
5	76,28	2,17
6	82,30	2,35
7	72,10	2,06
8	86,55	2,47

Fonte: Autoria própria.

Através da análise das curvas dos ensaios de ILSS das Figuras 36, 37 e 38, para os compósitos C/C obtidos através do PEEK/FC, LMP/FC e PEKK/FC, respectivamente, observa-se que, em todos os casos, as curvas apresentam um comportamento bastante ruidoso, com muitas descontinuidades ao longo do ensaio. Isso pode ser explicado pelo fato de os compósitos C/C serem muito frágeis e porosos, fazendo com que hajam micro trincas e micro fraturas no material ao longo da aplicação da carga. Apesar disso, todas as curvas apresentam um comportamento crescente, sendo possível se obter a Força Máxima suportada pelo material e assim se calcular resistência ao cisalhamento interlaminar (σ) das amostras, como foi mostrado nas Tabelas 5, 6 e 7. Tirando-se uma média aritmética dos valores, temos que $\sigma = 1,15$ MPa

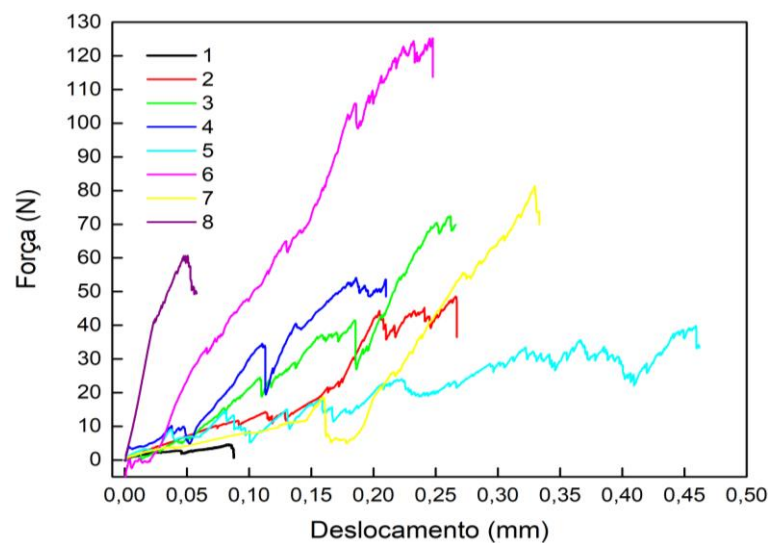
para os C/C obtidos através do PEEK/FC, $\sigma = 3,32$ MPa para os C/C obtidos através do LMP/FC e $\sigma = 2,50$ MPa para os C/C obtidos através do PEKK/FC.

Assim como o esperado, os compósitos C/C apresentaram valores de σ baixos, uma vez que o comportamento mecânico destes se assemelha muito ao de uma cerâmica, devido ao fato de sua constituição ser de apenas átomos de carbono. Além disso, a quantidade de poros presente nas amostras (cerca de 20%, como mostrado nas análises de TGA) torna o material ainda mais frágil, contribuindo para que os valores de σ sejam baixos. Pode-se dizer ainda que as médias de σ foram relativamente próximas, mas um estudo com mais corpos de prova seria necessário para se afirmar, de fato, que há similaridade entre eles.

4.7 CISALHAMENTO INTERLAMINAR POR COMPRESSÃO

Como descrito na seção 3.2.6 deste trabalho, o ensaio de CST foi realizado em oito corpos de prova de C/C de cada um de seus predecessores, totalizando 24 corpos de prova. As curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm) foram construídas utilizando-se o *software OriginPro®*. As curvas dos corpos de prova do C/C obtidos através do PEEK/FC estão agrupadas na Figura 39.

Figura 39 - CST realizado nos compósitos C/C obtidos através do PEKK/FC.



Fonte: Autoria própria.

Observa-se, porém, uma disparidade do CDP 1 em relação aos demais. Assim, para fins de cálculos de cisalhamento interlaminar aparente ($\sigma_{aparente}$), este resultado será descartado.

Como mostrado na seção 2.7.1, a Equação 2 permite o cálculo do cisalhamento interlaminar aparente ($\sigma_{aparente}$) das amostras dos compósitos C/C ensaiadas. A Tabela 8 apresenta os valores de cisalhamento interlaminar aparente ($\sigma_{aparente}$) para os CDPs de C/C obtidos através do PEEK/FC. Para tal, utilizou-se a Equação 2, usando-se os valores de força máxima como os maiores valores de força em cada curva nos gráficos de Força x Deslocamento, e considerando-se uma área de 88,35mm². Esta mesma metodologia de cálculo será aplicada para os cálculos de $\sigma_{aparente}$ para os compósitos C/C obtidos através do LMP/FC e PEKK/FC.

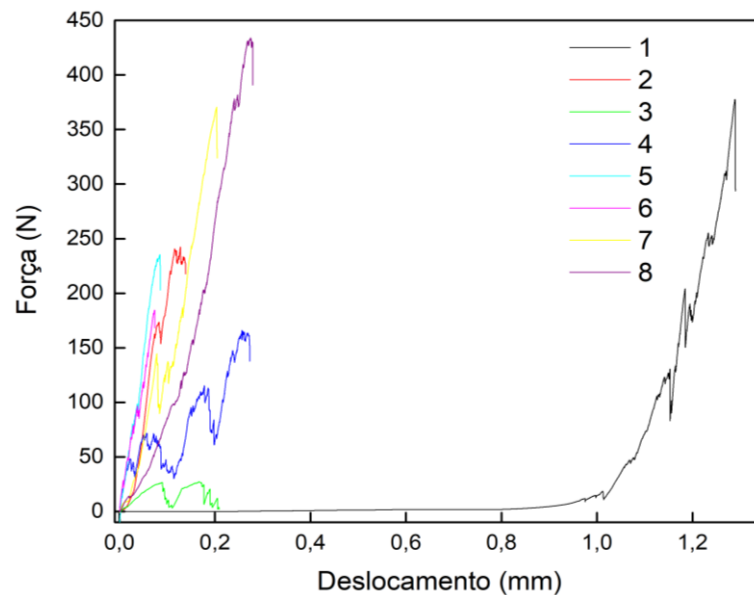
Tabela 8 - Variáveis dos CDPs de C/C obtidos através do PEEK/FC para cálculo da resistência ao cisalhamento interlaminar aparente e carga efetiva.

CDP	Força Máxima (N)	$\sigma_{aparente}$ (MPa)
2	48,75	0,55
3	72,58	0,82
4	54,40	0,62
5	39,92	0,45
6	125,45	1,42
7	81,75	0,93
8	61,01	0,69

Fonte: Autoria própria.

A Figura 40 apresenta as curvas do ensaio de ILSS realizado com os C/C obtidos através do LMP/FC.

Figura 40 - CST realizado com as amostras de C/C obtidos através do LMP/FC.



Fonte: Autoria própria.

Porém, assim como ocorreu com os ensaios de CST realizados com os compósitos C/C obtidos através do PEEK/FC, um dos CDPs apresentou comportamento diferente dos demais (no caso, o CDP 3), e para a realização dos cálculos, este foi desconsiderado. A Tabela 9 apresenta os valores de cisalhamento interlaminar aparente ($\sigma_{aparente}$) para os CDPs de C/C obtidos através do LMP/FC.

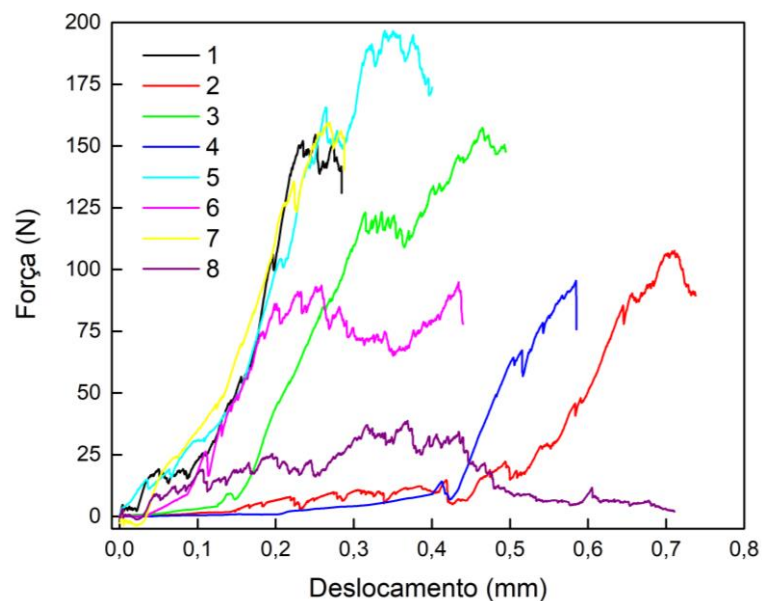
Tabela 9 - Variáveis dos CDPs de C/C obtidos através do LMP/FC para cálculo da resistência ao cisalhamento interlaminar aparente e carga efetiva.

CDP	Força Máxima (N)	$\sigma_{aparente}$ (MPa)
1	376,91	4,27
2	243,85	2,76
4	166,17	1,88
5	235,70	2,67
6	185,02	2,09
7	370,93	4,20
8	434,21	4,91

Fonte: Autoria própria.

A Figura 41 apresenta as curvas do ensaio de ILSS realizado com os C/C obtidos através do PEKK/FC.

Figura 41 - CST realizado com as amostras de C/C obtidos através do PEKK/FC.



Fonte: Autoria própria.

Assim como nos ensaios de CST realizados com os compósitos C/C obtidos através do PEEK/FC e LMP/FC, um dos CDPs apresentou comportamento diferente dos demais (no caso, o CDP 8), e para a realização dos cálculos, este foi desconsiderado. A Tabela 10 apresenta os valores de cisalhamento interlaminar aparente ($\sigma_{aparente}$) para os CDPs de C/C obtidos através do PEKK/FC.

Tabela 10 - Variáveis dos CDPs de C/C obtidos através do PEKK/FC para cálculo da resistência ao cisalhamento interlaminar aparente e carga efetiva.

CDP	Força Máxima (N)	$\sigma_{aparente}$ (MPa)
1	154,87	1,75
2	107,77	1,22
3	157,54	1,78
4	95,41	1,08
5	197,56	2,24
6	95,06	1,08
7	159,92	1,81

Fonte: Autoria própria.

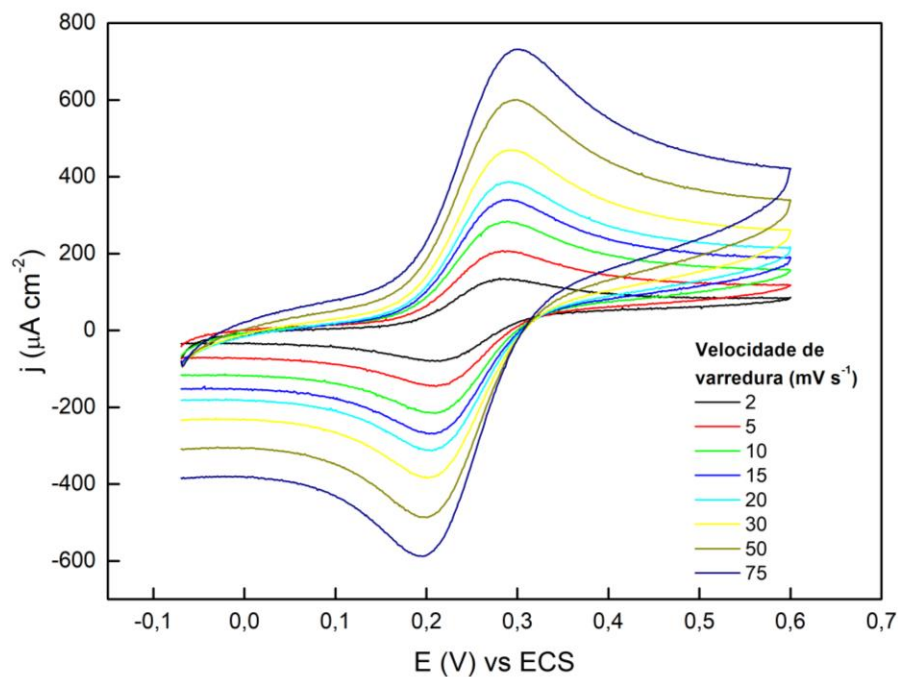
Através da análise das curvas dos ensaios de CST das Figuras 39, 40 e 41, para os compósitos C/C obtidos através do PEEK/FC, LMP/FC e PEKK/FC, respectivamente, pode-se observar que, em todos os casos, as curvas apresentam um comportamento ruidoso, com muitas discontinuidades ao longo do ensaio. Isso pode ser explicado, assim como no caso dos ensaios de ILSS, pelo fato de os compósitos C/C serem muito frágeis e porosos, fazendo com que hajam micro trincas e micro fraturas no material ao longo da aplicação da carga. Apesar disso, todas as curvas apresentam um comportamento crescente, sendo possível se obter a Força Máxima suportada pelo material e assim se calcular resistência ao cisalhamento interlaminar aparente ($\sigma_{aparente}$) e a carga efetiva ($P_{efetiva}$) das amostras, como mostrado nas Tabelas 8, 9 e 10. Tirando-se uma média aritmética dos valores, temos que $\sigma_{aparente} = 0,78$ MPa para os C/C obtidos através do PEEK/FC, $\sigma_{aparente} = 3,25$ MPa para os C/C obtidos através do LMP/FC e $\sigma_{aparente} = 1,57$ MPa. Assim como no caso dos ensaios de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar, os valores para Cisalhamento Interlaminar por Compressão se apresentaram baixos. As mesmas justificativas citadas para o caso anterior podem ser usadas para este, pois os pontos citados de se tratar de um compósito cerâmico e a porosidade influenciam diretamente no comportamento mecânico do material, sendo que os resultados de $\sigma_{aparente}$ são coerentes com isso. A mesma discussão faz-se com relação à similaridade dos resultados, sendo necessária a realização de ensaios com mais corpos de prova para um apontamento real de similaridade entre eles. Apesar disso, assim como

no caso da Resistência ao Cisalhamento Interlaminar, tem-se que os C/C obtidos através do PEEK/FC apresentaram menor média de σ_{aparente} , enquanto que os C/C obtidos através do LMP/FC apresentaram maior média de σ_{aparente} e os C/C obtidos através do PEKK/FC apresentaram valores intermediários de σ_{aparente} em relação aos demais. Uma hipótese para isso seria a distribuição dos poros no C/C poder ser diferente para cada caso, o que poderia influenciar diretamente em seu comportamento mecânico.

4.8 VOLTAMETRIA CÍCLICA

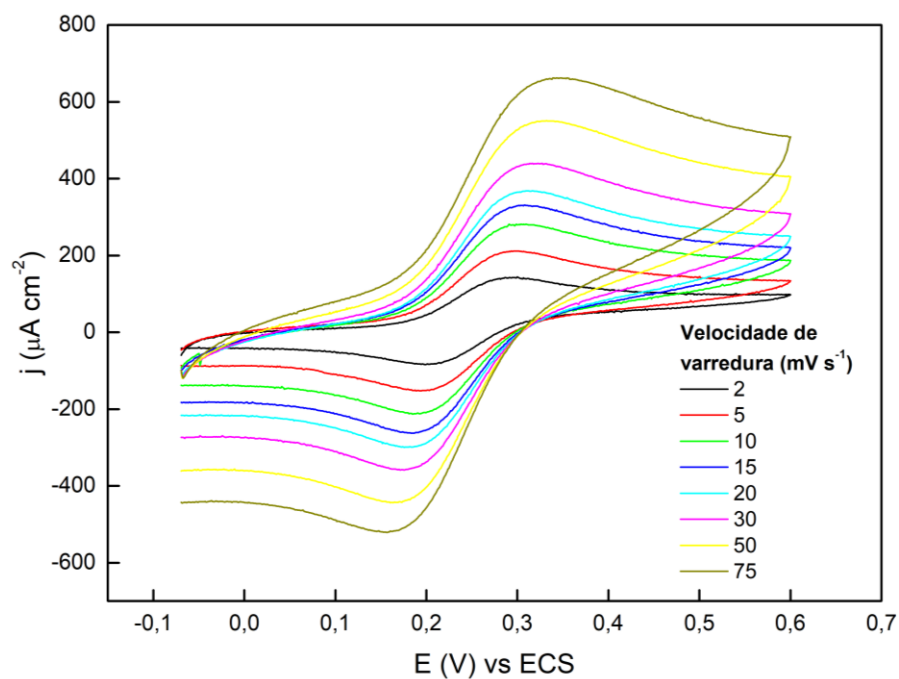
Os testes de Voltametria Cíclica foram utilizados para entender uma possível aplicação dos compósitos C/C como eletrodos em sistemas eletroquímicos. As Figuras 42, 43, 44 e 45 mostram os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de C/C e Platina para velocidades de varredura entre 2 e 75 mV/s.

Figura 42 - Voltamograma cíclico obtidos com os eletrodos C/C de PEEK/FC para diferentes velocidades de varredura.



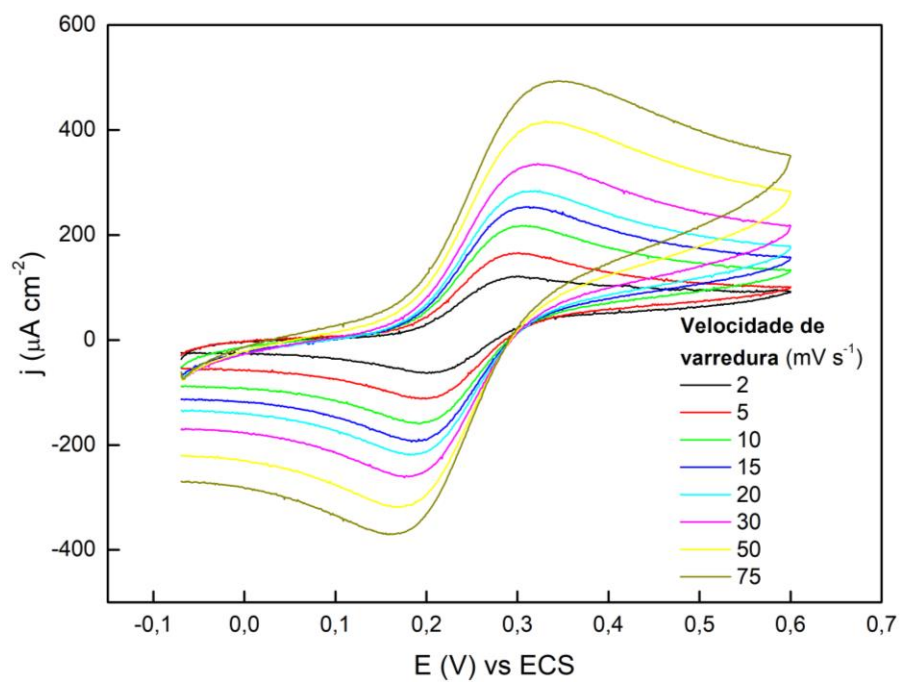
Fonte: Autoria própria.

Figura 43 - Voltamograma cíclico obtidos com os eletrodos C/C de LMP/FC para diferentes velocidades de varredura.



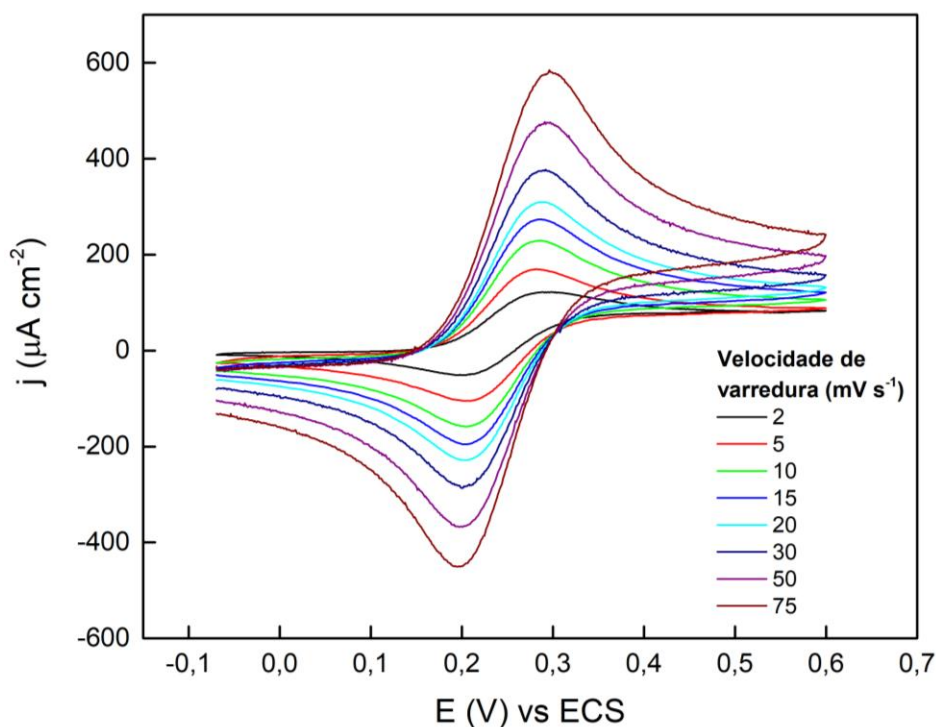
Fonte: Autoria própria.

Figura 44 - Voltamograma cíclico obtidos com os eletrodos C/C de PEKK/FC para diferentes velocidades de varredura.



Fonte: Autoria própria.

Figura 45 - Voltamograma cíclico obtidos com o eletrodo de Platina para diferentes velocidades de varredura.

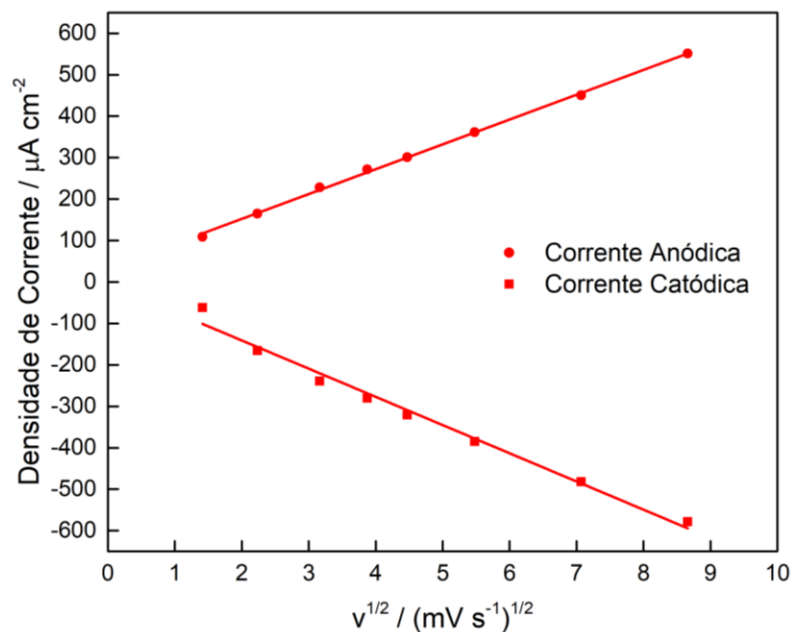


Fonte: Autoria própria.

A varredura de potencial começou em -0,1 V, na direção de potenciais positivos até atingir +0,6 V, onde a reversão na direção da varredura de potencial é feita até atingir o potencial inicial. Na varredura anódica, um pico de corrente, atribuído à oxidação do ferroceno ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^-$) é observado. Após a reversão na direção de varredura, uma corrente de redução de pico é observada ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$). Para os processos anódico e catódico, um aumento nos valores da corrente de pico é observado com o aumento da taxa de varredura. Esses picos de corrente correspondem à soma de um componente capacitivo (dupla carga da camada elétrica) e o processo faradaico, associado ao par redox. Os resultados também revelam que o material sofre alteração significativa afetando a resposta de oxidação/redução do $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. A comparação das curvas voltamétricas obtidas para o C/C com os eletrodos de platina mostra uma distorção dos voltamogramas cíclicos, resultando em maiores picos de corrente e maior separação do anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}), indicando uma diminuição na reversibilidade do processo e uma maior contribuição do componente capacitivo, além de um componente resistivo, notado principalmente em maiores taxas de varredura.

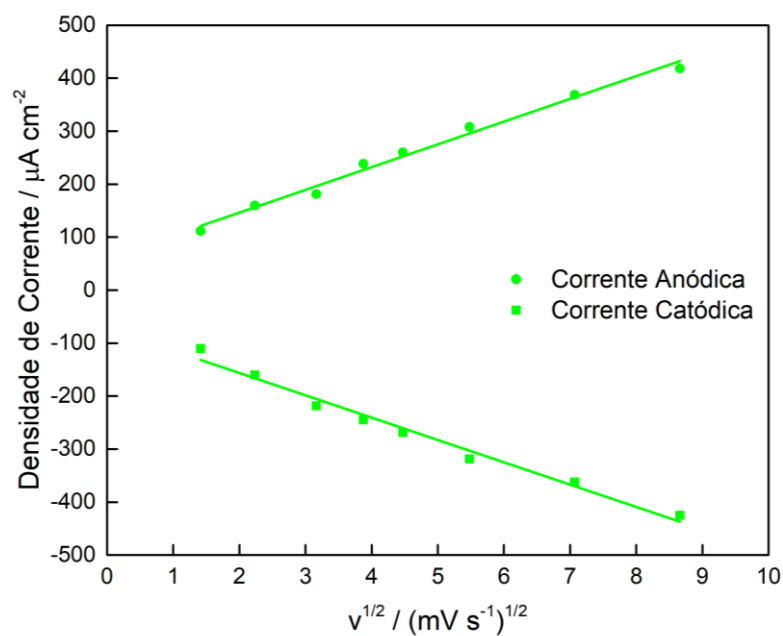
As Figuras 46, 47, 48 e 49 mostram os gráficos de densidade de corrente de pico (j_p) como uma função da raiz quadrada da taxa de varredura potencial ($v^{1/2}$) para ambos os processos de oxidação e redução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Figura 46 - Densidade de corrente vs $v^{1/2}$ para os compósitos C/C obtidos através do PEEK/FC.



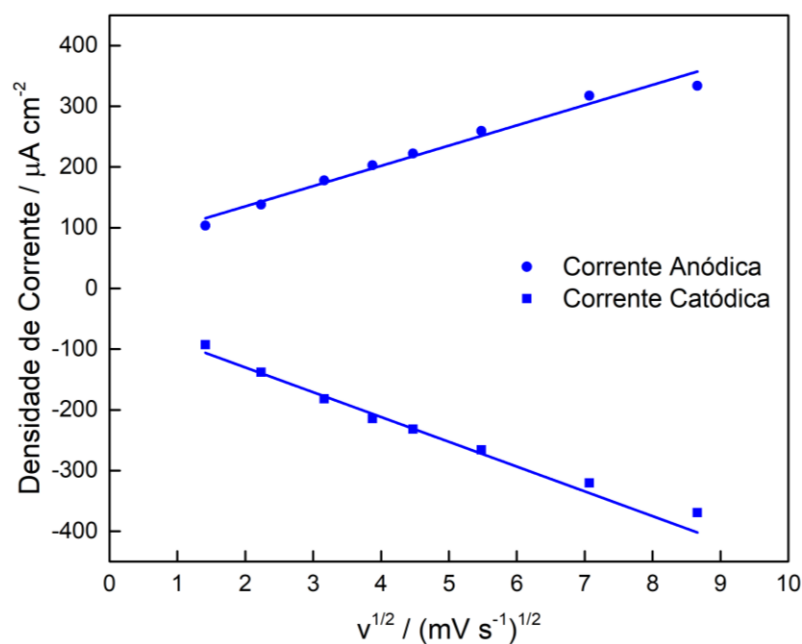
Fonte: Autoria própria.

Figura 47 - Densidade de corrente vs $v^{1/2}$ para os compósitos C/C obtidos através do LMP/FC.



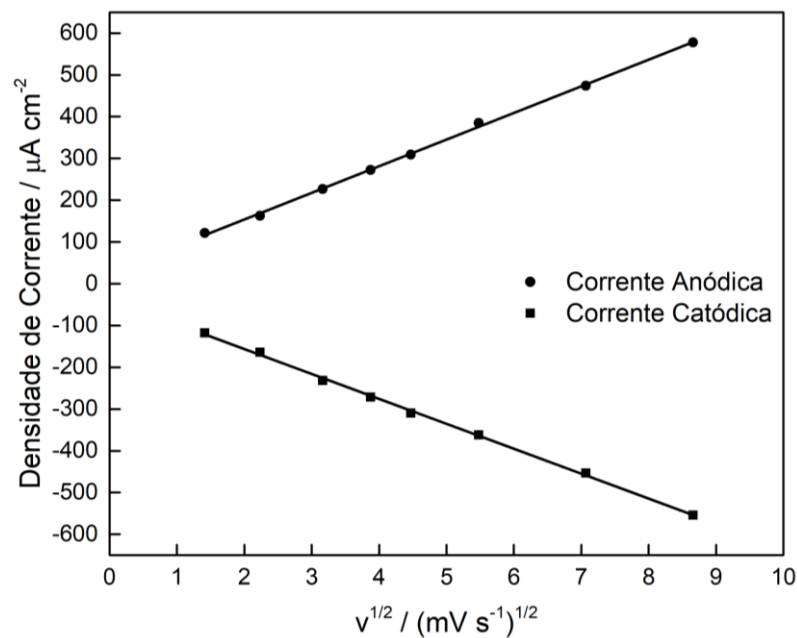
Fonte: Autoria própria.

Figura 48 - Densidade de corrente vs $v^{1/2}$ para os compósitos C/C obtidos através do PEKK/FC.



Fonte: Autoria própria.

Figura 49 - Densidade de corrente vs $v^{1/2}$ para o eletrodo de Platina.



Fonte: Autoria própria.

Em todos os casos, existe um comportamento linear de j_p vs. $v^{1/2}$, indicando que este é um processo controlado por difusão. A dependência da corrente de pico com $v^{1/2}$ para um

processo reversível é descrita pela equação de Randles-Sevcik (Equação (4)), que pode ser aplicada para processos anódicos e catódicos:

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (4)$$

onde I_p é a corrente de pico (A), n é o número de elétrons trocados, A é a área eletroativa do eletrodo (cm^2), C é a concentração da espécie eletroativa (mol/cm^3), D é o coeficiente de difusão (cm^2/s) e v é a taxa de varredura (V/s). De acordo com essa equação, a corrente de pico aumenta com $v^{1/2}$ e é diretamente proporcional à concentração das espécies na solução.

Uma análise mais detalhada da reversibilidade do processo de oxidação/redução foi feita obtendo-se o valor de ΔE_p de separação entre os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) em diferentes taxas de varredura. A comparação dos resultados obtidos para os eletrodos de C/C nos leva a perceber que os valores de ΔE_p aumentam à medida que as taxas de varredura aumentam, considerando que os valores de E_{pa} são desviados para potenciais mais positivos e E_{pc} para valores mais negativos.

Além disso, comparando os valores de ΔE_p entre os eletrodos de C/C com os valores obtidos para o eletrodo de Platina, nota-se que quanto maior a taxa de varredura, maior a diferença entre os valores de variação de potencial. A Tabela 11 mostra os valores de ΔE_p para os eletrodos PEEK/CF, LMP/CF, PEKK/FC e Platina para diferentes valores de velocidade de varredura.

Tabela 11 - Valores de ΔE_p para os eletrodos de C/C obtidos através do PEEK/FC, LMP/FC, PEKK/FC, e para o eletrodo de Platina.

Velocidade de Varredura (mV/s)	ΔE_p (V)			
	PEEK/FC	LMP/FC	PEKK/FC	Eletrodo de Platina
2	0.063	0.082	0.087	0.086
5	0.071	0.092	0.097	0.071
10	0.076	0.111	0.109	0.077
15	0.080	0.116	0.123	0.080
20	0.083	0.127	0.127	0.085
30	0.089	0.140	0.146	0.091
50	0.097	0.155	0.161	0.091
75	0.104	0.181	0.178	0.098

Fonte: Autoria própria.

O valor de ΔE_p para um sistema reversível, envolvendo a transferência de um elétron, como no caso do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ é 0,059 V (KISSINGER, 1983). Mesmo para um eletrodo de metal, como a Platina, os valores de separação de pico são maiores do que o esperado em teoria, variando de 0,071 V (5 mV/s) a 0,098 V (75 mV/s). Quanto mais próximo o comportamento dos eletrodos de C/C do eletrodo de Platina, maior a sua reversibilidade, especialmente quando se lida com altas velocidades de varredura. Assim, pode-se considerar que houve um comportamento relativamente similar entre os eletrodos de C/C e o eletrodo de Platina, o que os credencia como relativamente reversíveis.

A diferença observada no comportamento eletroquímico do eletrodo de C/C obtido por meio do PEEK/FC em relação aos eletrodos de C/C obtidos através do LMP/FC e do PEKK/FC pode ser atribuída justamente ao fato de serem diferentes materiais utilizados na obtenção do C/C, que podem gerar diferentes áreas ativas no compósito após o processo de carbonização, bem como diferentes sítios ativos, que podem causar diferentes respostas eletroquímicas, mesmo que os materiais tenham a mesma constituição.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

Os compósitos C/C produzidos a partir das matrizes termoplásticas PEKK/FC, LMP/FC e PEKK/FC apresentaram características semelhantes àqueles que são processados a partir do uso de matrizes termorrígidas, como aparência e leveza, mas com processamento mais rápido e com possibilidade de utilização de materiais reciclados nos compósitos utilizados como base para obter o C/C. Além disso, os custos de processamento foram menores que nos compósitos termorrígidos, devido ao processo ser mais rápido, ter maior eficiência e menor perda de massa ao longo do processo de carbonização, com custo similar do PEEK/FC, LMP/FC e PEKK/FC com o compósito Resina Fenólica/FC curado e na forma de placas. Os coeficientes de expansão térmica linear α_L apresentados pelos C/C reforçam a ideia de que estes mantêm sua estrutura sob elevadas temperaturas. Os valores de Resistência ao Cisalhamento Interlaminar e Cisalhamento Interlaminar por Compressão são baixos, devido ao fato de os compósitos C/C terem comportamento similar ao de materiais cerâmicos, devido ao fato de sua constituição ser de átomos de carbono apenas. Finalmente, considerando os testes de Voltametria Cíclica, pode-se considerar que há um comportamento relativamente próximo entre os eletrodos de C/C com o eletrodo de referência de Platina, o que nos permite considerá-los com boa reversibilidade, creditando-os para tal aplicação.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se citar:

- Realizar o processo de re-impregnação com as matrizes termoplásticas de cada um dos predecessores dos compósitos C/C, de forma a se preencher os poros destes, melhorando suas propriedades mecânicas;
- Realizar a grafitação, que viria a melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos C/C, bem como produziria melhor resposta eletroquímica;
- Realizar os ensaios mecânicos com maior quantidade de corpos de prova, de forma a se estabelecer uma similaridade (ou não) entre os compósitos C/C obtidos através dos diferentes predecessores.

REFERÊNCIAS

ALCÂNTARA, R. M. **Estudo das propriedades micro e macroscópicas de pseudo redes poliméricas interpenetradas (pseudo-RPIs) à base de resina epóxi para aplicações na área odontológica**. 2003. 227 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

BANDEIRA, C. F. et al. Comparison of glass transition temperature values of composite polymer obtained by tma and dsc. **Applied mechanics & materials**, v. 719-720, p. 91-95, 2015.

BOTELHO, E. C. **Compósitos cerâmicos e carbono/carbono**. Guaratinguetá: Departamento de Materiais e Tecnologia, 2018. Notas de aula.

BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C.; LAUKE, B. Mechanical behavior of carbon fiber reinforced polyamide composites. **Composites science and technology**, v. 63, n. 13, p.1843-1855, 2003.

BUCKLEY, J. D.; EDIE, D. D. **Carbon-carbon materials and composites**. Park Ridge: Noyes Publications, 1993.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.

DELMONTE, J. **Technology of carbon and graphite fiber composites**. Nova York: Van Nostrand Reinhold Co, 1981.

DRESSELHAUS, M. S. et al. Synthesis of graphite fibers and filaments. *In: Graphite fibers and filaments*. Berlim: Springer, 1988. p. 12-34. (Series in Materials Science).

DUVAL, Clément. **Inorganic thermogravimetric analysis**. Amsterdam: North-Holland, 1963.

EDIE, D. D.; DUNHAM, M. G. Melt spinning pitch-based carbon fibers. **Carbon**, Elmsford, v. 27, n. 5, p. 647-655, 1989.

FIORELLI, J. **Utilização de fibras de carbono e de fibras de vidro para reforço de vigas de madeira**. 2002. 168f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

FREIRE, E.; MONTEIRO, E. E. C.; CYRINO, J. C. R. Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibra de vidro. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 4, n. 3, p. 25-32, 1994.

GOODHEW, P. J.; CLARKE, A. J.; BAILEY, J. E. A review of the fabrication and properties of carbon fibres. **Materials science and engineering**, Lausanne, v. 17, n. 1, p. 3-30, 1975.

HALLMANN, L. et al. The improvement of adhesive properties of PEEK through different pre-treatments. **Applied surface science**, Amsterdam, v. 258, n. 18, p. 7213-7218, 2012.

HENRICI-OLIVÉ, G. O. A. S.; OLIVE, S. The chemistry of carbon fiber formation from polyacrylonitrile. *In*: Industrial Developments. **Advances in Polymer Science**. Berlim: Springer Series in Materials Science, 1983. p. 1-60

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz 1, 2005.

KELLY, A.; MILEIKO, S. T. Fabrication of composites. *In*: **Handbook of composites**. Amsterdam: North-Holland Publishing, 1983. v. 4.

KUZNETSOV, D. M. Shrinkage phenomena in graphitization of preforms in castner furnaces. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 41, n. 8, p. 279-282, 2000.

LIMA, L. R. P. A.; REY, A. D. Computational modeling of ring textures in mesophase carbon fibers. **Materials research**, v. 6, n. 2, p. 285-293, 2003.

MACKENZIE, R. C. **Differential thermal analysis**: fundamental aspects and applications. Londres: Academic Pr. 1972. v. 1.

MAJEWSKY, M. et al. Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC). **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 568, p. 507-511, 2016.

MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. **Thermal analysis of polymers**: fundamentals and applications. Hoboken: Wiley, 2009. p. 7-239.

MILEWSKI, J. V.; KATZ, H. S. **Handbook of reinforcements for plastics**. Nova Iorque: Van Nostrand Reinhold, 1987, p. 14-33.

MONTORO, S. R. **Influência dos parâmetros de processamento por RTM no volume de vazios em compósitos carbono/epóxi**. 2014. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

MORAIS, W. A. **Estudo e caracterização da resistência a impactos de baixas energias de materiais compósitos**. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

ÔTANI, S. The fundamental structure of MP carbon fiber. **Carbon**, Elmsford, v. 3, n. 2, p. 213-214, 1965.

PARDINI, L. C.; GONÇALVES, A. Processamento de compósitos termoestruturais de carbono reforçado com fibras de carbono. **Journal of Aerospace Technology and Management**, São José dos Campos, v. 1, n. 2, 2009.

PATEL, P. et al. Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 95, n. 5, p. 709-718, 2010.

PATEL, P. et al. Flammability properties of PEEK and carbon nanotube composites. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 97, n. 12, p. 2492-2502, 2012.

SARTORI, A. F.; TORINO, V. P. Estudo da cinética de cura de sistemas epóxi comerciais utilizando a técnica de DSC e métodos cinéticos não isotérmicos. In: SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 18., 2006, Porto Alegre. **Anais [...]** Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

SCHNEIDER, K.; LAUKE, B.; BECKER, W. Compression shear test (CST): a convenient apparatus for the estimation of apparent shear strength of composite materials. **Applied Composite Materials**, v. 8, n. 1, p. 43-62, 2001.

SHEEHAN, J. E.; BUESKING, K. W.; SULLIVAN, B. J. Carbon-carbon composites. **Annual Review of Materials Science**, California, v. 24, n. 1, p. 19-44, 1994.

STANDAGE, A. E.; PRESCOTT, R. High elastic modulus carbon fibre. **Nature**, London, v. 211, n. 5045, p. 169, 1966

WANG, H. et al. Tribological behaviors of hierarchical porous PEEK composites with mesoporous titanium oxide whisker. **Wear**, Lausanne, v. 297, n. 1-2, p. 736-741, 2013.