

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

**Compósitos com interfaces autorreparáveis de poli(metacrilato de metila)
(PMMA) contendo fibras de carbono decoradas com pontos quânticos de carbono**

Autora: Érica Correia Duarte
Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice

Fevereiro/2020

Érica Correia Duarte

**Compósitos com interfaces autorreparáveis de poli(metacrilato de metila)
(PMMA) contendo fibras de carbono decoradas com pontos quânticos de carbono**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia

2020

D812c

Duarte, Érica Correia.

Compósitos com interfaces autorreparáveis de poli(metacrilato de metila)(PMMA) contendo fibras de carbono decoradas com pontos quânticos de carbono [recurso eletrônico] / Érica Correia Duarte. - 2020.
1 recurso online (x, 95 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Rodrigo Lambert Oréfice.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 91-95.

Bibliografia: f. 83-90.

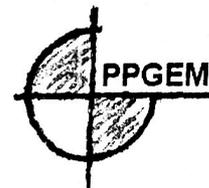
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Compósitos poliméricos - Teses. 4. Fibras de carbono - Teses. 5. Interface - Teses.
I. Oréfice, Rodrigo Lambert, 1968-. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 620(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Dissertação intitulada "**Compósitos com Interfaces Autorreparáveis de Poli(metacrilato de Metila) (pmma) Contendo Fibras de Carbono Decoradas com Pontos Quânticos de Carbono**", área de concentração: Ciência e Eng. Materiais, apresentada pela candidata **Érica Correia Duarte**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Orientador - PhD (UFMG)

Prof. Kássio André Lacerda
Dr. (FUMEC)

Profª Renata Costa Silva Araújo
Drª (UFMG)

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 18 de fevereiro de 2020

AGRADECIMENTOS

Á Deus por todas as graças recebidas e pela força nos momentos mais difíceis.

À minha família e principalmente a meus pais Zilda e Geraldo pelo amor, dedicação, educação e os ensinamentos pra vida. Além de sempre estarem ao meu lado e torceram pelo meu sucesso, dedico este trabalho a vocês. Aos meus irmãos Hebert e Thaiene pela nossa amizade e união de sempre.

Ao meu orientador o Prof. Dr. Rodrigo Lambert Oréfice por ter me orientado durante o Mestrado pela oportunidade de realização deste trabalho, pelos ensinamentos recebidos, pela colaboração com ajuda e conhecimento transmitido, pelo apoio e dedicação nas nossas discussões e por confiar no meu trabalho.

Gostaria de agradecer a todas as pessoas do Departamento de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG que me ajudaram dando suporte e contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho de Mestrado.

Ao Prof. Dr. Herman Sander Mansur do Departamento de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG pela colaboração neste trabalho que nos disponibilizou o micro-ondas para realização da síntese dos Pontos de Carbono.

À Prof^a. Dr^a Patrícia Santiago de Oliveira Patrício (CEFET-MG) pela colaboração neste trabalho que nos disponibilizou equipamento misturador de alta intensidade para fabricação dos compósitos.

À Prof^a. Dr^a Cynthia Peres Demicheli (UFMG) por já ter sido minha orientadora, pela amizade e incentivo para realizar o Mestrado.

À Empresa Arkema do Brasil Ltda de São Paulo-SP que fez a doação dos Pellets de poli(metacrilato de metila), Plexiglas® termoplástico para realização do trabalho.

Aos colegas do LEPCOM pela colaboração e agradável companhia durante estes dois anos. Aos alunos que já não estão mais no laboratório, mas que colaboraram com ajuda e conhecimento transmitido. Aos que estão no laboratório Sarah, Monique, Bruna, Philippe, Giovanni, Gabriella, Sérgio e Catarina, obrigada pela ajuda de vocês.

Aos colegas e alunos de Mestrado e Doutorado e professores do PPGEM, pelo auxílio prestado contribuições e pelas amizades durante este percurso.

À CAPES, CNPq, FAPEMIG por todas as instalações, equipamentos e suporte financeiro, necessários à realização de meu trabalho de Mestrado.

RESUMO

O descolamento interfacial entre matriz polimérica e fibras em compósitos é frequentemente observado quando cargas mecânicas são aplicadas a estes compósitos poliméricos reforçados com fibras. Esses defeitos geralmente acabam levando a uma fratura catastrófica dos compósitos. Neste trabalho, testamos a hipótese de que interfaces em compósitos poliméricos poderiam ser projetadas e criadas para exibir habilidades de autorreparo, na região interfacial entre a fibra e a matriz polimérica, para que pudessem se recuperar de qualquer dano eventual e resistir a novas cargas mecânicas. A metodologia de autorreparo proposta é pela adição de pontos quânticos de carbono. Os pontos de carbono (PC) foram dispersos na superfície de fibras de carbono (FC) tratadas quimicamente pelo método de imersão. Essas fibras decoradas foram incorporadas na matriz de poli(metacrilato de metila) pelo método de moldagem por compressão, utilizando-se o tecido de FC e pelo método de misturador por alta intensidade com FC picadas. Os PC com diâmetros de 10nm (comprovado por MET) e com grupos funcionais, como grupos amina e carboxílicos (comprovados por CHN e FTIR), foram sintetizados com sucesso pelo método de pirólise por micro-ondas. A deposição de PC na superfície das FC foi avaliada e quantificada por espectroscopia UV-vis e foi determinado 1,2% em peso de PC na FC. Imagens AFM da superfície das fibras de carbono mostraram diferença de rugosidade entre as fibras tratadas. Compósitos com diferentes tratamentos de superfície (incluindo a presença de PC) não mostraram diferenças significativas em resistência, rigidez e amortecimento, sugerindo que os tratamentos de superfície na FC não levaram a grandes mudanças no grau de interação interfacial. Para os compósitos fabricados pelo método de misturador de alta intensidade foi possível indicar pelo teste de autorreparo que os compósitos danificados com FC decorado com PC foram capazes de restaurar suas propriedades originais, enquanto nenhum efeito de autorreparo foi observado em compósitos sem PC na FC. O comportamento de autorreparo observado entre PMMA e FC com PC é devido às interações entre grupos químicos na superfície do PC e PMMA. Assim, os danos relacionados aos descolamentos interfaciais da matriz da fibra podem ser reparados por meio de interações reversíveis baseadas em PC.

Palavras-chave: Compósitos, Fibras de Carbono, Autorreparo, Interface, Pontos de carbono.

ABSTRACT

Fiber-polymer matrix interfacial debonding is often observed when mechanical loads are applied to fiber reinforced polymer composites. These defects usually end-up leading to a catastrophic fracture of the composites. In this work, we tested the hypothesis that interfaces in polymer composites could be designed and created to display self-healing abilities, so they could recover from any eventual damage and be able to withstand new mechanical loadings. The proposed self-repair methodology is the addition of carbon quantum dots, the carbon dots (CD), dispersed on the surface of carbon fibers (CF) chemically treated by an immersion method. These decorated fibers were then incorporated into poly(methyl methacrylate) (PMMA) by the compression molding method, when the carbon fiber meshes were used, and by the high intensity mixer method with chopped carbon fibers. CDs with diameters of 10 nm (by TEM) and functional groups (by CHN and FTIR), such as amine and carboxylic groups were successfully synthesized by the microwave pyrolysis method. The deposition of CD on the surface of CF was evaluated and quantified by UV-vis spectroscopy and 1.2wt.% of CD on CF was determined. AFM images of the surface of the carbon fibers showed a difference in roughness between the treated fibers. Composites with different surface treatments (including the presence of CD) did not show significant differences in strength, stiffness and damping, suggesting that the surface treatments on CF did not lead to major changes in the degree of interfacial interaction. Self-healing tests showed that damaged composites with CD decorated CF were able to restore their original properties, while no self-healing effect was noted in composites with no CD on CF. The observed self-healing behavior between PMMA and CF decorated with CD is due to the interactions between chemical groups on the surface of the CD and PMMA. Thus, damages related to fiber-matrix interfacial detachments can be repaired through reversible interactions based on CD.

Keywords: Composites, Carbon fibers, Self-healing, Interface, Carbon dots

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Principais abordagens de fabricação PC abordagens <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> (adaptado) ⁽²⁰⁾	7
Figura 3.2 – Ilustração 3D esquemática, representando a estrutura proposta para os pontos de carbono (adaptado) ⁽²¹⁾	8
Figura 3.3 – Ilustração do mecanismo transições eletrônicas radiativas em PC (adaptado) ⁽²⁰⁾	11
Figura 3.4 – Reações químicas durante a estabilização e carbonização de fibras de carbono à base de PAN ⁽³⁴⁾	15
Figura 3.5 – Estrutura unitária hexagonal de grafite ⁽³⁵⁾	17
Figura 3.6 –Tipos de modos de trincas iniciados por vários carregamentos (adaptado) ⁽⁵⁾	19
Figura 3.7 – Desenho esquemático representando materiais de autorreparo extrínsecos(a) como intrínsecos(b) (adaptado) ⁽⁴⁴⁾	21
Figura 3.8 – Esquema para as técnicas de modificações de superfície em FC (adaptado) ⁽⁵³⁾	27
Figura 4. 1 – Fluxograma simplificado do procedimento experimental.	30
Figura 4.2 – Tecido de fibras de carbono bidirecionais.	31
Figura 4.3 – Imagem dos pontos de carbono.	32
Figura 4.4 – Imagem do tecido de fibra de carbono pulverizado com PMMA.	34
Figura 4.5 – Imagem misturador de alta intensidade (DRAIS).	36
Figura 4.6 – Imagem dos corpos de prova de flexão dos compósitos por moldagem por compressão.....	43
Figura 4.7 – Imagem dos corpos de prova de flexão dos compósitos por misturador de alta intensidade (DRAIS).	44
Figura 4.8 – Imagem dos corpos de prova de tração dos compósitos obtidos por processamento utilizando misturador de alta intensidade.	45
Figura 4.9 – Imagem dos corpos de prova para flexão. (a) corpo de prova antes de provocar o dano. (b) corpo de prova após o dano.....	46
Figura 5.1 – Espectro de infravermelho dos pontos de carbono.....	48

Figura 5.2 – (a) Espectro de UV-vis dos pontos de carbono. (b) Imagem dos PC com excitação de luz ultravioleta 360nm.	49
Figura 5.3 – Espectro de Fotoluminescência dos pontos de carbono.	49
Figura 5.4 – Espectro Raman dos pontos de carbono.	51
Figura 5.5 – Imagens de MET dos pontos de carbono (a) vários pontos de carbono (b) uma partícula de pontos de carbono.	51
Figura 5.6 – Espectro de UV-vis da concentração inicial e concentração final de uma amostra das soluções mergulhadas das fibras de carbono.	52
Figura 5.7 – Espectros de infravermelho das fibras de carbono tratadas.	54
Figura 5.8 – Imagens MEV das FC: (a) FC sem tratamento (b) FC tratamento acetona (c) FC tratamento ácido (d) FC pontos de carbono.	55
Figura 5.9 – Imagens AFM de superfícies de fibra de carbono e imagens da topografia das FC. Imagens tridimensionais de altura, ao lado imagens de fase. (a) FC tratamento ácido (b) FC pontos de carbono.	56
Figura 5.10 – Curvas de ensaios de flexão de comparação dos compósitos por moldagem à compressão.	57
Figura 5.11– Comparação entre os valores de resistência à flexão dos compósitos por moldagem à compressão.	58
Figura 5.12 – Comparação entre os valores de módulo de elasticidade dos compósitos por moldagem à compressão.	59
Figura 5.13 – Imagens de MEV das amostras: (a) PMMA, (b) FC-PURA, (c) FC-ACETONA (d) FC- ACIDO e (e) FC-CARDOTS.	60
Figura 5. 14 – Curvas representativas de ensaios de flexão dos compósitos obtidos por processamento utilizando misturador de alta intensidade.	61
Figura 5.15 – Comparação entre os valores de resistência à flexão dos compósitos obtidos por processamento utilizando misturador de alta intensidade.	62
Figura 5.16 – Comparação entre os valores do módulo de elasticidade dos compósitos obtidos por processamento utilizando misturador de alta intensidade.	63
Figura 5.17 – Comparação tensão x deformação dos compósitos por processamento utilizando misturador de alta intensidade.	63
Figura 5.18 – Comparação entre os valores de resistência a tração dos compósitos por processamento utilizando misturador de alta intensidade.	64

Figura 5.19 – Comparação entre os valores de módulo de elasticidade de tração dos compósitos obtidos por processamento utilizando misturador de alta intensidade.	65
Figura 5.20 – Imagens MEV da fratura dos compósitos: (a) PMMA, (b) PROC-PURA, (c) PROC-ACETONA (d) PROC-ACIDO e (e) PROC-CARDOTS (f) PROC-CARDOTS1 (g) PROC-CARDOTS2.....	66
Figura 5.21 – Curvas termogravimétricas TGA dos compósitos e PMMA.....	67
Figura 5.22 – Curvas termogravimétricas DTG dos compósitos e PMMA.....	69
Figura 5.23 – Espectros na região do infravermelho dos compósitos e PMMA.	70
Figura 5.24 – Curvas do log módulo de armazenamento (E') em função da temperatura dos compósitos e o PMMA.....	71
Figura 5.25 – Curvas do módulo de perda (E'') em função da temperatura dos compósitos e do PMMA.	72
Figura 5.26 – Curvas da tangente de perda ($\tan\delta$) em função da temperatura dos compósitos e do PMMA.	73
Figura 5.27 – Comparação tensão x deformação dos compósitos PROC-CARDOTS e PROC-ACIDO referência teste 1 e teste 2.....	76
Figura 5.28 – Comparação entre os valores de resistência a flexão dos compósitos PROC-ACIDO e PROC-CARDOTS referência; teste 1 e teste 2.	77
Figura 5.29 – Comparação entre os valores de módulo de elasticidade dos compósitos PROC-ACIDO e PROC-CARDOTS referência; teste 1 e teste 2.	78
Figura 5.30 – Micrografias das amostras dos compósitos: (a) procedimento 1 PROC-ACIDO, (b) procedimento 2 PROC-ACIDO, (c) procedimento 3 PROC-ACIDO (d) procedimento 4 PROC-ACIDO, (e) procedimento 1 PROC-CARDOTS, (f) procedimento 2 PROC-CARDOTS(g) procedimento 3 PROC-CARDOTS (h) procedimento 4 PROC-CARDOTS.	80
Figura 5.31- Ilustração da hipótese de autorreparo nos compósitos contendo PC.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela IV.1: Designação e formulação para os compósitos por moldagem à compressão.	34
Tabela IV. 2: Designação e formulação para os compósitos preparados utilizando-se misturador de alta intensidade.	37
Tabela V.1: Dados Análise Elementar dos Pontos de Carbono.....	47
Tabela V.2: Dados imersão das FC na dispersão de PC.....	53
Tabela V.3: Dados termográficos do PMMA puro comparado com os compósitos	68
Tabela V.4: Dados DTG - Taxa de degradação (massa%/min) do PMMA e dos compósitos	69
Tabela V.5: Dados módulo de armazenamento para diferentes temperaturas – A partir dos dados de DMA para PMMA e compósitos.	72
Tabela V.6: Dados T_g – A partir dos dados de (E'') para PMMA e compósitos	73
Tabela V.7: Dados do gráfico $\tan \delta$ altura do pico e temperatura – A partir dos dados de DMA para PMMA e compósitos	74

LISTA DE NOTAÇÕES

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

AFM: Microscopia de Força Atômica

CHN: análise elementar

CVD: deposição química de vapor

CVI: infiltração de vapor químico

DEP: deposição eletroforética

DI: deionizada

DRX: difração de raios-x

EF: espectroscopia de fotoluminescência

FC: fibra de carbono

FCP: fibra de carbono picada

FCT: fibra de carbono tecido

FTIR: espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier

HFCVD: Deposição química de vapor de filamento quente

ICVD: Deposição química de vapor iniciada

LED: Diodo emissor de luz

MEV: Microscopia eletrônica de transmissão

PAN: poli(acrilonitrila)

PC: ponto de carbono

PCs: pontos de carbonos

PEI: polietilenoimina

PMMA: poli(metacrilato de metila)

RMN: Ressonância magnética nuclear

TGA: análise termogravimétrica

TEM: microscopia eletrônica de transmissão

Tg: Temperatura de transição vítrea

UV: ultravioleta

XPS: espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo Geral.....	4
2.2 Objetivos Específicos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Pontos de Carbono.....	5
3.1.1 Histórico, Estrutura e Síntese.....	5
3.1.2 Características e propriedades dos pontos de carbono.....	9
3.2 Fibras de carbono	13
3.2.1 Histórico e Produção.....	13
3.2.2 Composição e Propriedades	16
3.3 Materiais de Autorreparo	18
3.4 Compósitos	22
3.4.1 Compósitos com fibra de carbono	23
3.4.2 Interface fibra matriz em compósitos de fibra de carbono	24
3.4.3 Recobrimento da fibra de carbono para melhorar interface fibra matriz em compósitos	26
4. METODOLOGIA	30
4.1 Materiais	31
4.2 Métodos.....	31
4.2.1 Preparação dos pontos de carbono.....	31
4.2.2 Preparação da fibra de carbono.....	32
4.2.3 Preparação da dispersão de pontos de carbono.....	33
4.2.4 Modificação das fibras de carbono com os pontos de carbono	33
4.2.5 Tratamento dos tecidos de FC com poli(metacrilato de metila).....	33

4.2.6	Fabricação do Compósito pelo método de compressão à quente	34
4.2.7	Fabricação do compósito utilizando misturador de alta intensidade	36
4.3	Caracterizações dos materiais	39
4.3.1	Espectroscopia de Absorção no UV/Vis.....	39
4.3.2	Espectroscopia de Fotoluminescência (EF).....	39
4.3.3	Análise elementar (CHN)	40
4.3.4	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	40
4.3.5	Espectroscopia Raman.....	40
4.3.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	40
4.3.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	41
4.3.8	Microscopia de força atômica (AFM)	41
4.3.9	Termogravimetria (TGA)	41
4.3.10	Análise dinâmico mecânica (DMA)	41
4.3.11	Ensaio de Flexão	42
4.3.12	Ensaio de Tração.....	44
4.3.13	Teste de Autorreparo	45
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1	Caracterizações dos pontos de carbono	47
5.1.1	Análise elementar (CHN)	47
5.1.2	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	47
5.1.3	Espectroscopia de Absorção no UV/Vis.....	48
5.1.4	Espectroscopia de Fotoluminescência (EF).....	49
5.1.5	Espectroscopia Raman.....	50
5.1.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	51
5.2	Caracterizações das Fibras de carbono	52
5.2.1	Espectroscopia de Absorção no UV/Vis.....	52

5.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	54
5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	55
5.2.4 Microscopia de força atômica (AFM)	56
5.3 Caracterizações dos compósitos obtidos por moldagem por compressão	57
5.3.1 Caracterização Mecânica por Ensaio de Flexão	57
5.3.2 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura dos compósitos com FC na forma de tecido biaxiais (MEV)	59
5.4 Caracterizações dos compósitos obtidos por processamento utilizando misturador de alta intensidade.	61
5.4.1 Caracterização Mecânica por Ensaio de Flexão	61
5.4. 2 Caracterização Mecânica por Ensaio de Tração	63
5.4. 3 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	65
5.4.4 Análise Termogravimetria (TGA) dos compósitos	67
5.4.5 Caracterização Estrutural espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	70
5.4.6 Análise dinâmico mecânica (DMA)	71
5.4.7 Teste de Autorreparo	75
5.4.8 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos corpos de prova do teste de autorreparo	79
6. CONCLUSÕES	82
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
APÊNDICE A	91

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Os materiais "inteligentes" são materiais com a capacidade de alterar drasticamente suas propriedades o que atraiu a atenção nos últimos anos, pois permite o acesso a vários materiais adaptativos que apresentam propriedades como memória de forma e autorreparo⁽¹⁾.

A vida útil da grande variedade de produtos tem sua limitação pela degradação dos materiais tanto estrutural como funcional, podendo levar ao completo fracasso do produto. A degradação pode ocorrer por falhas dos materiais podendo ocorrer por envelhecimento do material, ação de concentradores de tensão, carregamento acidental como o impacto de objetos estranhos, desgaste, fadiga entre outros⁽²⁾.

Inspirados nos materiais vivos com a capacidade de cura espontânea e autônoma, um requisito indiscutível para sustentar a vida que aumenta a capacidade de sobrevivência dos organismos vivos, inúmeros trabalhos estão sendo publicados envolvendo materiais com propriedades de autorreparo⁽³⁾.

O mecanismo de autorreparo (cura) em polímeros pode ser conseguido pelo restabelecimento das superfícies fraturadas ou pelo retardo do crescimento de trincas. Mas os compósitos autoregenerativos geralmente são conseguidos através do preenchimento físico de falhas no material danificado. Este mecanismo consiste na introdução de cápsulas de cura (partículas contendo componentes ativos) dispersas dentro do material de base (ou matriz) para iniciar a restauração na região danificada. Além disso, é possível reverteras mudanças químicas que foram causadas pelo dano com materiais que proporcionam ligações de hidrogênio ou Diels-Alder⁽⁴⁾.

Para cada processo de dano existe um mecanismo de autorreparo associado ao tipo de dano. No caso de um arranhão no material não há necessidade de unir as superfícies fraturadas. Esses arranhões podem se fechar devido ao inchaço ao serem submersos em

uma solução ou por efeito de memória de forma quando expostos a fatores como luz UV ou tratamento térmico⁽⁵⁾.

Uma variedade de produtos modernos não pode ser substituída com frequência no caso de danificação durante uso. Neste contexto, a motivação do projeto é preparar um compósito com as características de materiais inteligentes que apresentam propriedades autorreparáveis, para reparar as microfissuras que venham a ocorrer neste compósito, principalmente na região entre a fibra e a matriz polimérica, na região da interface fibra/matriz. Essa região interfacial é reconhecidamente crítica nos processos de transferência de tensões matriz-agente de reforço e o descolamento interfacial do polímero da superfície do agente de reforço reduz dramaticamente a eficiência do reforço e colabora para eventos catastróficos de falha do sistema.

Neste trabalho, fibras de carbono (FC) serão adicionadas como reforço para a formação do compósito. São cada vez mais utilizadas como material de reforço devido à sua alta resistência e alto módulo, que é conferido às propriedades do compósito final⁽⁶⁾.

Os pontos quânticos de carbono ou simplesmente pontos de carbono (PC), descobertos em 2004, têm sido amplamente explorados em muitas áreas diferentes, por apresentarem recursos como ótima fluorescência dependente da excitação, dispersabilidade em água, estabilidade fotoquímica, biocompatibilidade e baixa toxicidade. Os PC podem ser preparados por várias técnicas existentes, tais como ablação a laser, pirólise, oxidação úmida, ultrassom, pirólise assistida por micro-ondas, síntese hidrotermal, e ataque eletroquímico⁽⁷⁾. Entre esses métodos, a síntese assistida por micro-ondas tornou-se popular, pois apresenta um custo baixo em comparação a outros métodos e é alcançada em uma única etapa. Este método de obtenção dos PC por micro-ondas permite a dopagem de heteroátomos químicos, como a introdução de átomo de nitrogênio na superfície dos PC que é a maneira mais popular de melhorar as propriedades de fotoluminescência dos PC. Possíveis precursores da síntese de PC assistida por micro-ondas são o ácido cítrico e ureia⁽⁸⁾.

Materiais compósitos mostraram grandes melhorias devido aos avanços feitos em fibras e materiais de resina. Em compósitos reforçados com fibras, a introdução do conceito de autocura provê meios para desenvolver projetos tolerantes a danos e reparar peças danificadas. Além de alta resistência, baixo peso específico, resistência ao impacto e à corrosão, as fibras capazes de prover mecanismos autorreparadores reforçando compósitos de matriz polimérica podem oferecer o benefício extra do reparo de danos⁽⁹⁾.

Estudos recentes sobre a adição de nanopartículas para melhorar as propriedades mecânicas em compósitos possibilitou usar nanopartículas dispersas em filmes poliméricos como agentes de autorreparo. Cheng Zhu utilizou PC sintetizados com grupamentos amino (NH_2) em sua superfície como agentes de autorreparo de fissuras em poli(metacrilato de metila) (PMMA). O resultado demonstrou que a resistência mecânica do polímero danificado restabeleceu 60% ao polímero de referência⁽²⁾.

Esse trabalho visa a formação de um compósito com matriz de PMMA e FC decoradas com PC com características de autorreparo. O que se espera deste material é que os PC ancorados nas FC possam promover interações reversíveis na interface fibra-matriz e com isso autorreparar as fissuras que possam ocorrer entre as fibras e a matriz polimérica durante eventos de descolamento interfacial e fratura. Em nosso conhecimento, foi realizado de forma inédita a utilização de PC na superfície das FC e o preparo com PMMA com características de compósitos de autorreparo entre a interface fibra/matriz.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo preparar e investigar o comportamento de autorreparo de um compósito constituído de uma matriz de poli(metacrilato de metila) (PMMA) com fibras de carbono decoradas com pontos de carbono.

2.2 Objetivos Específicos

- Obtenção de PC, por meio da metodologia de pirólise por micro-ondas.

- Caracterizar os Pontos de Carbono.

- Deposição de PC nas superfícies de fibras de carbono pelo método de imersão da fibra em dispersão contendo PC.

- Caracterizar as fibras de carbono modificadas.

- Preparar compósitos de PMMA com tecidos bidirecionais de FC modificadas com PC através da moldagem por compressão e preparar compósitos de PMMA com FC descontínua modificadas com PC através do uso de um misturador de alta intensidade, seguido de moldagem por compressão.

- Realizar testes nos compósitos preparados visando determinar o comportamento de autorreparo.

CAPÍTULO 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Pontos de Carbono

3.1.1 Histórico, Estrutura e Síntese

Os pontos de carbono (PC), esta importante descoberta para a área de ciência de materiais, são um novo membro da família dos materiais a base de carbono. No ano de 1991, os nanotubos de carbono foram descobertos por Iijima, e, em 1985, o fulereno foi descoberto por Kroto e Smalley. E no final de 2004, o grafeno foi descoberto por esfoliação de grafite pelos cientistas Andre Geim et al⁽⁷⁾. Mais recentemente, em uma revelação acidental por Xu et al. no ano de 2004, durante a purificação eletroforética de nanotubos de carbono de paredes simples fabricado por método de descarga em arco, PC foram observados pela primeira vez no material carbonoso obtido do experimento⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾.

Este processo revelou uma nova classe de nanomateriais de carbono: ponto quântico de carbono fluorescente, uma mistura de nanopartículas quase esféricas com diâmetros menores do que 10nm, mais comumente conhecidas como carbon dots⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾.

O estudo inovador de Sun⁽¹⁶⁾, dois anos depois da descoberta deste material, foi tendo atenção da comunidade científica e abriu novos campos promissores em ciência e tecnologia. Desde então, estes materiais emergentes, devido aos excelentes méritos de suas propriedades superiores, como luminescência, controle da emissão de luz e de absorção de multifótons, inertização, biocompatibilidade, baixo custo, abundância de matérias-primas na natureza, funcionalidade de superfície ajustáveis e potenciais aplicações tecnológicas⁽¹¹⁾. Estes materiais, frequentemente chamados de carbon dots, têm sido conhecidos também na literatura como carbon nanodots, carbon quantum dots e C-dots.

Os PC são partículas nanométricas com menos de 10nm de diâmetro, esféricas, não tóxicas, biocompatíveis, que apresentam emissão de luminescência dependente do comprimento de onda e possuem várias propriedades particulares⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾. Eles possuem uma estrutura sp^2 hibridizada que inclui oxigênio na forma de várias espécies, como hidroxila ($-OH$), carboxila ($-COOH$) e grupos aldeído ($-CHO$)⁽¹⁸⁾. Estudos de ressonância magnética nuclear apresentaram sinais que sugerem a presença átomos de carbono com hibridização sp^2 e a ausência de carbono sp^3 detectável. Estes dados foram coletados em pontos de carbono que foram preparadas por refluxo da fuligem de combustão do gás natural em ácido nítrico⁽¹⁹⁾.

Além disso, por possuir versátil modificação superficial a partir da presença de grupos de superfície, PC podem apresentar uma variedade de grupos polares como, por exemplo, amina ($-NH_2$)⁽¹⁸⁾. Devido aos grupos carboxilas que são encontrados na superfície dos PC, ocorre a possibilidade de modificações destas nanoestruturas com incorporação de outros grupos químicos. Apresentam excelentes capacidades de dispersão em água e de formar conjugados com vários compostos inorgânicos e substâncias orgânicas⁽¹⁵⁾.

Existem numerosos métodos disponíveis para a preparação do PC. Esses podem ser produzidos em larga escala de forma barata, usando uma única etapa e a partir de fontes derivadas de resíduos de biomassa por muitos métodos de síntese⁽¹⁵⁾. Os precursores naturais, tais como glicose, açúcar, açúcar mascavo, pão, grama, ovo, leite de soja, bebidas como Kvass, cerveja, suco de laranja, glicerol, aminoácidos, suco de banana, ácido cítrico, sacarose, batata, suco de laranja com éter etílico, pólen de abelha e ácido oleico e proliferação de algas entre outros⁽¹⁸⁾.

Os métodos utilizados podem ser classificados em métodos físicos e métodos químicos. Os métodos químicos são os processos de micro-ondas, ultrassom, processo hidrotermal, eletroquímica, combustão, oxidação ácida dentre outros. Já os métodos físicos consistem em descarga de arco voltaico, ablação a laser e tratamento com plasma⁽⁷⁾.

Os métodos de síntese de PC também podem ser classificados em dois processos principais: abordagens *top-down* e abordagens *bottom-up*⁽⁷⁾. As principais abordagens para a

fabricação dos PCs: *top-down* de diferentes fontes de carbono e síntese *bottom-up* moléculas orgânicas ou polímeros estão representados na figura 3.1.

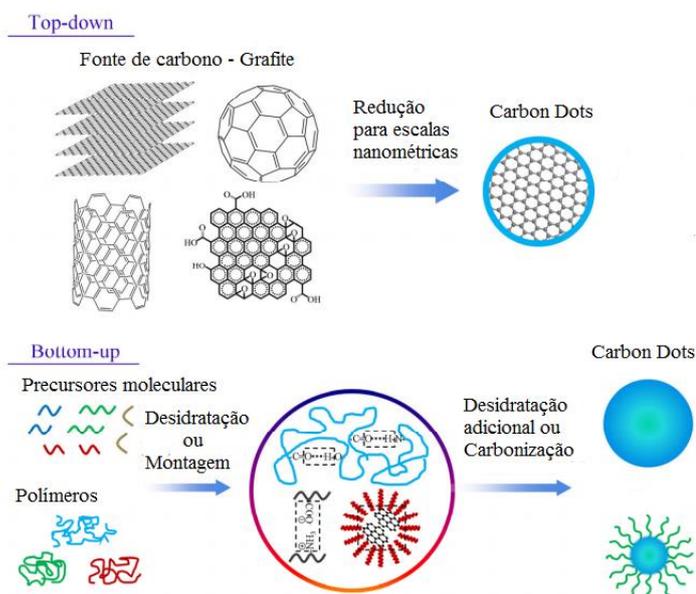


Figura 3.1- Principais abordagens de fabricação PC abordagens *top-down* e *bottom-up*(adaptado)⁽²⁰⁾.

Nos processos *bottom-up*, há a conversão de partículas menores em PC de escala nanométrica⁽¹²⁾ a partir de precursores moleculares, como carboidratos, ácidos orgânicos, ácido cítrico, glicose, resina e outras fontes⁽¹⁵⁾. No entanto, este método pode ser assistido por micro-ondas, ultrassom, síntese hidrotermal, pirólise e tratamento ácido⁽¹²⁾.

Os processos *top-down* utilizam uma fonte puríssima de carbono, como grafite de alta pureza. Envolve a conversão de partículas grandes em PC de escala nanométrica⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾. Nesta abordagem há quebra de volume dos materiais de carbono em condições relativamente difíceis incluindo descarga a arco voltaico, ablação a laser, oxidação química ou eletroquímica, dentre outros⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾.

Independente do método utilizado para a síntese dos PC, as partículas obtidas podem incorporar grupos químicos como hidroxilas, carbonilas e grupos carboxila que ficam expostos nas nanoestruturas formadas. A síntese de uma etapa permite localização na sua superfície, além de grupos carboxílicos (o que é comum), e facilita fortemente a sua funcionalização, os grupos amino reativos⁽²¹⁾.

É interessante notar que os resultados observados das análises estruturais pelos métodos RMN, Raman e espectroscopia de Infravermelho demonstram forte semelhança entre os PC obtidos de diferentes fontes e por diferentes métodos⁽²¹⁾. Com base nestas observações de dados experimentais foi possível propor uma estrutura para os PC com posições defeituosas, regiões aromáticas coexistentes com alifáticas cujos constituintes elementares são grafeno, óxido de grafeno e diamante, e os grupos de superfície dependem das condições e do precursor da síntese. O esquema da estrutura 3D proposto para os PC está esquematizada na figura 3.2.

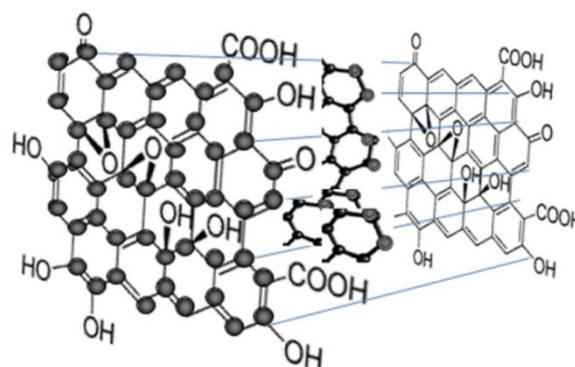


Figura 3.2- Ilustração 3D esquemática, representando a estrutura proposta para os pontos de carbono (adaptado)⁽²¹⁾.

Os materiais nanoestruturados são basicamente definidos como materiais que apresentam, pelo menos em uma dimensão, tamanho na ordem de nanômetros. Podemos citar como exemplo, o grafite tridimensional, o grafeno e óxido de grafeno bidimensionais, os nanotubos de carbono unidimensionais. Os pontos de carbono apresentam dimensão zero⁽¹⁷⁾.

Estruturalmente, PC são geralmente reconhecidos como uma classe de nanopartículas de dimensões zero, quase esféricas com um tamanho inferior a 10nm⁽²²⁾. Eles geralmente compreendem núcleos amorfos ou nanocristalinos com pré-dominante carbono hibridado $sp^{2(23)}$. Também compreendem átomos de carbono bem organizados, com alta razão de aspecto, grande área de superfície, alta estabilidade térmica e química⁽¹⁸⁾.

3.1.2 Características e propriedades dos pontos de carbono

Os PC são quimicamente inertes, fáceis de serem funcionalizados, são pouco tóxicos, apresentam síntese de baixo custo e são biocompatíveis⁽⁷⁾. A variedade de metodologias sintéticas disponíveis ajuda a alcançar um melhor desempenho fotoluminescente dos PC. Essa característica destes materiais depende do estado da superfície e do tamanho que se controla com os precursores adequados⁽¹⁰⁾. Eles exibem estável fotoluminescência e os PC podem funcionar como doadores e receptores de elétrons⁽⁷⁾.

Alguns métodos podem ser aplicados na modificação das propriedades óticas dos PC, são estes: passivação, dopagem e funcionalização.

A passivação acontece pela formação de uma película em torno das partículas dos PC com diferentes grupos químicos. Com grupos funcionais amina, os PC exibem fotoluminescência significativamente melhorada em comparação com os PC que não são passivados. A introdução destes grupos funcionais na estrutura dos PC é uma forma de modular sua emissão de cor e sua eficiência⁽⁷⁾. Geralmente essa passivação é realizada em um passo após a formação dos PC, porém, a síntese assistida por micro-ondas tornou-se mais popular do que outros métodos porque esta passivação e produção dos PC, além de ser alcançada em uma única etapa, ocorre com o custo de produção mais baixo⁽⁸⁾.

A propriedade de fotoluminescente dos PC é influenciada pelo número de grupos carboxila na estrutura química da fonte de carbono que se utiliza para a síntese. Dentre precursores como ácido cítrico, ácido maleico entre outros, a estrutura química que apresentar maior número de grupos carboxila terá melhor rendimento quântico para produção dos PC⁽¹²⁾.

O método de dopagem dos PC é utilizado para substituir o elemento carbono da superfície dos PC por elementos químicos que disponham de orbitais p ocupados ou disponíveis para participar de transições eletrônicas. Dependendo do elemento químico usado para este processo, as propriedades dos PC sofrem modificações. O nitrogênio, enxofre

e boro aumentam as propriedades ópticas, enquanto os cloretos aumentam a atividade fotocatalítica⁽¹²⁾.

A funcionalização e a preparação dos PC para uma posterior passivação consistem em modificação dos grupos já existentes na superfície destes nanomateriais para outros com a ajuda de ataques químicos entre outros métodos. Geralmente grupos carboxílicos são os mais visados já que facilitam a interação com moléculas de interesse para obtenção de um produto final⁽²⁴⁾.

Os PC possuem propriedades de fluorescência muito fortes e sintonizáveis que permitem aplicações em biomedicina, optoeletrônica, sensores e aplicações catalíticas⁽¹⁴⁾. São versáteis e podem ser usados em uma ampla gama de tecnologias, tais como bioimagem, fotocatalise, detecção, lasers, LED, e dispositivos de conversão e armazenamento de energia⁽⁸⁾. Apresentam excelente fotoestabilidade, alta propriedade de fotoluminescência, biocompatibilidade, eletroquimioluminescência e excepcional propriedade de excitação multifótons⁽¹⁴⁾.

Uma das propriedades PC é a absorbância na região ultravioleta (UV), principalmente entre os intervalos 260-320nm⁽¹⁷⁾ e ou 280-360nm⁽¹⁸⁾. Os PC são eficazes na coleta de fótons na região de comprimento de onda curto por causa da transição de $\pi - \pi^*$ e das ligações C=C⁽²²⁾, enquanto a eventual absorção entre 350-550nm é atribuída aos grupos funcionais de superfície⁽¹⁷⁾.

Grupos funcionais e passivação superficial podem alterar as características de absorção como no caso da modificação dos PC com o polímero polietilenoimida (PEI). Após a passivação e devido a não uniformidade das moléculas de PEI na superfície dos PC, a fotoluminescência é interrompida e a excitação ocorre em comprimentos de onda mais longos. Foram encontradas três regiões de luminescência dos PC, vermelho 330-355nm, azul 460-495nm e verde 530-550nm⁽²⁵⁾.

Jaleel e colaboradores mostraram que o tamanho dos PC influencia na região de absorbância. Nesse caso, os PC sintetizados a partir de glicose e fosfato monopotássico em

diferentes proporções com o tamanho de 1,83nm, emitiram fluorescência azul na região de 435nm e os PC com tamanho de 3,83nm emitiram com fluorescência verde na região de 510nm⁽¹²⁾.

Relatos de produção de PC com o mesmo material de partida, porém, utilizando técnicas de obtenção diferentes tais como micro-ondas, síntese ultrassônica, e hidrotermal, mostram absorção em diferentes bandas, na faixa de 250-300nm⁽²⁶⁾.

A investigação sobre a origem da fluorescência visível em nanomateriais gráfiticos de carbono começou com Riggs⁽²⁷⁾, observando nanotubos de carbono curtos. O fenômeno da fluorescência é resultado das transições eletrônicas radiativas que podem ocorrer nos PC, sendo estas associadas aos domínios aromáticos presentes e a defeitos de superfície⁽²⁰⁾. Já as transições não radiativas também podem ocorrer representando armadilhas de energia que fazem o efeito de redução da eficiência quântica do material⁽²⁰⁾. O mecanismo das transições eletrônicas dos PC é esquematizado na figura 3.3.

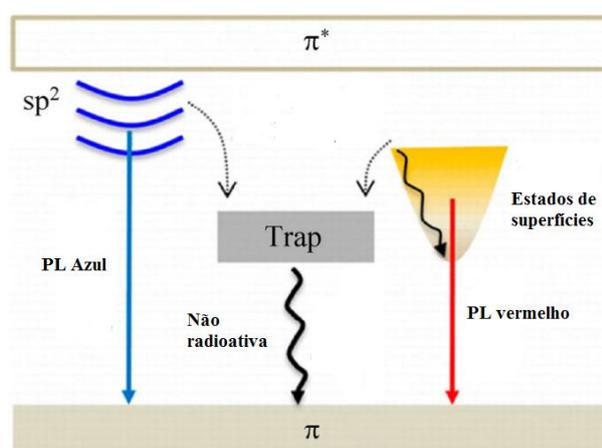


Figura 3.3- Ilustração do mecanismo transições eletrônicas radiativas em PC (adaptado)⁽²⁰⁾.

A emissão na região do azul acontece devido ao efeito do confinamento quântico dos elétrons nos domínios sp^2 , enquanto emissão em outras regiões do espectro visível pode ser associada à presença de grupos funcionais na superfície dos domínios sp^2 , gerando diferentes defeitos de superfície⁽²⁰⁾.

A propriedade de fluorescência para PC surge devido a defeitos superficiais e efeito do tamanho das nanopartículas⁽¹²⁾. Estes defeitos superficiais numerosos produzem centros de energia que contribuem para múltiplas emissões. Os PC apresentam uma característica importante que é a emissão dependente do comprimento de onda de excitação, o que permite aplicações de imagem multicolor variando-se o comprimento de onda da luz de excitação⁽¹²⁾. Este mecanismo para os pontos de carbono ainda é discutível, devido aos vários métodos de síntese e obtenção destes materiais, o que gera falta de consistência no comportamento dos PC, mesmo sendo preparados pelo mesmo método⁽²⁰⁾. O conhecimento do mecanismo e a origem da fluorescência é uma questão ainda muito discutida pelos cientistas.

O rendimento quântico é a relação entre a energia absorvida e emitida através da fluorescência dos PC e geralmente é determinado em comparação com um padrão fluorescente com alto rendimento quântico⁽¹²⁾. O material de referência comumente usado é o sulfato de quinina, com um rendimento quântico de 54% em ácido sulfúrico. O material de referência é selecionado com base no intervalo de emissão de fluorescência dos PC⁽¹²⁾.

Uma desvantagem dos PC é o baixo rendimento quântico em contraste com pontos quânticos semicondutores. Portanto, a passivação superficial ou a funcionalização é necessária para aumentar seu rendimento quântico como pode ser observado em vários trabalhos na literatura⁽¹²⁾⁽¹⁸⁾.

Os ricos grupos funcionais de superfície dos PC, como hidroxilas, carbonilas, carboxilas e grupos amina, resultam na sua alta hidrofilicidade e prontidão para funcionalização com várias espécies orgânicas, poliméricas, inorgânicas ou biológicas⁽²⁶⁾.

Os PC apresentam comportamento anfótero dependente do pH, e tem capacidade de resistir a ácidos e bases e ambientes de elevada força iônica. Além disso, a capacidade de manter fotoestabilidade em solventes orgânicos comuns é uma característica impor-

tante destes materiais⁽²⁸⁾. O maior desafio das técnicas de produção de PC é o controle do tamanho do produto final e a homogeneidade no tamanho das partículas.

Para estudos celulares e *in vivo* e eventualmente para uso clínico, os PC passaram por testes de citotoxicidade. De fato, investigações abrangentes mostraram que os PC eram em geral, não tóxicos. Foram testados em vários modelos *in vivo*, como ratos, peixe-zebra⁽¹⁷⁾. Essa se configura como uma etapa importante para a aplicação em liberação controlada de fármaco e sistemas de detecção e diagnóstico.

Algumas aplicações dos PC na área biológica são para produção de materiais para sensoriamento e imagem, com a vantagem dos PC dispersarem em água. Estes materiais são utilizados em detecção de íons metálicos e para geração de imagens celulares e para efeito inibitório sobre o crescimento das células cancerígenas, mostrando seu excelente potencial como novos medicamentos se métodos de diagnóstico entre outras aplicações⁽²⁶⁾.

Existem ainda outras aplicações em varias áreas dos PC como componentes de diodos, emissores de luz, eletroluminescência, conversão óptica e dispositivos híbridos de plasma, sensores e bioimagem entre outros⁽¹⁴⁾.

3.2 Fibras de carbono

3.2.1 Histórico e Produção

Em 1879 tem-se o primeiro registro da produção e uso de fibras de carbono (FC) durante o trabalho de Thomas Edison que empregou este material como filamento em lâmpadas elétricas incandescentes, através do cozimento de fios de algodão ou tiras de bambu⁽²⁹⁾. Embora esta primeira preparação de fibras de carbono tenha ocorrido em 1879, a história moderna das FC foi iniciada em 1950 nos Estados Unidos, onde obteve-se fibras de *rayon* com melhores propriedades mecânicas⁽⁶⁾. No Japão, quase ao mesmo tempo, fibras de poliacrilonitrila (PAN) tratadas termicamente resultaram em fibras de carbono à base de PAN com valores de módulo de elasticidade em tração de 140GPa⁽²⁹⁾.

As fibras de carbono só começaram a ser produzidas comercialmente a partir de 1964 devido aos avanços das indústrias aeronáuticas e bélicas⁽³⁰⁾. Nesta época, a produção comercial deste material seguiu um caminho semelhante ao utilizado por Thomas Edison, onde foi empregado neste caso fibras de *rayon*. A *NationalCarbonCompany*, uma divisão da Union Carbide, introduziu um pano de *rayon* com carbono carbonizado⁽⁶⁾. Após essas invenções e estudos iniciais, hoje, as vendas de fibras de carbono de acordo com pesquisas em 2014, atingiram 53.000 toneladas e devem atingir cerca de 100.000 toneladas de demanda até 2020, com uma taxa de crescimento anual média de 12%⁽⁶⁾. Esse grande crescimento pode ser atribuído à expansão aeroespacial e mercados industriais⁽²⁹⁾.

Atualmente, os principais materiais precursores utilizados na produção de fibras de carbono são o *rayon*, a poliacrilonitrila (PAN), piche de petróleo e a celulose⁽³¹⁾. Com 96% da produção global das fibras de carbono, o PAN é o principal material precursor na fabricação de FC comercial⁽⁶⁾. A escolha do material precursor afeta profundamente as propriedades finais da fibra. O bom precursor deve ter alto peso molecular, alto teor de carbono e alto grau de orientação molecular. O carbono da fibra de PAN parece satisfazer todos estes requisitos⁽³²⁾.

Um material precursor ideal para produzir fibras de carbono deve dar um alto rendimento de carbono após a carbonização e deve ter um processo econômico de produção. O precursor à base de PAN tem 68% de carbono e tem um rendimento de carbono de 50% a 55% após a carbonização, enquanto um precursor celulósico tem um teor de carbono de 44,4%, mas tem um rendimento de carbono de apenas 25% a 30% na prática⁽⁶⁾.

As etapas para a produção da fibra de carbono baseada em PAN são a formulação da solução polimérica viscosa, fiação e pós processos de fiação, bem como o processo de pirólise. É produzida uma solução de PAN em um solvente específico, na qual é extrudado em uma matriz ou fieira. Neste processo de extrusão, a solução é evaporada e se forma a fibra⁽³³⁾. A modificação pós-fiação é realizada na fibra de PAN seguindo o processo de fiação por várias maneiras, como a modificação através de revestimento, impregnação com produtos químicos e estiramento/alongamento com plastificante⁽³²⁾.

Após a produção de fibras precursoras, a próxima etapa é controlada pela pirólise destas fibras em atmosfera controlada onde se remove todos os átomos, exceto o carbono da estrutura. A carbonização é iniciada com uma etapa chamada de oxidação ou estabilização, que é realizada de maneira lenta e controlada, onde é formada uma estrutura de "escada" de anel de piridina condensada. Essa estrutura que é importante para a resistência do material no tratamento térmico, é formada a 200-300°C⁽³⁴⁾. Neste processo, ocorre reação de desidrogenação, oxidação e ciclização de nitrila como apresentado na figura 3.4.

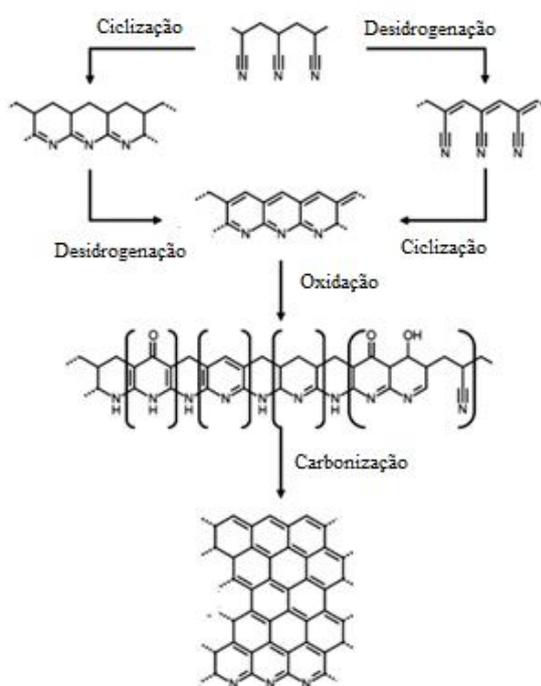


Figura 3.4- Reações químicas durante a estabilização e carbonização de fibras de carbono à base de PAN⁽³⁴⁾.

A carbonização é realizada a uma temperatura elevada a valores próximos de 1000-1600°C, com um tratamento térmico extra para fabricar uma fibra de alto módulo à temperatura de 2000°C. Utilizam-se fornos de grafitização e atmosfera de argônio já que acima de 2000°C, o nitrogênio reage com o carbono para formar cianogênio. Essa etapa tem como objetivos remover todos os elementos que não são carbonos do precursor e aumentar o rendimento de carbonos. Nesse caso, o material contém mais de 95%

de átomos de carbono e o restante é nitrogênio⁽⁶⁾. O tratamento térmico acima de 2000°C resulta em fibra com mais de 98% em peso de carbono, 1 a 2% em peso de nitrogênio e 0,5% em peso de hidrogênio⁽⁶⁾.

3.2.2 Composição e Propriedades

As FC são polímeros de grafite que é um material cristalino no qual as folhas são empilhadas paralelas umas às outras de maneira regular. As forças intermoleculares entre as folhas são forças relativamente fracas de van der Waals, dando à grafita suas características suaves e quebradiças⁽⁶⁾.

O carbono é caracterizado por uma tendência a formar fortes ligações covalentes e realizar quatro ligações químicas. Por isso, a forma pura de carbono na qual os átomos são dispostos em grandes folhas de anéis hexagonais, é característica de materiais de grafeno; nanotubos de carbono; e fulerenos, que consistem em átomos de carbono com hibridação em sp^2 , além do carbono diamante que apresenta átomos de carbono com hibridação sp^3 . A FC contém carbono sp^2 e sp^3 , bem como outros materiais de carbono em sua composição⁽³⁵⁾.

A estrutura da FC consiste em grafite, semelhante a uma estrutura de polímero com regiões cristalinas e amorfas. Portanto, pode-se supor que as FC possam ser consideradas como compósitos de matriz de carbono amorfos reforçados com cristais de grafite⁽³⁵⁾.

Atualmente, vários estudos são ainda realizados para tentar elucidar a composição e estrutura das FC empregando-se diferentes técnicas instrumentais, das quais podem ser destacadas a difração de raios-X, a microscopia eletrônica e óptica e a espectroscopia Raman⁽³⁴⁾. Segundo autores, camadas de grafite são empilhadas paralelas umas as outras em uma estrutura 3D como na figura 3.5⁽³⁵⁾.

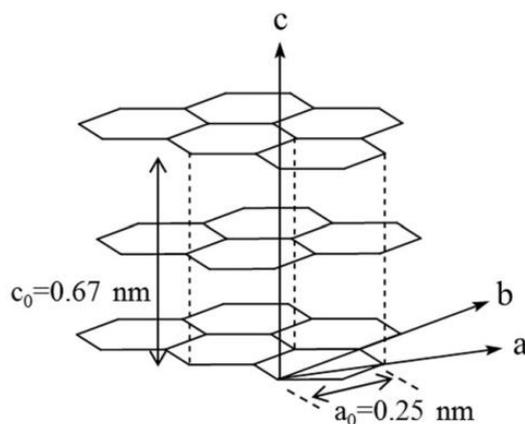


Figura 3.5- Estrutura unitária hexagonal de grafite⁽³⁵⁾.

As FC de *rayon* e PAN são caracterizadas pela sua unidade estrutural básica, que é imperfeita, com camadas curvadas ou dobradas que apresentam um grau de desalinhamento ao longo do eixo da fibra, com o espaçamento entre camadas de carbono de (3.354Å) maiores que da grafita perfeita⁽³⁴⁾.

De maneira geral, os resultados encontrados revelam que as principais propriedades das FC como a resistência mecânica, bem como a estrutura e composição, dependem do tipo de material de origem e do processo de fabricação⁽³²⁾. Suas excelentes propriedades mecânicas, baixo peso, resistência química e estabilidade ambiental as tornam ideais reforços em aplicações estruturais⁽³⁶⁾. As superfícies das FC são pouco reativas e continuam a ser um grande desafio⁽³⁶⁾. As FC são eletricamente condutivas, resistentes à corrosão, biologicamente seguras e inertes⁽³⁷⁾.

As FC apresentam elevado módulo de elasticidade, alta condutividade elétrica, baixas densidades, alta resistência mecânica, baixos coeficientes de expansão térmica e grande resistência à degradação ambiental⁽³³⁾. Como desvantagens, tem-se o custo alto na sua fabricação comparada a outras fibras como, por exemplo, a de vidro. A FC apresenta pequena tenacidade à fratura e grande inércia química, o que é uma grande dificuldade de interação entre fibras e matriz poliméricas⁽³³⁾.

As FC são ideais para aplicações onde força, rigidez, menor peso e excelente característica de fadiga são requisitos críticos. Além disso, elas são muito aplicáveis em situações que exigem resistência a altas temperaturas, inércia química e alto amortecimento⁽⁶⁾. As

aplicações mais comuns das FC incluem a engenharia aeroespacial, engenharia automotiva, engenharia civil e produções de artigos esportivos⁽³¹⁾.

3.3 Materiais de Autorreparo

Materiais autorreparáveis representam um novo paradigma para a classe de materiais que responde a estímulos⁽³⁸⁾. São materiais inteligentes com a capacidade de reparo espontâneo e autônomo, inspirado na forma de autocura que é observado em muitos organismos vivos⁽³⁾.

A diferença entre estruturas biológicas e estruturas mecânicas é que os seres biológicos curam-se automaticamente⁽³⁹⁾ como exemplo, o pepino do mar apresenta capacidade de reversivelmente aumentar a rigidez da derme após a exposição à um estímulo, como o calor⁽¹⁾. A pesquisa em materiais sintéticos de autorreparo é inspirada por uma grande variedade de materiais naturais que apresentam esta propriedade de cura autônoma⁽³⁾.

Um material de autorreparo é capaz de recuperar suas características fundamentais. Depois de ocorrer um dano ou ruptura no material, esse tipo de material pode restabelecer suas propriedades, incluindo resistência mecânica, condutividade, fratura, tenacidade e resistência à corrosão⁽³⁾. Os polímeros são suscetíveis a danos na forma de trincas, que se formam profundamente dentro da estrutura do material e fazem com que a detecção seja difícil e o reparo destas fissuras seja quase impossível⁽⁴⁰⁾. A Figura 3.6 mostra os tipos de modos de iniciação de trincas baseados no tipo de dano sofrido como tensão de tração e compressão⁽⁵⁾.

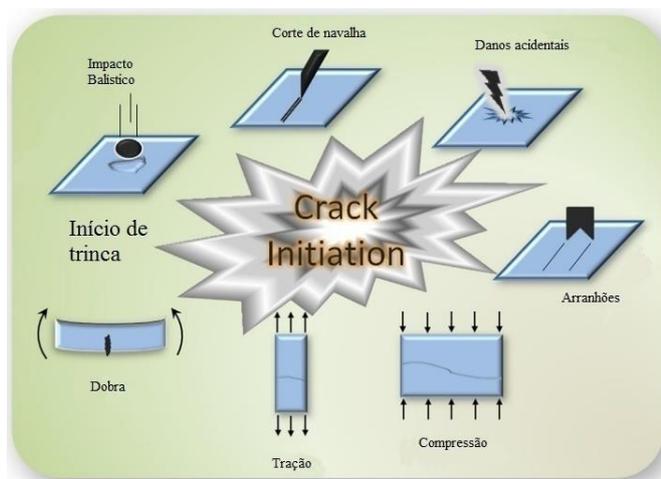


Figura 3.6- Tipos de modos de trincas iniciados por vários carregamentos (adaptado)⁽⁵⁾.

Qualquer que seja a aplicação de materiais poliméricos, uma vez que as trincas se formam dentro do material, a integridade da estrutura é significativamente comprometida⁽⁴⁰⁾. Para uma variedade de aplicações, em geral, requer materiais autorreparáveis e polímeros de autocura em particular⁽²⁾.

Habilidades de autorreparo em materiais sintéticos aumentam a vida útil e abrem uma série de aplicações promissoras para esses materiais. Impulsionadas principalmente por oportunidades de se desenvolver materiais realistas por um lado, e tecnologias sustentáveis por outro, várias abordagens bem-sucedidas para reparar materiais danificados mecanicamente foram exploradas⁽⁴¹⁾. Muitos conceitos foram aplicados para se conseguir materiais de autorreparo que pode ser irreversível ou reversível⁽²⁾. Dois aspectos do autorreparo dos materiais são particularmente intrigantes: o fluxo físico (macro) da matéria na trinca ou próximo a ela e o restabelecimento da ligação química (molecular) das ligações rompidas⁽⁴¹⁾.

O processo de reparação pode utilizar interações físicas ou químicas incluindo ligações de hidrogênio ou Diels-Alder⁽²⁾. Outro processo de reparação é realizado pela microencapsulação de um monômero e um catalisador e baseia-se em cápsulas de cura (partículas) dispersas dentro do material de base (ou matriz) para iniciar a restauração na região danificada⁽²⁾. Sob tensão na matriz, as microcápsulas podem se romper, liberando o agente encapsulado, promovendo a cicatrização do material. Possivelmente esse autor-

reparo é irreversível, pois, se houver ruptura do material no mesmo local não haveria material para reparar esse novo dano⁽⁴²⁾, a menos que um sistema vascular mais complexo continuamente fornecesse mais agente de cura incorporado no material⁽⁴³⁾.

A natureza complexa dos processos envolvidos no autorreparo exige a compreensão de eventos moleculares e macroscópicos de múltiplos níveis⁽⁴¹⁾. O mais importante do processo é centrado em como o material recupera suas propriedades mecânicas, uma vez que o mecanismo de cura é ativado nas superfícies de fratura ou perto delas⁽⁴⁴⁾. A autocura pode envolver a adição de energia (térmica, elétrica, mecânica, entre outras). Essa definição permite considerar todos os processos de cura. Portanto, a cura pode ser classificada em dois tipos: (1) a que requer intervenção externa (ou seja, como um aumento de temperatura ou aplicação de radiação ultravioleta), e (2) a que não requer essa intervenção, tipicamente referida como cura "autônoma"⁽³⁹⁾.

Alguns destes materiais precisam de um estímulo externo para que as propriedades mecânicas do material sejam restabelecidas. Esses estímulos externos, tais como mudanças no pH, temperatura, presença de moléculas extras, podem levar a impactos significativos em muitas aplicações, incluindo sensores, materiais de embalagem e materiais biomédicos que podem ter sua vida útil prolongada diminuindo assim cirurgias invasivas⁽⁴⁵⁾. Idealmente, o processo de autorreparo é repetível, ou seja, a mesma amostra pode curar com sucesso muitas vezes no caso de múltiplas danificações. O material que apresenta a característica de autorreparo deve ter uma vida útil muito maior do que aqueles materiais que não são autorreparáveis⁽³⁹⁾.

O autorreparo da fratura do material pode apresentar mecanismos extrínseco e intrínseco que incluem uma variável de cicatrização para simular os processos de cura da fissura e, assim, recuperar as propriedades mecânicas⁽³⁾⁽⁴⁴⁾. Como mostrado na Figura 3.7a, o mecanismo extrínseco de cura se baseia no processo ativado por fissuras que interagem com as cápsulas de cura (partículas) dispersas dentro do material de base (ou matriz). Em materiais intrínsecos de autorreparo, a ação de cura é devida à natureza físico-química do próprio material, como ilustrado na Figura 3.7b⁽⁴⁴⁾. Esses materiais têm a capacidade natural de reparar os danos mais de uma vez, já que o autorreparo é baseado

em ligações químicas não covalentes, ligação metal com ligante, e ligação de hidrogênio entre outras. No caso de ligações químicas covalentes, o autorreparo é restabelecido devido reação de Diels-Alder, troca de radical, ligação com formação de ureia e trans esterificação entre outras⁽³⁾.

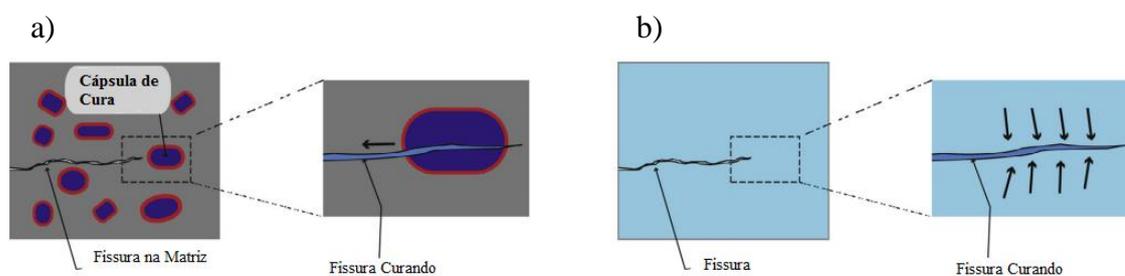


Figura 3.7- Desenho esquemático representando materiais de autorreparo extrínsecos (a) como intrínsecos (b) (adaptado)⁽⁴⁴⁾.

Idealmente um material de autorreparo deve atender a um determinado conjunto de propriedades:

- Capacidade de curar automaticamente os materiais;
- Capacidade de curar os danos dos materiais várias vezes;
- Capacidade de curar os materiais com defeitos de qualquer tamanho;
- Custo reduzido.

Existem inúmeras publicações abrangendo o campo de materiais de autorreparo. Esses trabalhos informam sobre químicas de autorreparo em diferentes tipos de materiais, incluindo polímeros termoplásticos, termofixos, elastômeros, polímeros com memória de forma, polímeros supramoleculares, compósitos poliméricos, nanocompósitos e revestimentos⁽³⁾.

As principais estratégias utilizadas para a reconstrução da rede polimérica danificada (autorreparo) incluem utilização de agentes de cura, ligações covalentes dinâmicas, ou interações de polímero supramolecular como ligação de hidrogênio, associação hidrofóbica, interação eletrostática e empilhamento π - π ⁽⁴⁶⁾.

Em uma abordagem promissora em relação a um material autorreparável espontâneo, Cheng Zhu ⁽²⁾, adicionou PC com tamanho de 5nm, na matriz de um polímero formando um compósito. Os PC foram misturados em PMMA, poliuretano e outros polímeros comuns. O processo de autorreparo é iniciado por ligação interfacial (ligação covalente, hidrogênio e Van der Waals) entre os PC e a matriz polimérica e pode ser otimizado modificando-se os grupos funcionais da superfície dos PC⁽²⁾.

Esse trabalho e muitos outros relatados na literatura envolvem o processo de autorreparo de materiais poliméricos a partir de grupos reativos (grupos pendentes ou na extremidade da cadeia clivada). Eles incluem radicais livres, $-C=C-$, $-COOH$, $-NH_2$, $-OH$, $-SH$, $-Si-O$, $S-S$, $-C=O$ e/ou formação de estruturas cíclicas⁽⁴⁷⁾.

Um material de autorreparo ideal é capaz de detectar e dar resposta contínua a danos ao longo da vida dos componentes poliméricos e de restaurar o desempenho do material sem afetar negativamente as suas propriedades iniciais. Com isso, acredita-se que os materiais devam se tornar mais seguros, confiáveis e duráveis, além de reduzir custos e manutenção⁽⁴²⁾.

3.4 Compósitos

A produção de compósitos alia a possibilidade de produção de um material com altas propriedades mecânicas e baixas densidades que podem substituir vários materiais já existentes, como o aço entre outros⁽³³⁾. Segundo Smith e Luo e colaboradores, compósitos de polímeros reforçados com fibra de carbono têm sido amplamente utilizados como reforço desejado em materiais aeroespaciais, na engenharia civil, materiais esportivos, automóveis e na indústria em geral⁽³¹⁾⁽⁴⁸⁾, devido às suas excelentes propriedades, módulo de elasticidade e resistência mecânica, boa resistência à ambientes corrosivo, baixa densidade e fácil modelagem⁽⁴⁸⁾.

A vantagem de se produzir um compósito polimérico em relação à matriz polimérica pura depende dos parâmetros escolhidos para o sistema como o tipo de material, a estrutura deste material e suas propriedades, a forma dos agentes de reforço (fibras ou partí-

culas), a concentração desse agente, a distribuição dos constituintes no material e as interações interfaciais da matriz com o componente incorporado para formar o compósito⁽³³⁾.

As fibras são usadas normalmente nos compósitos como agentes sustentadores de tensões e visam conferir ao material elevadas propriedades mecânicas. Fibras curtas ou descontínuas são usadas para substituir as fibras longas, pois, podem ser usados processos tradicionais como injeção e extrusão de polímeros com fibras. As fibras apresentam diâmetros entre 10 e 100 μm ⁽³³⁾.

3.4.1 Compósitos com fibra de carbono

Fibras de carbono foram desenvolvidas como um dos materiais mais importantes em ciência e tecnologia moderna⁽⁴⁹⁾. Atualmente, os polímeros reforçados com FC são largamente aplicados nas indústrias aeronáuticas, aeroespacial, artigos esportivos, assim como na área de energia⁽⁴⁹⁾. Mais significativamente, o uso de FC permite redução em peso dos equipamentos ou veículos devido a sua alta resistência em relação ao peso⁽⁵⁰⁾.

As FC estão sendo usadas como reforços para termofixos e termoplásticos, formando compósitos. Nestes compósitos de alto desempenho, a adesão entre a fibra e matriz é a chave para um ótimo desempenho mecânico. Houve uma grande expansão em sistemas aeroespaciais avançados porque a arquitetura das fibras e interfaces pôde ser projetada para atender aos requisitos de desempenho final do material⁽⁵¹⁾.

Pesquisa e desenvolvimento extensivos em compósitos reforçados com FC levaram a melhorias notáveis no desempenho do sistema, que exhibe excelentes propriedades⁽⁵¹⁾. No entanto, a sua resistência a danos tem sido até agora bastante limitada, o que os tornam propensos a um descolamento prematuro de fibra/matriz, a consequentes trincas transversais e delaminação. Uma das abordagens mais promissoras para melhorar a resistência a danos destes materiais vem com o crescimento da nanotecnologia com a incorporação de nanomateriais a superfície das fibras para melhorar as propriedades desses compósitos⁽⁵²⁾.

Vários trabalhos estão se empenhando para melhorar as propriedades dos compósitos com FC. Desde o sucesso do crescimento do nanotubo de carbono na FC por T. W. Chou em 2002⁽⁴⁸⁾, esse novo tipo de agente de reforço tem atraído atenção significativa porque os nanocomponentes podem levar à uma boa fixação na fibra em vez de aglomeração na matriz, assim, a adesão interfacial fibra/matriz terá uma melhora⁽⁴⁸⁾.

3.4.2 Interface fibra matriz em compósitos de fibra de carbono

Nos materiais compósitos, a interface entre a matriz e a fase dispersa é de fundamental importância no controle das suas propriedades. O desempenho mecânico de materiais compósitos avançados depende em grande parte da adesão entre a fibra e a matriz. Para conseguir uma forte adesão interfacial, o nível adequado de ligações de Van der Waals e ligação de hidrogênio entre o FC e a matriz é necessária durante o processamento do composto⁽⁵⁰⁾. A interface deve ser modificada e cuidadosamente controlada, o que pode ser feito aumentando-se a polaridade da superfície da fibra de carbono, melhorando a molhabilidade entre a fibra e a resina, além de promover reações químicas⁽⁴⁹⁾.

Em compósitos com matriz polimérica existem três tipos de interações entre os constituintes, interações mecânica, físicas e químicas⁽³³⁾. Uma interface resistente em termos de propriedades mecânicas pode levar a elevados níveis de transferência de tensões da matriz polimérica para a fibra⁽³³⁾, além de contribuir para aumentos na resistência ao impacto do compósito com fibras, e no seu desempenho funcional⁽⁴⁹⁾.

A interface entre fibras e matriz pode atuar como caminho para degradação, levando ao descolamento interfacial da matriz, a liberação de fibras e redução das propriedades mecânicas⁽³³⁾. As interações químicas podem ser formadas entre os constituintes do compósito como fibra/matriz. Para se obter interações químicas não só a afinidade química entre a fibra/matriz é importante, mas outro fator crucial é um alto índice de molhamento para promover a formação de ligações secundárias⁽³³⁾.

Em compósitos com FC uma desvantagem crítica deste material segundo autores é a presença de regiões ricas em polímeros nos espaços entre os feixes de fibras entrelaçadas da estrutura têxteis usadas como reforço⁽⁵¹⁾. Essas regiões, onde as trincas facilmen-

te se iniciam e se propagam, são difíceis de serem reforçadas com o reforço tradicional de fibra em microescala. Vários materiais em nanoescala foram explorados para o reforço seletivo de regiões ricas em matriz, obtendo-se um sucesso limitado nas suas propriedades⁽⁵¹⁾.

Vários tipos de materiais micrométricos ou em escala nanométrica podem ser enxertados na superfície da FC para melhorar a qualidade da adesão interfacial da matriz e FC, como nanotubos de carbono, óxido de grafeno, grafeno entre outros materiais⁽⁴⁸⁾. O enxerto de nanopartículas em fibras de carbono afeta diretamente a interface fibra/matriz, que representa o principal ponto fraco onde ocorre principalmente a iniciação dos danos e microfissuras⁽⁵²⁾.

A integridade estrutural dos materiais compósitos de matriz polimérica é afetada por fatores irreversíveis. Existem fenômenos que consistem na iniciação, aderência e crescimento de microfissuras da matriz, quebra de fibra, quebra de ligação entre matriz e fibra e outros mecanismos⁽⁴³⁾. A resistência mecânica de materiais compósitos com fibras é bastante afetada devido à presença de defeitos, como trincas e vazios, que atuam como concentradores de tensão⁽³³⁾.

Em materiais nanocompósitos, a combinação de polímeros e nanomateriais resulta em materiais altamente homogêneos com excelentes propriedades. Foi demonstrado que a combinação de fibras de carbono tradicionais com nanotubos de carbono levou a transferência de carga interfacial de fibra/polímero aprimorada⁽⁵¹⁾.

As técnicas de caracterização cada vez mais desenvolvidas contribuem para investigar a relação da interação entre a matriz e a fibra em compósitos. Elas são usadas para reconhecer a função de interface e a influência da estrutura interfacial no desempenho geral do material. Inclui principalmente caracterização estrutural química e física, espessura e morfologia, força de aderência e tensão residual⁽⁴⁹⁾. Com base nesses resultados, a relação entre o desempenho da interface e o desempenho do material compósito pode ser esclarecida e, assim, modificações podem ser propostas para que haja uma melhor interação entre a fibra e a matriz.

Existem alguns testes para medir a adesão interfacial em compósitos. Eles podem ser principalmente divididos em três categorias: métodos de teste macroscópico, mesoscópico e microscópico. Os métodos de teste macroscópico são usados em compósitos com fibra 3D e placas compostas de fibras de carbono 2D. Os testes incluem principalmente tração a 90°C, tração fora de eixo, resistência ao impacto com entalhe, anel de Noel, resistência ao cisalhamento interfacial e microscopia eletrônica de varredura (MEV)⁽⁴⁹⁾. Os métodos mesoscópicos podem ser usados para o composto de fibra de carbono e compósito de fibra única, microscópio de força atômica (AFM), resistência ao cisalhamento interfacial, MEV, espectros fotoeletrônicos de raios X (XPS) e caracterização de umectação⁽⁴⁹⁾. Os métodos de caracterização microscópicos focam na caracterização do desempenho da superfície das microfibras que incluem MEV, AFM e XPS⁽⁴⁹⁾.

3.4.3 Recobrimento da fibra de carbono para melhorar interface fibra matriz em compósitos

A morfologia das FC, depois de sua produção, apresenta uma superfície química inerte e lisa, fruto da carbonização e do processo de grafitização que resulta em uma baixa compatibilidade e fraca adesão entre a fibra e a matriz polimérica, limitando assim o desempenho de reforço da FC⁽⁴⁶⁾. A fraca adesão interfacial entre superfícies da FC e as moléculas de polímero causadas intrinsecamente pela hidrofobicidade e inércia química do carbono é uma longa questão existente a superar⁽⁵⁰⁾.

Portanto, a modificação da superfície da FC desempenha um papel indispensável na determinação da propriedade de molhamento e força de ligação entre a fibra e a matriz, que está intimamente relacionada às suas propriedades mecânicas macroscópicas⁽⁴⁸⁾.

As fibras de carbono puras têm uma área de superfície específica baixa, portanto, a modificação e a funcionalização da superfície são críticas para alcançar o desempenho ideal⁽³⁷⁾. Para alterar a superfície inerte da FC existem três tipos de modificações: modificação química úmida, a seco e multiescala⁽⁵⁰⁾.

O método “úmido” inclui o recobrimento a partir de aplicações de partículas pequenas em nanoescala, de polímeros, modificações químicas com ácidos e modificações eletro-

químicas. Os métodos "secos" incluem os tratamentos de plasma, irradiação de alta energia e tratamentos térmicos. Já o método de "múltipla escala", o revestimento para FC consiste em nanopartículas, nanotubos de carbono e modificações gráficas usando técnicas eminentes como deposição eletroforética (DEP), deposição química de vapor (CVD) e métodos mais recentes, como revestimento por imersão⁽⁵⁰⁾. Estes métodos citados funcionalizam os locais do plano basal grafítico altamente cristalizado na superfície da FC e aumentam a sua energia superficial como mostrado na Figura 3.8.

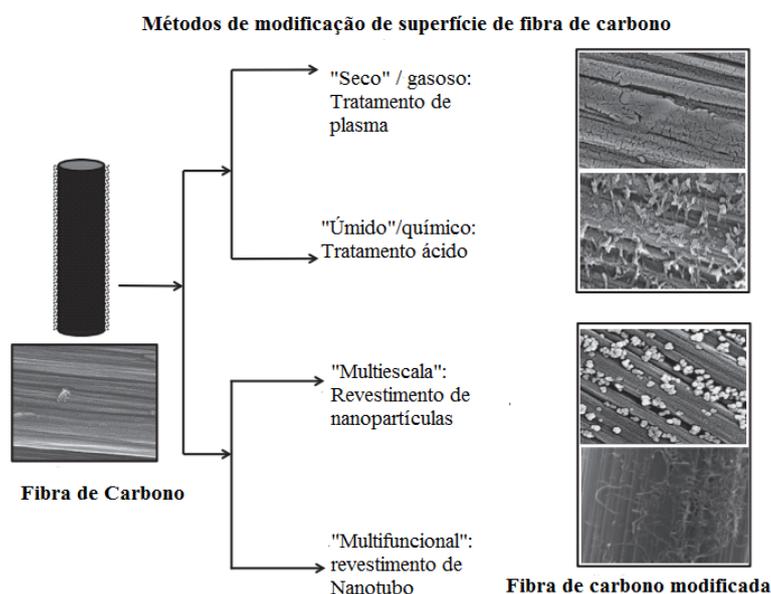


Figura 3.8 - Esquema para as técnicas de modificações de superfície em FC (adaptado)⁽⁵³⁾.

As formas espacialmente confinadas de materiais de carbono cristalino (por exemplo, nanotubos de carbono, grafeno) possuem propriedades eletrônicas, mecânicas, térmicas e químicas únicas e intrigantes. Esses materiais devem ser conectados a elementos de maior escala como, por exemplo, as FC e, muitas vezes, essas interfaces tornam-se os fatores críticos no desempenho desses materiais⁽⁵⁴⁾.

Segundo alguns autores em materiais compósitos com matriz polimérica e FC, a modificação da superfície das fibras de carbono desempenha um papel indispensável na determinação da propriedade de molhamento e força de ligação entre a fibra e a matriz, que está intimamente relacionada às suas propriedades mecânicas macroscópicas⁽⁴⁸⁾. Um grande número de técnicas tem sido propostas para modificar a FC, a fim de melho-

rar a interação interfacial entre fibras e matriz, incluindo tratamento de oxidação, enxerto químico, revestimento, tratamento com descarga de plasma e vários outros⁽⁴⁶⁾.

Nos métodos químicos “úmidos”, o método de recobrimento consiste em proteger os filamentos de FC. Os materiais de recobrimento (geralmente, 0.5–1.5% em peso) protegem as fibras frágeis de danificar, melhoraram a adesão da fibra/tamanho/matriz e processabilidade do composto, que é crucial na geração das propriedades da interface pré-solicitadas⁽⁵⁰⁾. Dependendo da compatibilidade do recobrimento adicionado na fibra, pode-se resultar em força interfacial menos afetada ou melhorada. Muitas pesquisas com agentes de acoplamento vêm ganhando espaço. O uso de epóxi para aumentar as atividades da superfície da fibra FC e melhorar a molhabilidade com a matriz poliéster está em progressão⁽⁵⁵⁾⁽⁵⁶⁾. Alguns agentes de acoplamentos estão sendo usados em trabalhos como, agente silano, polietersulfona, entre outros.

O método modificação ácida com ácido forte é outro método úmido para a modificação de FC que oxida a superfície e/ou introduz perfurações, para melhorar a interpenetração fibra/matriz pode ser modificadas por superfície. Em alguns trabalhos foram utilizados, ácido nítrico (HNO_3), anidrido maleico e hidróxido de sódio (NaOH)⁽⁵⁷⁾⁽⁵⁸⁾. Segundo autores, a presença de grupos carboxílicos é aumentada depois do ataque químico o que leva a uma maior reatividade na superfície da fibra devido ao tratamento e aumenta sua resistência interfacial⁽⁵⁰⁾.

No método de modificação eletroquímica, a modificação da superfície eletroquímica ocorre devido transferência de elétron para alterar o estado de oxidação. Utilizada com frequência para funcionalizar a superfície, melhorar a energia superficial, rugosidade da FC e melhorar significativamente sua adesão com o polímero da matriz. Para se obter melhores propriedades interfaciais, o tipo de eletrólito, concentração, tempo e condições são parâmetros são importantes⁽⁵⁰⁾. Hidróxido de sódio, hidróxido de amônio, carbonato de amônio, ácido sulfúrico e ácido nítrico são eletrólitos comumente usados.

Os métodos de modificação da superfície a "seco" alteram a camada superficial das fibras físico-quimicamente, introduzindo grupos excitados, grupos funcionais, como hi-

droxila, éter, carbonila para adequar a força de adesão da fibra/matriz, sem afetar as propriedades mecânicas em massa. As rotas de plasma para as fibras de carbono controlam o caráter ácido em sua superfície para a adesão otimizada entre fibra/matriz via funcionalização dos locais de planos basais, aumentando simultaneamente a reatividade da superfície⁽⁵⁰⁾.

A técnica de modificação por irradiação de alta energia afeta a rede cristalina. Os métodos de irradiação resultam na mudança da rugosidade pelo deslocamento de átomos e criando locais ativos para ligação com grupos funcionais da matriz⁽⁵⁰⁾.

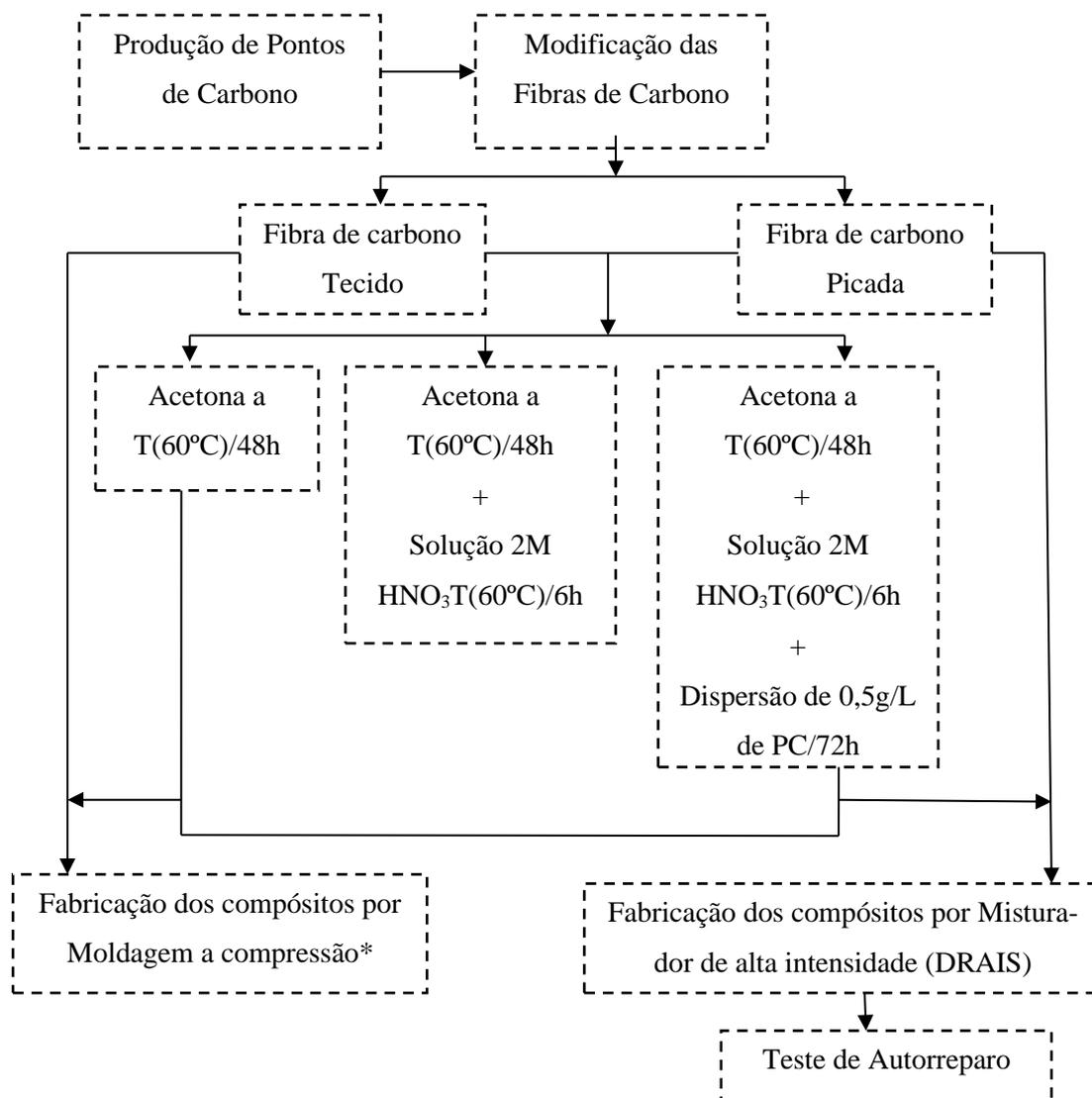
No método de modificações térmicas, a técnica consiste na retirada de carbono pirolisado da superfície da fibra que atua como pontos de concentradores de tensão e cria enfraquecimento durante o carregamento de tração. Este material amorfo é retirado da FC por tratamentos criogênicos⁽⁵⁰⁾.

Os métodos de modificação de superfície em "multiescalas" consistem na incorporação de materiais nanoparticulados nas FC por vários métodos. Diferentes técnicas para a deposição de nanopartículas, como por imersão, deposição química de vapor(CVD), deposição eletroforética (EPD), revestimentos por enxerto químico/eletroquímico entre outras⁽⁵⁰⁾ são usadas.

CAPÍTULO 4

4. METODOLOGIA

O fluxograma Figura 4.1 apresenta as etapas gerais do procedimento experimental do trabalho desenvolvido.



*Devido à uma baixa adesão interfacial fibra-matriz, as caracterizações desses compósitos não foram realizadas.

Figura 4.1– Fluxograma simplificado do procedimento experimental.

4.1 Materiais

O PMMA poli(metacrilato de metila), Plexiglas® V825 fornecido pela empresa ARKEMA do Brasil, foi adquirido em forma granulada, densidade 1,19 g/cm³ e índice de fluidez (4,3g/10min). Esse polímero foi usado como matriz do compósito desenvolvido. A fibra de carbono foi adquirida da empresa Fibertex® fabricada pela Toho® e tramada pela Fibertex® em um tecido bidirecional, sarja 2x2, de trama simples com 200 g/m² e espessura de 0,40 mm (Figura 4.2). Para a produção dos pontos de carbono foram utilizados ureia e ácido cítrico adquiridos da empresa Sigma Aldrich® e membranas de tamanho de poros de 0,22µm e 0,025µm para filtração da empresa Merck.

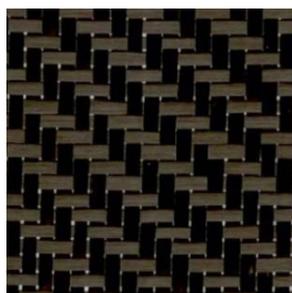


Figura 4.2 – Tecido de fibras de carbono bidirecionais.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação dos pontos de carbono

A preparação de pontos de carbono foi realizada por pirólise via micro-ondas conduzido segundo a metodologia descrita por QU et.al⁽⁸⁾ com algumas adaptações.

Primeiramente, 3,0g de ácido cítrico e 2,0g de ureia foram dissolvidos em 10mL de água deionizada e uma solução transparente foi formada. Em seguida, foi aquecida em um forno de micro-ondas (800 W) por 4 min. A cor da solução mudou para marrom e finalmente um sólido aglomerado foi formado. Os PC foram transferidos para uma estufa à vácuo e aquecidos a 65°C para remover quaisquer moléculas residuais de baixa massa molar. O rendimento da síntese foi de 36%. O material obtido foi dissolvido em 250mL de água deionizada e centrifugado. O sobrenadante foi coletado e filtrado em

filtros membranas de (0,22 μ m) e (0,025 μ m) para que fossem selecionados o material com tamanho de ate 250nm. A solução dos pontos de carbono foi levada ao freezer a -80°C e então submetida a um processo de secagem por liofilização utilizando o equipamento Liofilizador Liobras K105 durante 96horas. Foi obtido no final do processo o material no estado sólido mostrado na Figura 4.3.



Figura 4.3 – Imagem dos pontos de carbono.

4.2.2 Preparação da fibra de carbono

Neste trabalho, foram utilizados dois métodos de processamento dos materiais compósitos. (1) A fibra de carbono que foi adquirida da Fibertex® em formato de tecido foi utilizada no processamento via moldagem à compressão. (2) Para o processamento de mistura, foi utilizado misturador de alta intensidade (DRAIS). Nesse caso, o mesmo tecido de FC adquirido foi desmontando e cortado manualmente com tesoura comum.

A preparação da fibra de carbono tecido (FCT) e fibra de carbono picada (FCP) foi realizada com acetona a temperatura de 60°C durante 48h e depois a secagem durante a noite a 65°C para remover o recobrimento comercial antes de usá-la. Esse procedimento foi adaptado da literatura⁽³⁷⁾⁽⁵⁹⁾⁽⁶⁰⁾⁽⁶¹⁾. Para o processo de oxidação da fibra, foram preparadas soluções 2M de ácido nítrico concentrado, HNO₃ a 70%. Para as FCT conforme adquirido, foram recortadas amostras nas dimensões de 90mm x 120mm, observando-se selecionar uma área livre de defeitos, sem desprendimento dos feixes de fibra ou aberturas. Os tecidos foram mergulhados em 200mL da solução ácida 2M até recobrir o tecido, deixando a 60°C durante 6h. Para as FCP, 8g de fibras picadas foram mergulhadas em 600mL de solução ácida 2M ate recobrir todas as fibras, deixando-se o mesmo tempo do procedimento anterior da FCT. Depois deste tempo, os sistemas fica-

ram à temperatura ambiente e a mistura das CF e solução ácida foram filtradas e lavadas com água deionizada e secas durante a noite a 65°C. Esse procedimento foi adaptado do artigo⁽⁶¹⁾.

4.2.3 Preparação da dispersão de pontos de carbono

Para a deposição dos PC nas fibras de carbono FCT e FCP, foi preparada uma dispersão aquosa de concentração de 0,5g/L de pontos de carbono. Para determinar a quantidade de PC depositadas nas fibras de carbono, realizou-se uma curva de calibração por espectroscopia de absorção no UV/Vis.

4.2.4 Modificação das fibras de carbono com os pontos de carbono

Após a preparação das fibras de carbono modificadas por tratamento ácido, essas foram introduzidas na dispersão aquosa de 0,5g/L de pontos de carbono e permaneceram nesta dispersão por 72horas. Foram monitoradas as quatro primeiras horas de deposição dos pontos de carbono nas fibras modificadas por uma curva de calibração por espectroscopia de absorção no UV/Vis e após 72horas. Após esses procedimentos, as fibras de carbono FCT e FCP foram secas à 65°C na estufa, e usadas na fabricação dos compósitos.

4.2.5 Tratamento dos tecidos de FC com poli(metacrilato de metila)

Os vários tratamentos realizados nas fibras de carbono estão designados na Tabela IV.1. Antes do processamento dos compósitos por moldagem por compressão, foram dissolvidos 6g de grânulos de poli(metacrilato de metila) em 100mL de acetona à 55°C. Depois disso, essa solução foi pulverizada nos tecidos de FC dos dois lados e deixada na estufa para secar a 65°C por 24 horas como mostrado na Figura 4.4. Este procedimento foi realizado para favorecer uma maior adesão entre a fibra e a matriz polimérica no momento da prensagem à quente.

Tabela IV.1: Designação e formulação para os compósitos por moldagem à compressão.

Compósitos PMMA com Fibra de carbono	Tratamento da fibra de carbono
FC-PURA	Não tem tratamento, utilizada como recebido da empresa.
FC- ACETONA	Tratada com acetona a temperatura de 60°C durante 48h.
FC- ACIDO	Tratada com acetona a temperatura de 60°C durante 48h e depois em solução ácida 2M a 60°C durante 6h.
FC-CARDOTS	Tratada com acetona a temperatura de 60°C durante 48h. Depois em solução ácida 2M a 60°C durante 6h e mergulhada em uma dispersão de 0,5g/L de pontos de carbono por 72hs.



Figura 4.4 – Imagem do tecido de fibra de carbono pulverizado com PMMA.

4.2.6 Fabricação do Compósito pelo método de compressão à quente

Amostras de tecido de fibras de carbono na dimensão 90mm x 120mm foram recortadas com uma borda maior que o molde de alumínio utilizado no processamento para excluir as bordas que se soltam durante os procedimentos de ataque ácido e de deposição de pontos de carbono. O molde de alumínio usado tem dimensão de 80mmx 110mm.

Foram usadas amostras dos tecidos FC-PURA, FC-ACETONA, FC-ACIDO e FC-CARDOTS conforme o tratamento da FCT.

Lâminas de poli(metacrilato de metila) foram preparadas utilizando-se $(15,0 \pm 0,8)$ g de material granulado que ficou na estufa por 48 horas a 65°C para retirar a umidade absorvida pelo material polimérico. Esse material foi colocado no molde frio de alumínio de $80\text{mm} \times 110\text{mm}$ e espessura de $(2,0 \pm 0,2)\text{mm}$, entre duas folhas de Kapton para facilitar a desmoldagem. A prensa utilizada para a moldagem foi a CARVER Modelo 4386 e suas placas foram pré-aquecidas à temperatura de $(170 \pm 4)^{\circ}\text{C}$. Durante a moldagem por compressão do filme de PMMA, inicialmente foi aplicada uma força muito baixa, próxima a zero, durante 4 minutos para manter o contato entre as placas e o molde. Em seguida, a pressão foi aumentada para 2ton e depois aumentada em 1ton a cada 30s até o valor de 6ton. Essa força final foi mantida por 1 minuto. O tempo total do processo de prensagem foi de 3 minutos. O molde foi retirado da prensa e resfriado livremente por 5 minutos em temperatura ambiente $(25 \pm 5)^{\circ}\text{C}$.

Os compósitos termoplásticos obtidos via moldagem por compressão à quente foram processados a partir do empilhamento intercalado de camadas de polímero e tecido de FC de reforço. Os filmes de PMMA produzidos foram intercalados com as fibras de carbono modificadas e o conjunto foi levado para uma prensa e prensado à quente, para moldar o compósito. Foi utilizado o mesmo molde em alumínio de tamanho $80\text{mm} \times 110\text{mm}$ e espessura de $(2,0 \pm 0,2)\text{mm}$ para a montagem do compósito. Foram montados compósitos das amostras dos tecidos FC-PURA, FC-ACETONA, FC-ACIDO e FC-CARDOTS, conforme o tratamento da FCT e uma amostra contendo somente filmes de PMMA.

As lâminas de poli(metacrilato de metila) preparadas foram intercaladas com o tecido de fibra de carbono, entre duas folhas de Kapton. Utilizou-se a mesma prensa onde foram produzidos os filmes do polímero. Suas placas foram pré-aquecidas à temperatura de $(180 \pm 4)^{\circ}\text{C}$. Durante a moldagem por compressão do compósito inicialmente foi aplicada uma força muito baixa, próxima a zero, durante 6 minutos para manter o contato entre as placas e o molde. Em seguida, a pressão foi aumentada para 1ton e depois au-

mentada em 1ton a cada 30s até o valor de 7ton e mantida por 2 minutos. O molde foi retirado da prensa e resfriado livremente por 7 minutos em temperatura ambiente (25 ± 5)°C.

4.2.7 Fabricação do compósito utilizando misturador de alta intensidade

Primeiramente, os grânulos de poli(metacrilato de metila) foram mantidos na estufa a 65°C durante 48horas antes do processamento. As fibras de carbono picadas e tratadas também foram mantidas por 24horas a temperatura de 65°C para retirada de qualquer umidade das fibras. O equipamento utilizado no processamento foi o misturador de alta intensidade (DRAIS), mostrado na Figura 4.5 que é um equipamento de alta rotação (sistema de batelada).



Figura 4.5 – Imagem misturador de alta intensidade (DRAIS).

A fonte de aquecimento é gerada pelo atrito entre as palhetas do equipamento e o material a ser misturado. A mistura do material ocorre dentro de um reservatório do misturador. O material foi colocado neste compartimento de aproximadamente 250mm x 150mm e 70mm de profundidade. O equipamento possui duas velocidades, sendo o tempo de processamento muito curto. A primeira velocidade do equipamento é acionada apenas para tirar o motor e o eixo do ponto de inércia. Depois é acionada a segunda ve-

locidade, onde a mistura do material ocorre, então é determinado um tempo em segundos para que ocorra a mistura. Este valor foi testado para o PMMA até o escoamento do material, sendo encontrado um valor de 15 segundos que foi, então, usado nos processos de mistura. Após esse tempo, o equipamento foi desligado e esperou-se alguns minutos para o material resfriar para que pudesse ser retirado do reservatório.

Foram processadas 8 amostras de materiais: PMMA processado; amostras contendo fibra de carbono com diferentes tratamentos; e 2 amostras que contendo fibras de carbono e ainda pontos de carbono que foram incorporados durante o processamento. As amostras dos compósitos estão designados na Tabela IV.2 por tratamento da FC.

Tabela IV.2: Designação e formulação para os compósitos preparados utilizando-se misturador de alta intensidade.

Compósitos PMMA com fibra de carbono picada - Misturador alta intensidade	Material processado
PMMAPROC	80g de grânulos de PMMA processados
PROC-PURA	80g de grânulos de PMMA + 8g de FC picada sem tratamento, utilizada como recebido da empresa.
PROC-ACETONA	80g de grânulos de PMMA + 8g de FC picada tratada com acetona a temperatura de 60°C durante 48h.
PROC-ACIDO	80g de grânulos de PMMA + 8g de FC picada tratada com acetona a temperatura de 60°C durante 48h e depois em solução ácida 2M a 60°C durante 6h.
PROC-CARDOTS	80g de grânulos de PMMA + 8g de FC picada tratada com acetona a temperatura de 60°C durante 48h, depois em solução ácida 2M a 60°C durante 6h e mergulhada em uma solução de 0,5g/L de pontos de

	carbono por 72h.
PROC-CARDOTS1	80g de grânulos de PMMA + 8g de FC picada tratada com acetona a temperatura de 60°C durante 48h, depois em solução ácida 2M a 60°C durante 6h e mergulhada em uma solução de 0,5g/L de pontos de carbono por 72h. Mais 0,06g de pontos de carbono foram adicionadas ao sistema.
PROC-CARDOTS2	80g de grânulos de PMMA + 8g de FC picada tratada com acetona a temperatura de 60°C durante 48h, depois em solução ácida 2M a 60°C durante 6h e mergulhada em uma solução de 0,5g/L de pontos de carbono por 72h. Mais 0,22g de pontos de carbono foram adicionadas ao sistema.

Para se produzir os corpos de prova de tração e flexão, o material foi moído e para isso utilizou-se o moinho de facas da marca KIE. Após esta etapa, o material foi levado à estufa a temperatura de 65°C durante 24horas. Este material foi prensado à quente para fazer as placas para o corte dos corpos de prova para o teste de flexão e tração. O material em grânulos foi colocado entre duas folhas de Kapton. Utilizou-se a mesma prensa como descrito anteriormente, com placas pré-aquecidas à temperatura de $(180\pm 4)^{\circ}\text{C}$. Durante a moldagem por compressão do compósito, inicialmente foi aplicada uma força muito baixa, próxima a zero durante 4 minutos para manter o contato entre as placas e o molde. Em seguida a pressão foi aumentada para 3ton e depois aumentada em 1ton a cada 30s até o valor de 7ton e mantida por 1 minuto. O molde foi retirado da prensa e resfriado livremente por 5 minutos em temperatura ambiente $(25\pm 5)^{\circ}\text{C}$. Após este processo as placas dos compósitos foram contadas no formato e dimensões apropriados (norma ASTM 638 e 790) para ensaios de tração e flexão por corte a laser.

4.3 Caracterizações dos materiais

Para caracterizar pontos de carbono, os métodos que foram utilizados foram absorção na região do UV-vis, espectrofotometria de fluorescência (EF), análise elementar (CHN), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Para caracterizar as fibras de carbono, foram usados absorção na região do UV-vis, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de Força Atômica (AFM), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Para caracterizar os compósitos, foram realizadas análise termogravimétrica (TG/DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise dinâmico mecânica (DMA), ensaios de flexão e tração.

4.3.1 Espectroscopia de Absorção no UV/Vis

Para as amostras de PC e para realizar a curva de calibração para monitorar a deposição dos PC nas FC picadas, utilizou-se água DI como dispersante para a diluição das amostras. Os espectros foram obtidos no equipamento espectrofotômetro UV-2600 SHIMADZU. As medidas foram realizadas na temperatura ambiente na região de 200 a 700nm, em células de quartzo de 1cm de caminho óptico. Foram utilizadas várias concentrações 0,5g/L, 0,25g/L; 0,125g/L; 0,1g/L; 0,075g/L; 0,025g/L e 0,2mg/mL para a geração da curva de calibração.

4.3.2 Espectroscopia de Fotoluminescência (EF)

Para as amostras de PC, foi usada água para dispersar as nanopartículas com concentração de 0,2mg/mL. Os espectros foram obtidos no equipamento Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer. A dispersão foi inserida em cubetas de quartzo, com 1cm de caminho óptico. As medidas de emissão foram realizadas na região entre 350nm e 750nm, com variação do comprimento de excitação entre 340nm a 500nm, variando-se de 20nm.

4.3.3 Análise elementar (CHN)

A determinação da análise elementar (CHN) dos PC foi obtida no equipamento modelo CHN Perkin-Elmer 2400 para a determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos PC.

4.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram coletados no equipamento Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier da marca NICOLET, modelo 6700. As medidas para os PC foram efetuadas utilizando-se a técnica de refletância difusa e utilizando o KBr. Cada espectro resultou de 32 varreduras com resolução de 4cm^{-1} .

Para as fibras de carbono foram coletados espectros por meio da técnica ATR (Reflexão Total Atenuada) com 256 varreduras e resolução de 4cm^{-1} . Para os compósitos, os espectros foram coletados via ATR com 128 varreduras e resolução de 4cm^{-1} .

4.3.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman dos PC foi realizada no espectrômetro Jobin Yvon/Horiba LABRAM-HR 800 equipado com laser He-Ne (632.8nm). O sinal Raman foi coletado por um microscópio Olympus BX-41. O foco foi otimizado com uma objetiva de aumento de 50 vezes. A potência do laser utilizado foi de 2mW e comprimento de onda de excitação foi de 633nm (vermelho). A região da análise foi entre 1800cm^{-1} e 1000cm^{-1} .

4.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de MET dos PC foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG, em um microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwinFEI - 200kV. A amostra foi preparada através da deposição das nanopartículas previamente dispersas em água a uma concentração de 0,1g/L, em grades de transmissão contendo filme de carbono contínuo.

4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A modificação da superfície das fibras de carbono foi avaliada pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JSM 6360LV, marca JEOL. As amostras foram recobertas com fina camada de ouro. As imagens dos compósitos fraturados foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG, usando um microscópio eletrônico de varredura FIB Quanta FEG 3D FEI. As amostras dos compósitos foram fraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com fina camada de carbono.

4.3.8 Microscopia de força atômica (AFM)

As imagens de AFM foram realizadas com um equipamento microscópio de força atômica ASYLUM RESEARCH Cypher ES no Centro de Microscopia da UFMG. Foram obtidas à temperatura ambiente no modo oscilatório (Tapping ou contato intermitente), a sonda usada foi AC160TS da Olympus com uma velocidade de varredura de 1Hz.

4.3.9 Termogravimetria (TGA)

As curvas termogravimétricas para os compósitos processados pelo misturador de alta intensidade foram obtidas via analisador termogravimétrico da marca SEIKO, modelo EXSTAR 7200. Os ensaios foram realizados em amostras com cerca de 10mg, em cadinho de platina com atmosfera inerte de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min e vazão de N₂ de 70ml/min. A temperatura inicial foi de 30°C e temperatura final de 800°C.

4.3.10 Análise dinâmico mecânica (DMA)

Para a análise de DMA foi utilizado o equipamento da marca SEIKO, modelo EXSTAR DMS 6100, em modo de tração. Os parâmetros dos ensaios foram: amplitude da força dinâmica de tração de 10mN, a uma taxa de aquecimento de 2°C/min com variação de temperatura de 25°C a 150°C, variação de frequência de 0,1Hz, 1Hz e 10Hz. As amostras foram provenientes dos compósitos processados pelo misturador de alta intensidade. Os corpos de prova utilizados para carregamento em tração apresentaram as seguintes dimensões aproximadas: 20x5x1mm

4.3.11 Ensaio de Flexão

Os ensaios de flexão foram realizados em uma máquina universal de ensaios marca EMIC, modelo DL 3000, utilizando-se uma célula de carga 4500N. As propriedades de flexão dos materiais foram obtidas conforme descrito na norma ASTM D790-03: *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, utilizando-se o procedimento A, e um sistema com carregamento de três pontos no qual o corpo de prova fica apoiado sobre dois apoios fixos e é submetido a um carregamento central. A distância L entre os apoios é determinada pela espessura do material. Foram testados cinco corpos de prova com dimensões de 90mm x 10mm e espessura variável entre 1mm e 2mm para cada tipo de amostra. Os valores de Tensão [MPa] e Deformação [mm/mm] foram calculados conforme equação 1 e equação 2 respectivamente:

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{6Dd}{L^2} \quad (2)$$

onde,

σ = tensão no ponto central entre os apoios [MPa];

P= força [N];

L= distância entre os apoios [mm];

b= largura do corpo de prova [mm];

d= espessura do corpo de prova [mm];

ε = deformação na superfície oposta ao carregamento [mm/mm], e,

D= deflexão [mm].

A equação para o cálculo do valor do módulo de elasticidade é dado pela equação 3.

$$E_B = \frac{mL^3}{4bd^3} \quad (3)$$

onde,

E_B = módulo de elasticidade de flexão[MPa];

m = inclinação da reta (parte elástica);

L = distância entre os apoios [mm];

b = largura do corpo de prova [mm];

d = espessura do corpo de prova [mm];

Para os ensaios de flexão dos compósitos por moldagem a compressão utilizou-se uma célula de carga 4500N a distância entre os apoios foram de 64mm com taxa de deformação de 2,0(mm/min), espessura do corpo de prova variável de 2mm na Figura 4.6 mostra a imagem dos corpos de prova.



Figura 4.6 – Imagem dos corpos de prova de flexão dos compósitos por moldagem por compressão.

Para os ensaios de flexão dos compósitos por misturador de alta intensidade utilizou-se uma célula de carga 4500N a distância entre os apoios foram de 30mm com taxa de deformação 2,0(mm/min) e espessura dos corpos de prova variável de 1mm na Figura 4.7 mostra o imagem dos corpos de prova.



Figura 4.7 – Imagem dos corpos de prova de flexão dos compósitos por misturador de alta intensidade (DRAIS).

Para verificar se as variações dos valores obtidos foram estatisticamente significativas ou não, realizou-se a análise de variância ANOVA com nível de significância $\alpha = 0,05$.

4.3.12 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios marca EMIC, modelo DL 3000, utilizando-se uma célula de carga 450N. As propriedades de tração dos materiais foram obtidas conforme descrito na norma ASTM D638-10: *standard test method for tensile properties of plastics*. O tipo de corpo de prova utilizado foi o tipo V de acordo com a norma, comprimento de 63,50mm, largura de 3,18mm e espessura de 1,30mm foram utilizados 6 corpos de prova para o teste (Figura 4.8). Foi aplicada uma velocidade de deformação constante de 1mm/min, em temperatura ambiente. Os testes foram realizados sem extensômetro. Os valores obtidos pelo gráfico de tensão por deformação e, posteriormente, os valores de resistência máxima à tração e o módulo de elasticidade de tração foram calculados pelas formulas obtidas pela norma. Para verificar se as variações dos valores obtidos foram estatisticamente significativas ou não, realizou-se a análise de variância ANOVA com nível de significância $\alpha = 0,05$.



Figura 4.8 – Imagem dos corpos de prova de tração dos compósitos obtidos por processamento utilizando misturador de alta intensidade.

4.3.13 Teste de Autorreparo

O teste de autorreparo do material compósito foi realizado através de um ensaio de flexão inicial para provocar um dano aos corpos de prova, como a geração de trincas e descolamento interfacial fibra/matriz dos compósitos. Os ensaios de flexão foram realizados em uma máquina universal de ensaios marca EMIC, modelo DL 3000, utilizando-se uma célula de carga 4500N. Utilizando-se três corpos de prova com dimensões de 90mm x 10mm e espessura variável próxima de 1mm para as amostras.

Este método foi desenvolvido seguindo o ensaio de flexão. Nesse procedimento, corpos de prova foram ensaiados por flexão seguindo até o rompimento do corpo de prova. A partir destes dados iniciais, observou-se a força total para romper o corpo de prova. Para provocar um dano inicial, foi estipulada uma força de 50% da força total para se romper o corpo de prova. Assim, o procedimento de danificação inicial das amostras envolveu a realização de um ensaio de flexão que foi interrompido no momento que carga aplicada atingiu o valor estipulado (50% do valor necessário ao rompimento da amostra). A carga estipulada foi, então, mantida por 4min pressionando o corpo de prova. A imagem da Figura 4.9 mostra o corpo de prova antes do dano e após o dano. Nota-se que no corpo de prova após o dano ocorre uma envergadura sugerindo o dano no material.



Figura 4.9 – Imagem dos corpos de prova para flexão. (a) corpo de prova antes de provocar o dano. (b) corpo de prova após o dano.

O primeiro teste de autorreparo foi realizado imediatamente após este procedimento. Nesse caso, com a amostra danificada foi realizado um novo ensaio de flexão por completo (até a fratura).

Para outro conjunto de amostras, corpos de prova danificados foram imersos em uma dispersão aquosa de pontos de carbono com concentração de 0,25g/L por 1 hora e depois secos em estufa por 10min na temperatura de 40°C. Após este período, foram realizados os ensaio de flexão por completo (até a fratura).

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações dos pontos de carbono

5.1.1 Análise elementar (CHN)

Os pontos de carbono foram analisados pela técnica de análise elementar (CHN) que fornece porcentagem dos elementos carbono, nitrogênio e hidrogênio. Os valores experimentais são dados por uma média de três medições realizadas pelo equipamento (Tabela V.1). A porcentagem de oxigênio é obtida pelo restante das porcentagens dadas aos outros elementos pela análise.

Tabela V.1: Dados Análise Elementar dos Pontos de Carbono

Amostra	Carbono(%)	Hidrogênio(%)	Nitrogênio(%)	Oxigênio(%)
Ponto de Carbono	45,55	3,96	16,56	33,93

A análise elementar revelou a composição dos PC e o Oxigênio 33,93% (calculado) em peso. Qu e colaboradores sintetizaram os PC em proporções diferentes e o resultado encontrado foi de 41,54% de carbono, 4,41% de hidrogênio, 20,79% de nitrogênio e oxigênio 33,12% (calculado)⁽⁸⁾.

5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

No espectro dos PC mostrado na Figura 5.1, os grupos funcionais de superfície dos pontos de carbono são detectados. A banda de absorção larga referente ao número de onda entre 3100 a 3500cm⁻¹ é característico de absorção do estiramento O-H e N-H. Esses grupos funcionais são responsáveis pela hidrofília e estabilidade dos pontos C em sistema aquoso. Outra banda que pode ser observada no espectro é banda de absorção de

estiramento a $1600-1770\text{cm}^{-1}$ que pode ser atribuída a $\text{C}=\text{O}$ ⁽⁸⁾. A banda de referência em 1402cm^{-1} é relativa à deformação C-N. Zhu Cheng e colaboradores⁽²⁾ e Chu Caixia e colaboradores⁽⁶²⁾ encontraram as mesmas bandas de absorção para os PC sintetizados em seus trabalhos.

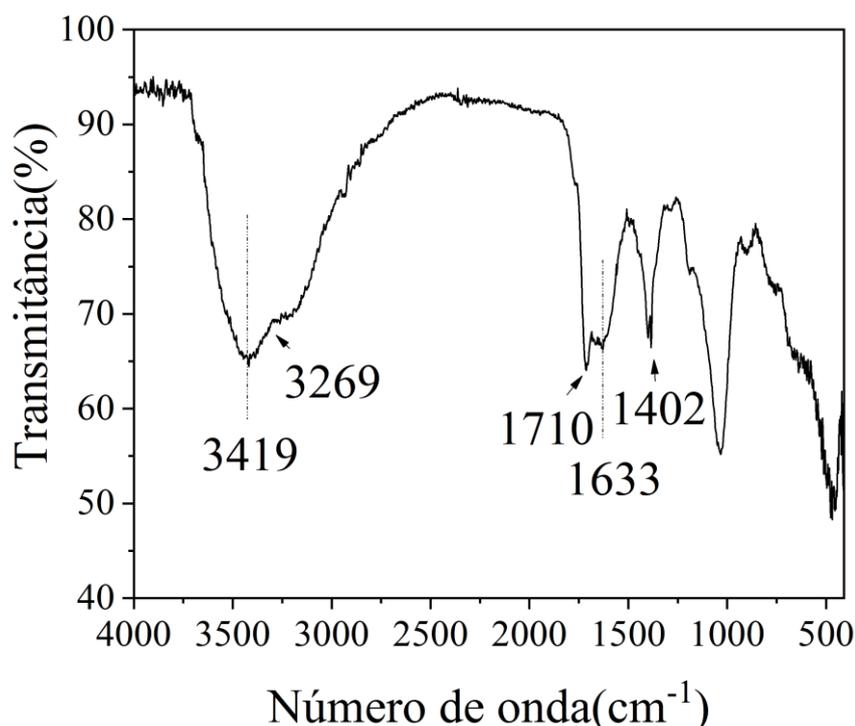


Figura 5.1 - Espectro de infravermelho dos pontos de carbono.

5.1.3 Espectroscopia de Absorção no UV/Vis

Para investigar as propriedades óticas dos PC, medidas de absorção de UV-vis foram utilizadas para avaliar a faixa de absorção dos materiais e, assim, observar as transições eletrônicas que ocorrem nesta faixa do espectro eletromagnético.

A Figura 5.2 mostra absorção na região do UV-vis para os pontos de carbonos em meio aquoso. O espectro de absorção dos pontos de carbono tem absorção na faixa de 300 a 500nm e uma intensidade máxima em 345nm. Os PC são eficazes na coleta de fótons na região de comprimento de onda curto 280-360nm por causa da transição de $\pi - \pi^*$ das ligações $\text{C} = \text{C}$ ⁽²²⁾, enquanto a faixa de absorção de 350-550nm é atribuída aos grupos funcionais de superfície⁽¹⁷⁾.

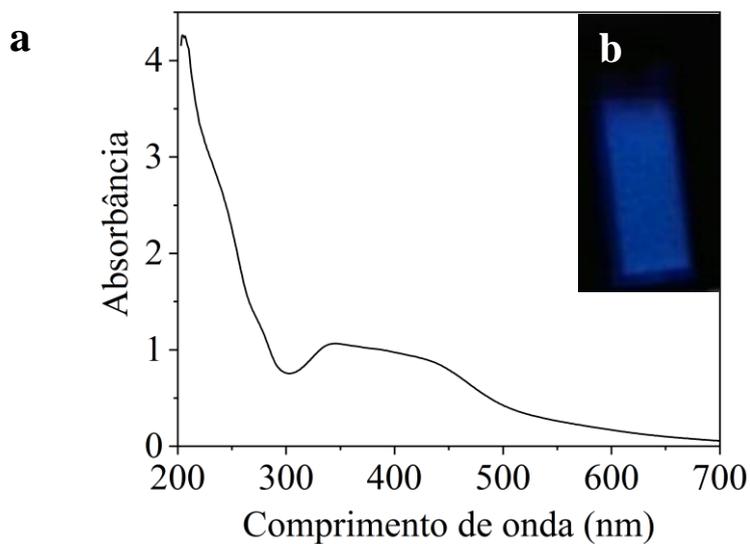


Figura 5.2 - (a) Espectro de UV-vis dos pontos de carbono. (b) Imagem dos PC com excitação de luz ultravioleta 360nm.

5.1.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (EF)

A Figura 5.3 apresenta os espectros de fotoluminescência dos PC, para se obter informações sobre os processos de emissão das nanopartículas de carbono.

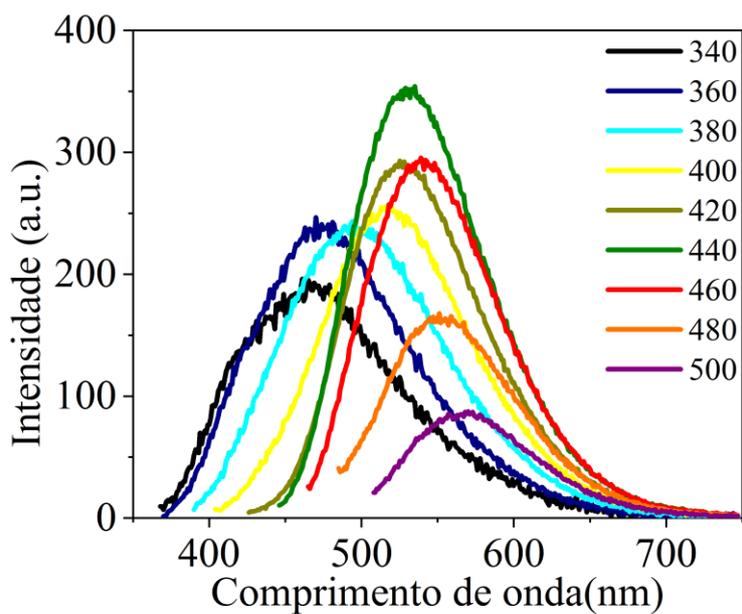


Figura 5.3 - Espectro de Fotoluminescência dos pontos de carbono.

A dispersão aquosa diluída dos PC exibe propriedades de fotoluminescência com picos de emissão variando de 465nm (azul) a 570nm (amarelo) na excitação de 340nm a 500nm. A banda mais forte de emissão de fluorescência é localizada a 530nm, a partir de uma excitação a 440nm, a qual é característica da emissão na cor verde e cuja fluorescência é atribuída aos PC. A faixa de emissão na cor azul representa uma faixa entre 420 a 491,2nm e emissão na cor verde na faixa entre 491,2 a 575nm.

A intensidade da fluorescência dos PC preparados, como pode ser observado no espectro da Figura 5.3, aumentou entre 340 a 440nm e depois diminuiu entre 460-500nm com o aumento do comprimento de onda da radiação de excitação. As propriedades de fotoluminescência são devidas a diferentes composições das nanopartículas e suas estruturas, bem como os tamanhos diferentes das partículas⁽⁸⁾.

5.1.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é extremamente sensível à presença de materiais de carbono. As características espectrais como a posição, largura, forma e amplitude podem fornecer informações adicionais sobre dopantes, modificação física e química dos PC⁽⁶³⁾.

Os espectros Raman dos PC, Figura 5.4, mostram dois picos largos em torno de 1344cm^{-1} e 1565cm^{-1} , que são atribuídos à banda D (sp^3 -hibridizada) e a banda G (sp^2 -hibridizada), respectivamente.

Segundo Qu e colaboradores⁽⁸⁾, a banda D está associada a vibrações de átomos de carbono com ligações pendentes no plano de terminação de grafite desordenado ou carbono vítreo. A banda G corresponde ao modo E_{2g} de grafite e é relacionada à vibração de átomos de carbono hibridizados sp^2 em uma rede hexagonal bidimensional⁽⁸⁾ a rede é desordenada apresentando muitos defeitos na estrutura dos PC e apresenta grande quantidade de carbono amorfo.

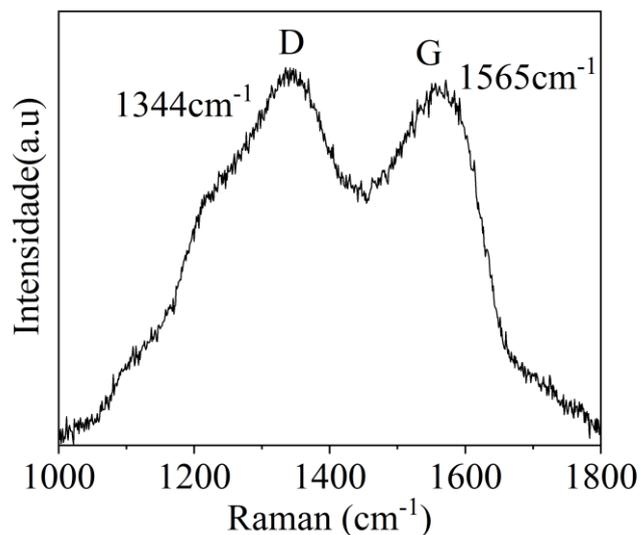


Figura 5.4 - Espectro Raman dos pontos de carbono.

5.1.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia dos PC foi caracterizada por MET a fim de identificar o tamanho das partículas. As partículas foram dispersas em água em uma concentração de 0,1g/L. As imagens obtidas na Figura 5.5 de MET exibem uma amostra com dispersão de tamanho homogênea e formato quase esférico. São observadas também estruturas nanométricas não aglomeradas. Na imagem Figura 5.5(b) pode-se identificar um ponto de carbono com diâmetro de 9,89nm e formato esférico.

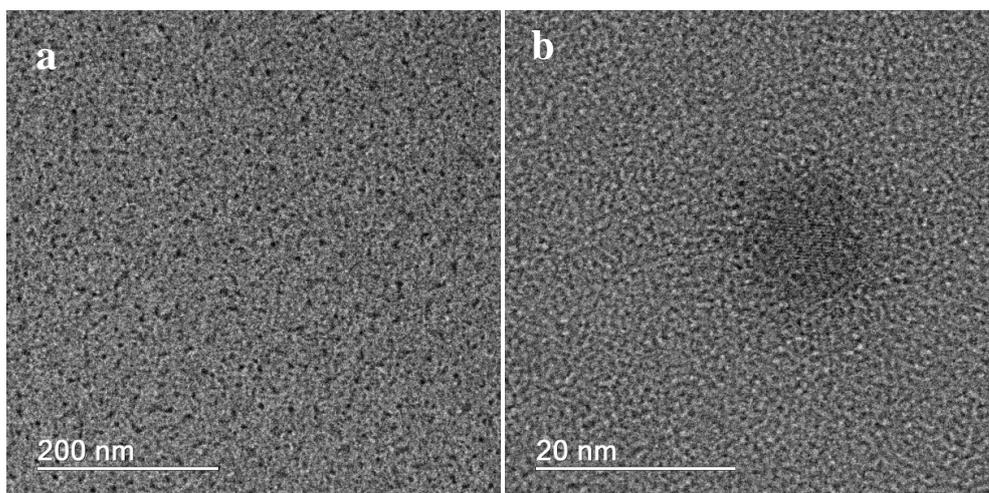


Figura 5.5 - Imagens de MET dos pontos de carbono (a) vários pontos de carbono (b) uma partícula de pontos de carbono.

5.2 Caracterizações das Fibras de carbono

5.2.1 Espectroscopia de Absorção no UV/Vis

Para determinar a quantidade de pontos de carbono que foi depositada nas fibras de carbono durante o tratamento por imersão, foi preparada uma curva analítica (ou de calibração) dos PC em água. De posse dessa curva analítica foi possível determinar a concentração final de PC na dispersão usada para imersão das FC, para assim determinar-se a quantidade que foi depositada nas fibras. As absorções de diferentes concentrações dos PC em água (0,5g/L; 0,25g/L; 0,125g/L; 0,1g/L; 0,075g/L; 0,05g/L e 0,025g/L) foram registradas pela espectroscopia UV-Vis e usadas para a confecção da curva analítica. Os experimentos foram realizados em triplicata e obteve-se a equação ($y=9,818x+0,584$) com coeficientes de correlação ($R^2=0,995$). As fibras de carbono picadas e tratadas até o tratamento ácido (8g) foram imersa em uma dispersão aquosa de 0,5g/L de PC. Os experimentos foram feitos em triplicata. Inicialmente mediu-se a concentração inicial das soluções antes dos experimentos a fim de comprovar que realmente apresentavam a concentração de 0,5g/L mostrada no gráfico da Figura 5.6. Na mesma Figura 5.6, é apresentado o espectro correspondente à dispersão aquosa de PC após 72h de imersão das FC picadas.

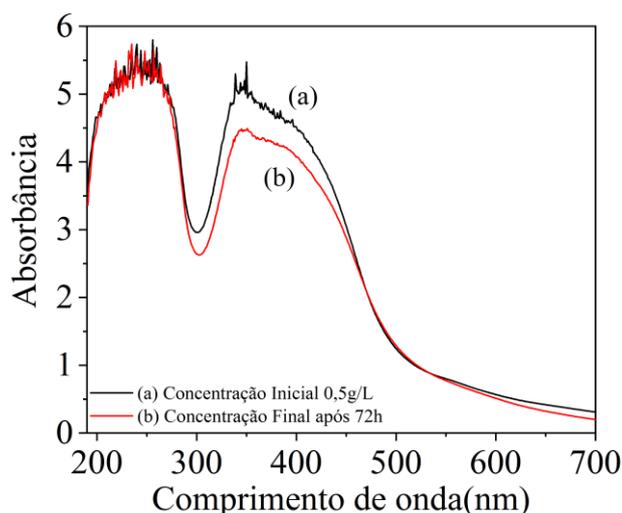


Figura 5.6 - Espectro de UV-vis da concentração inicial(a) e concentração final(b) de uma amostra das soluções mergulhadas das fibras de carbono.

Os valores experimentais são dados por três medições realizadas para cada amostra Tabela V.2.

Tabela V.2: Dados imersão das FC na dispersão de PC

Tempo (h)/ nº da medida	Amostra em imersão (g/L)		
	1	2	3
72/1º	0,4047	0,4122	0,4058
72/2º	0,3980	0,3973	0,4088
72/3º	0,3999	0,4040	0,4112

As concentrações finais obtidas foram medidas três vezes para retirar a média dos valores. O valor final das concentrações foram respectivamente 0,4008g/L; 0,4045g/L; 0,4086g/L. A média destes valores é 0,4046g/L e o valor absorvido por 8g de FC é de 0,0954g que corresponde à aproximadamente 1,2% de PC em FC numa base mássica.

5.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho das fibras de carbono modificadas superficialmente pelos vários tratamentos descritos anteriormente (mostrados na Figura 5.7) foram coletados para estudar a presença de grupos funcionais nas fibras antes e depois dos tratamentos. As alterações superficiais das fibras de carbono podem ser acompanhadas através do pico por volta de 1721cm^{-1} , relacionado com estiramento de carbonila em grupo funcional carboxílico (-COOH). Pode-se observar que, em especial, o tratamento ácido assim como o tratamento de deposição de pontos de carbono intensificaram esse pico, sugerindo a incorporação mais acentuada desses grupos polares nas superfícies das FC.

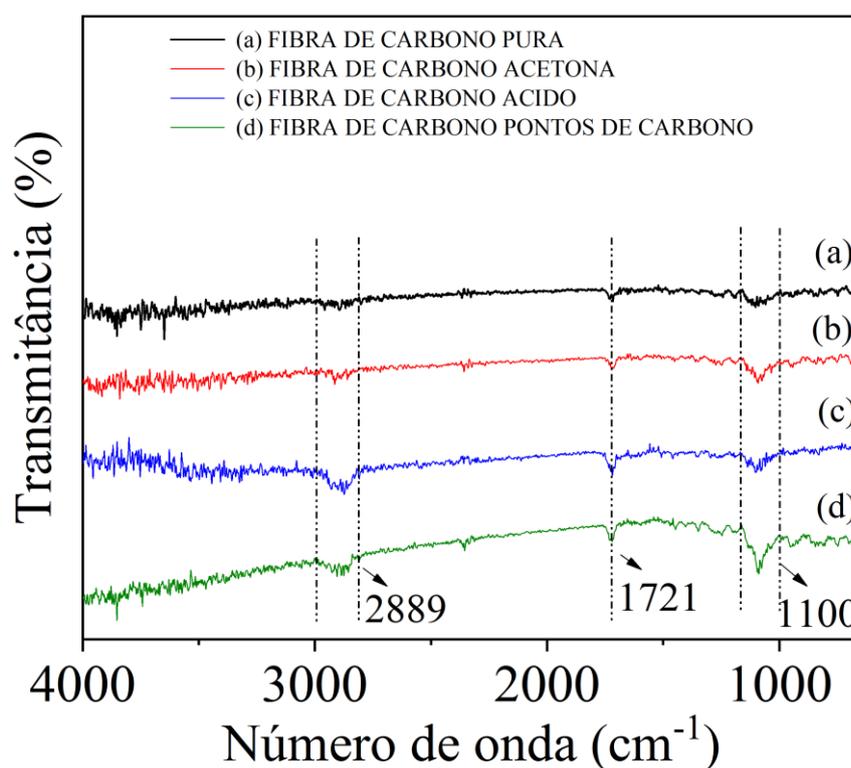


Figura 5.7 - Espectros de infravermelho das fibras de carbono tratadas.

5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Imagens MEV (Figura 5.8, ampliação 25000 para a –d) da morfologia de FC foram obtidas para observar a alteração da topografia das FC submetidas aos diferentes tratamentos.

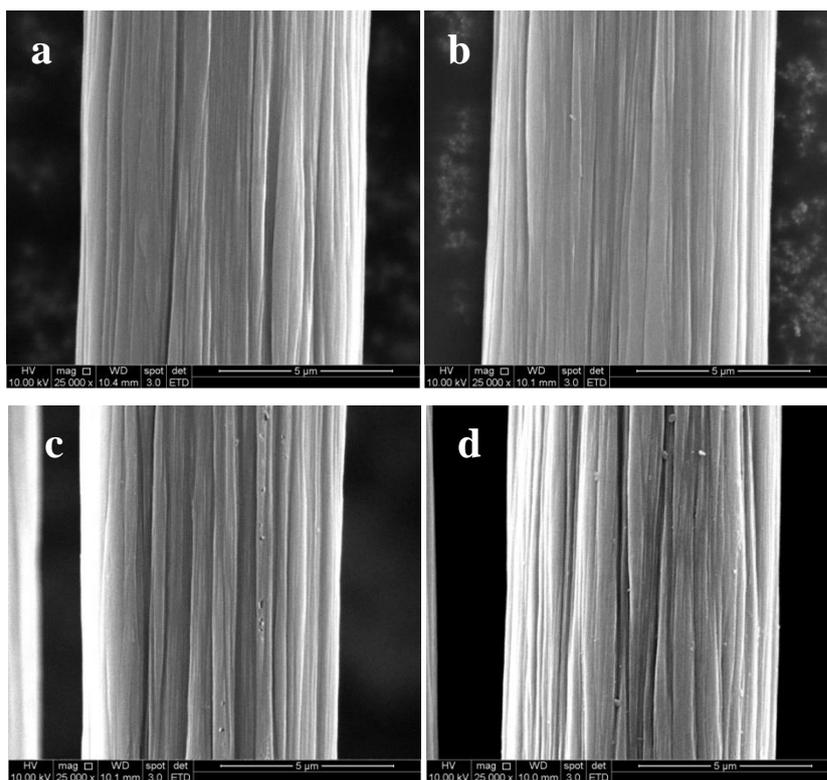


Figura 5.8 – Imagens MEV das FC: (a) FC sem tratamento (b) FC tratamento acetona (c) FC tratamento ácido (d) FC pontos de carbono.

Pode-se observar que a superfície da FC sem tratamento é relativamente lisa, que se refere ao dimensionamento (tratamento superficial) comercial. No entanto, o dimensionamento comercial é principalmente composto à base de epóxi com grupos polares⁽⁴⁸⁾. Após os processos de ataque ácido (Figura 5.8c) podemos observar que FC fica mais áspera com ranhuras mais profundas ao longo da direção da fibra a oxidação ocorrida na superfície do CF. Essa oxidação também pode ser responsável pelo estabelecimento de grupos polar grupos como COOH e OH nas superfícies de FC, como comentado nos resultados FTIR da Figura 5.7. A Figura 5.8d apresenta ranhuras e alguns pontinhos distribuídos pela fibra podendo indicar os pontos de carbono na superfície da fibra.

5.2.4 Microscopia de força atômica (AFM)

Para analisar a superfície das fibras após os tratamentos, a morfologia da superfície e a rugosidade das FC submetidas à tratamento ácido (Figura 5.9a) e as FC com tratamento com pontos de carbono (Figura 5.9b) foram estudadas por AFM.

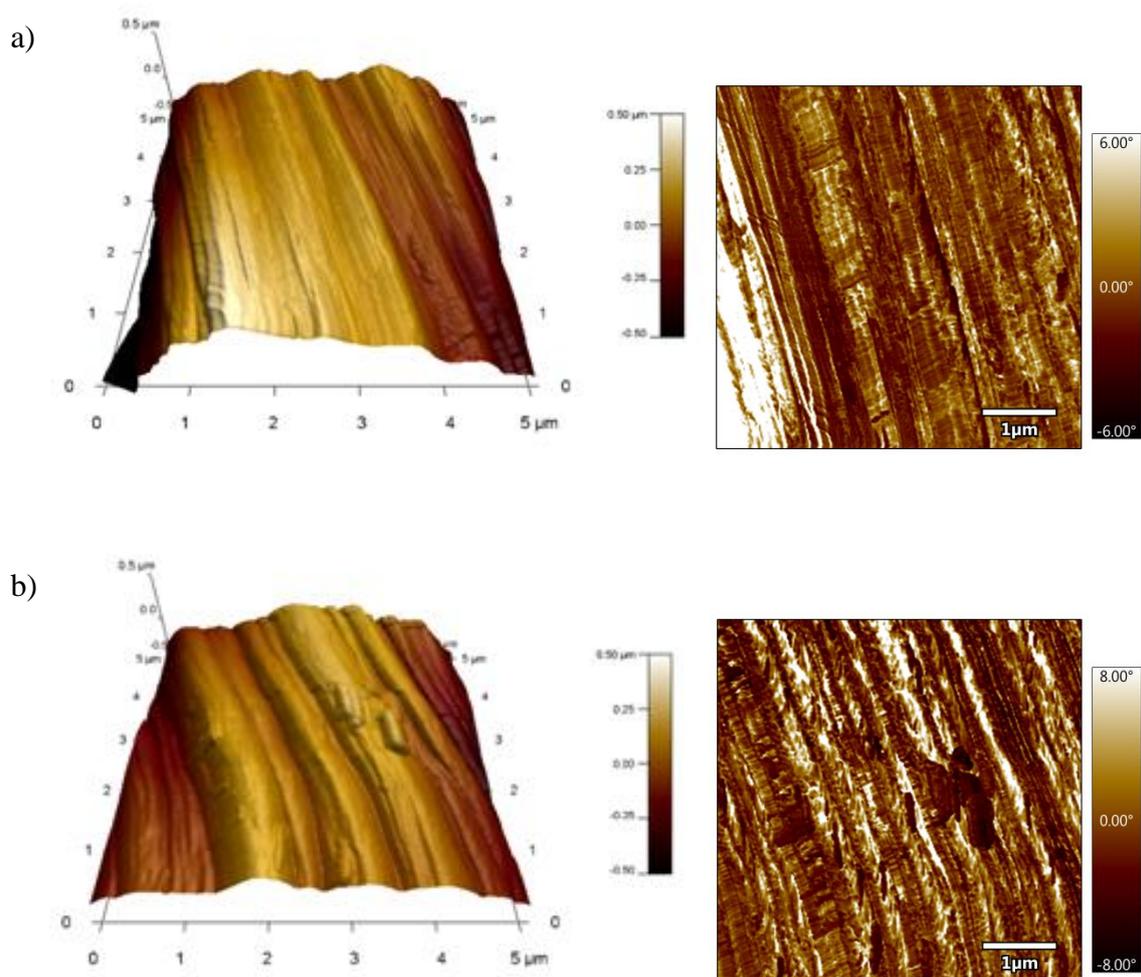


Figura 5.9 – Imagens AFM de superfícies de fibra de carbono e imagens da topografia das FC. Imagens tridimensionais de altura, ao lado imagens de fase. (a) FC tratamento ácido (b) FC pontos de carbono.

Pode-se observar que, devido à existência de ranhuras na superfície da FC, a superfície é relativamente rugosa. Com o tratamento ácido a rugosidade é de 142,01nm. Para a FC com tratamento ponto de carbono a rugosidade é de 104,68nm. A redução da rugosidade para FC com PC pode ser atribuída ao fato dessas nanopartículas se acumularem nas ranhuras das FC, preenchendo os espaços inicialmente vazios⁽⁶²⁾.

5.3 Caracterizações dos compósitos obtidos por moldagem por compressão

5.3.1 Caracterização Mecânica por Ensaio de Flexão

O gráfico mostrado na Figura 5.10 apresenta as curvas de tensão (MPa) x deformação (m/m) dos compósitos com diferentes tratamentos e a Figura 5.11 apresenta um gráfico de colunas, que mostra de forma comparativa, os valores de resistência à flexão para cada compósito.

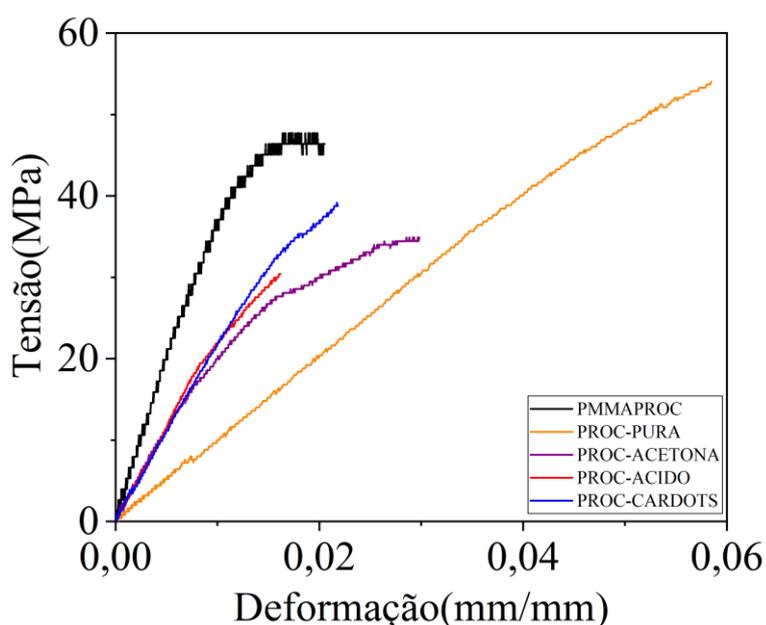


Figura 5.10 – Curvas de ensaios de flexão de comparação dos compósitos por moldagem à compressão.

Como pode ser observado na Figura 5.11, a resistência à flexão do compósito com FC usadas sem modificação, FC-PURA, apresenta maior valor de resistência à flexão comparado aos demais compósitos que sofreram tratamentos na FC. Isso indica que o tratamento realizado para retirar o dimensionamento da fibra de carbono e o ataque ácido foram suficientes para remover o dimensionamento das fibras comercializadas, mas também podem ter danificados os tecidos de FC. Os dados do gráfico de colunas e seu respectivo desvio padrão (Figura 5.11) mostram os valores de resistência a flexão. Ao se realizar o teste (ANOVA com significância de 0,05), nota-se que os compósitos FC-PURO e o PMMA de referência estatisticamente apresentam diferença entre si. Já os

compósitos que sofreram tratamentos na FC apresentam valores iguais entre si. Esse fato sugere que os tratamentos realizados na manta de fibra de carbono não foram suficientes para melhorar a adesão fibra-matriz e podem ter gerado defeitos de empacotamento das fibras.

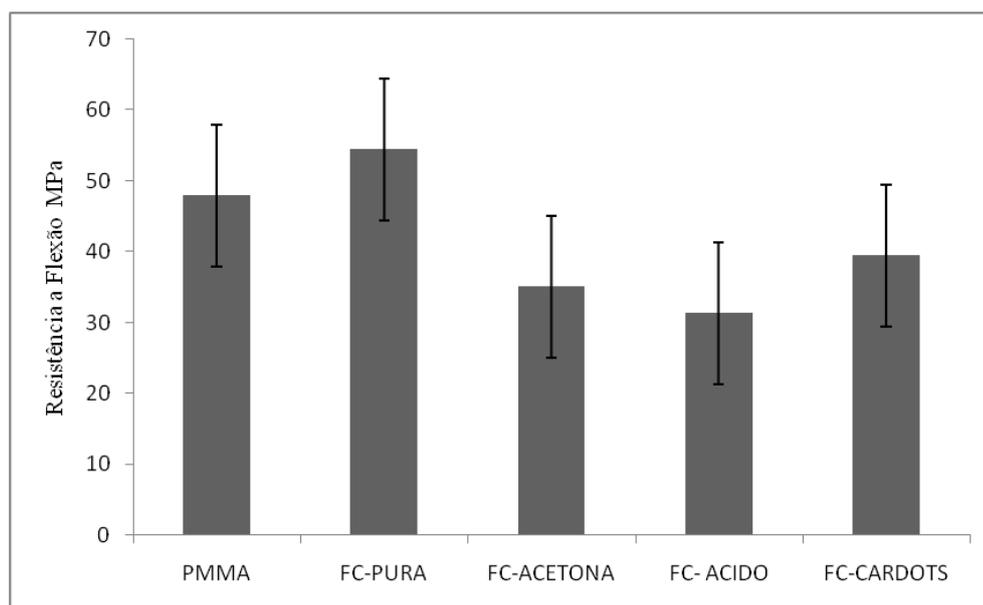


Figura 5.11– Comparação entre os valores de resistência à flexão dos compósitos por moldagem à compressão.

A Figura 5.12 apresenta um gráfico de colunas que mostra, de forma comparativa, os valores de módulo de elasticidade de cada compósito em conjunto com seus desvios padrão. Pode-se observar uma redução do módulo de elasticidade dos compósitos em relação ao PMMA, que indica que os compósitos preparados apresentaram baixa interação entre polímero e agente de reforço, possivelmente devido à presença de vazios nas interfaces originados de um processamento com baixa eficiência de dispersão e compactação. Essa redução atinge o menor valor para os compósitos com FC atacadas com ácido. O tratamento com os pontos de carbono apresentou um leve aumento em relação aos demais tratamentos. Ao se realizar o teste estatístico (ANOVA com significância de 0,05), nota-se que o PMMA e compósito FC-PURA são estatisticamente iguais entre si. Já os valores de FC-ACIDO são estatisticamente diferentes dos FC-ACETONA e FC-CARDOTS e FC-PURO.

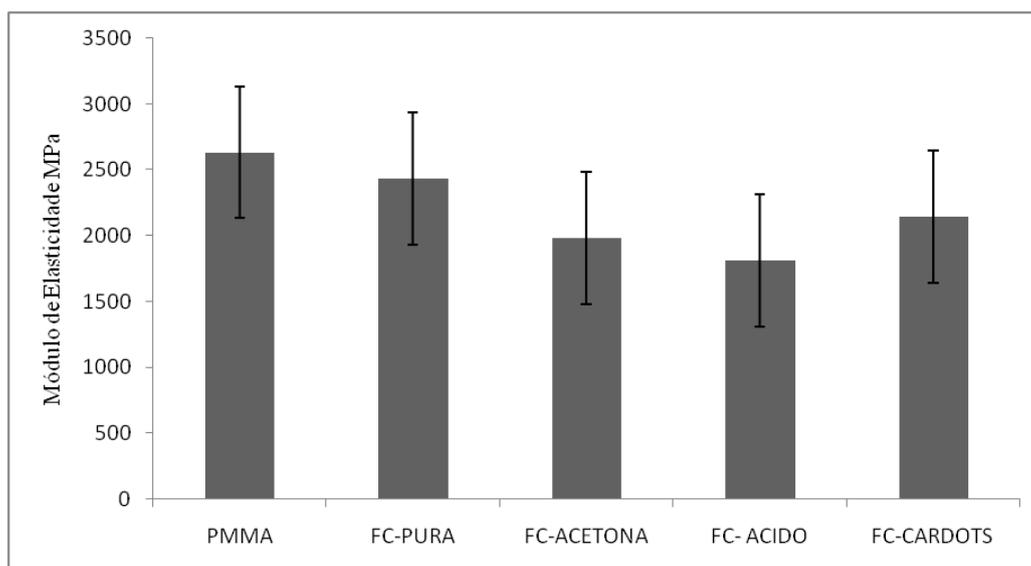


Figura 5.12 – Comparação entre os valores de módulo de elasticidade dos compósitos por moldagem à compressão.

5.3.2 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura dos compósitos com FC na forma de tecido biaxiais (MEV)

Nas imagens (Figura 5.13) ampliação 5000 para (a) e 120 (b–g) são apresentadas as micrografias das superfícies de fratura das amostras de PMMA e dos compósitos obtidos por moldagem por compressão. A Figura 5.13-b mostra a região de fratura com a camada de laminado de tecido de FC indicado por uma seta vermelha e PMMA seta verde.

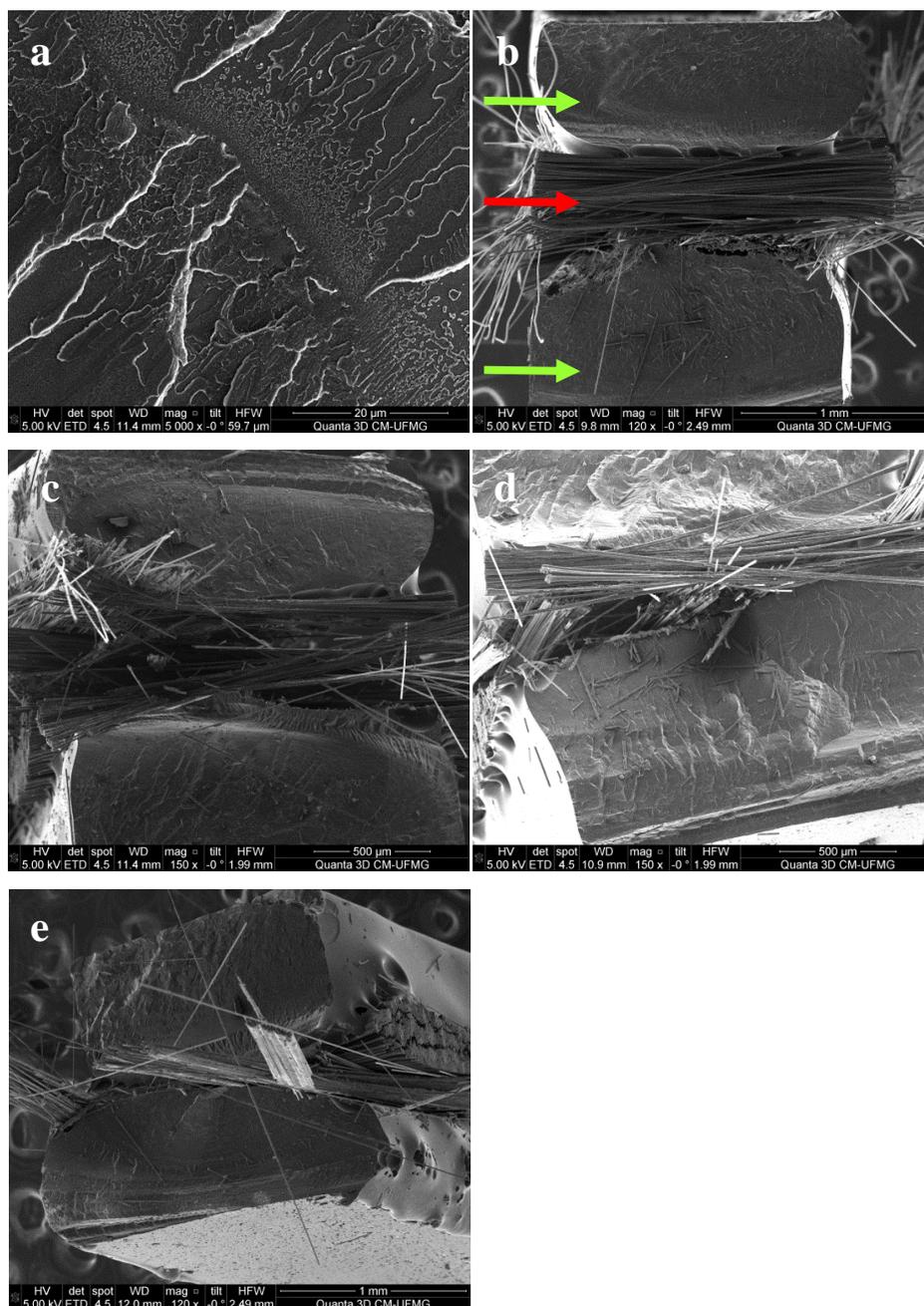


Figura 5.13 – Imagens de MEV das amostras: (a) PMMA, (b) FC-PURA, (c) FC-ACETONA (d) FC- ACIDO e (e) FC-CARDOTS.

Na figura 5.13(a), referente à amostra PMMA, observa-se uma morfologia típica de fratura frágil. Podemos observar pelas imagens que os compósitos não apresentaram interação matriz e FC favoráveis o que sugere um resultado de baixa adesão interfacial nos compósitos com tratamentos. Além disso, há uma baixa interpenetração dos componentes. Esse dado corrobora com os resultados de comportamento mecânico, nos quais a adesão interfacial não foi favorecida.

5.4 Caracterizações dos compósitos obtidos por processamento utilizando misturador de alta intensidade.

5.4.1 Caracterização Mecânica por Ensaio de Flexão

O gráfico mostrado na Figura 5.14 apresenta as curvas tensão (MPa) x deformação (m/m) representativas do comportamento dos compósitos com diferentes tratamentos em flexão e a Figura 5.15 apresenta um gráfico de colunas, que mostra de forma comparativa, os valores de resistência à flexão de cada compósito em conjunto com seus desvios padrão.

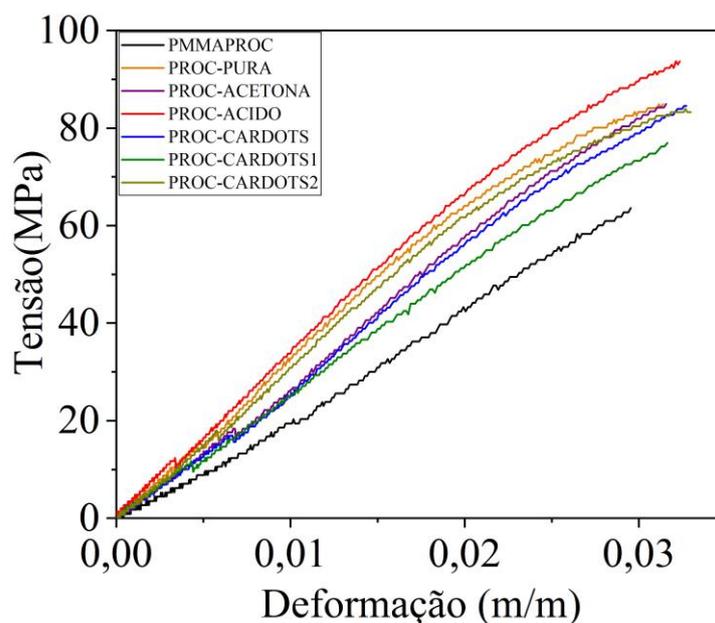


Figura 5.14 – Curvas representativas de ensaios de flexão dos compósitos obtidos por processamento utilizando misturador de alta intensidade.

Como pode ser observado na Figura 5.15, comparando-se a resistência à flexão, o compósito PROC-ACIDO apresentou maior valor de resistência à flexão em comparação aos demais compósitos devido ao tratamento ácido realizado na FC, sugerindo que os grupamentos químicos como COOH e OH favoreceram a adesão interfacial entre FC e PMMA. O recobrimento com os PC, amostra PROC-CARDOTS, apresentou resultado

similar à da amostra PROC-PURA. O teste estatístico entre os compósitos e o PMMA (teste ANOVA significância de 0,05) mostrou que os compósitos apresentaram valores médios diferentes do PMMA. Porém entre os compósitos somente o PROC-ACIDO e PROC-CARDOTS são estatisticamente diferentes entre si.

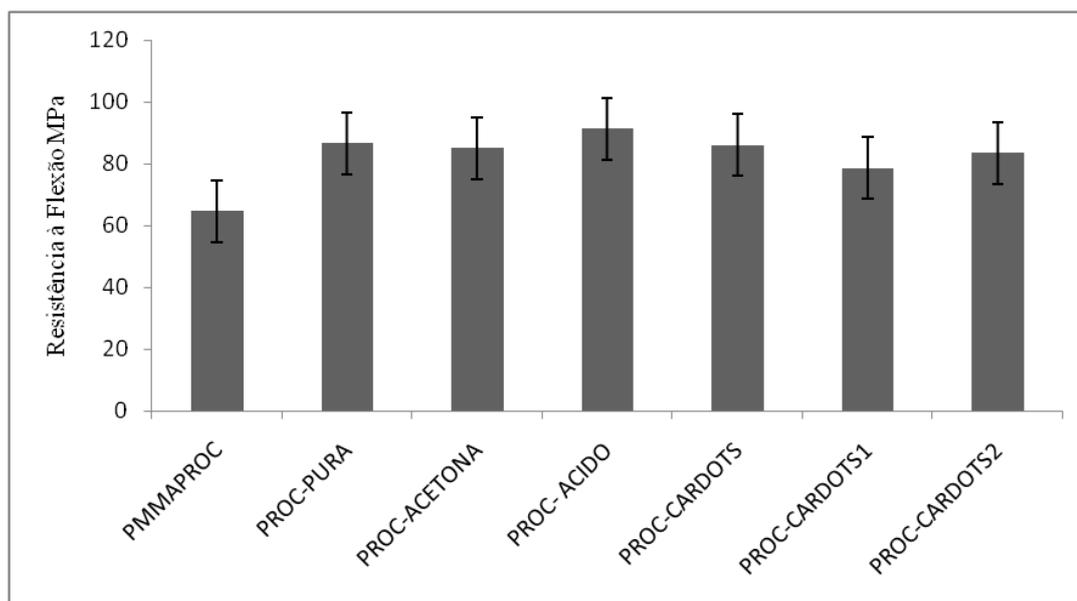


Figura 5.15 – Comparação entre os valores de resistência à flexão dos compósitos obtidos por processamento utilizando misturador de alta intensidade.

O gráfico mostrado na Figura 5.16 apresenta os valores de módulo de elasticidade dos vários compósitos e PMMA. Os valores dos compósitos foram maiores do que a referência do PMMA. O compósito com maior valor de módulo foi o PROC-PURO com 3338MPa seguido do PROC-CARDOTS1 com 3315MPa depois o PROC-ACIDO com 3239MPa, PROC-ACETONA com 3181MPa e PROC-CARDOTS e PROC-CARDOTS2 próximos a 2900MPa. O teste estatístico (teste ANOVA significância de 0,05) mostrou que os compósitos PROC-ACIDO, PROC-CARDOTS e PROC-CARDOTS1 são estatisticamente diferentes dos demais compósitos e o PMMA.

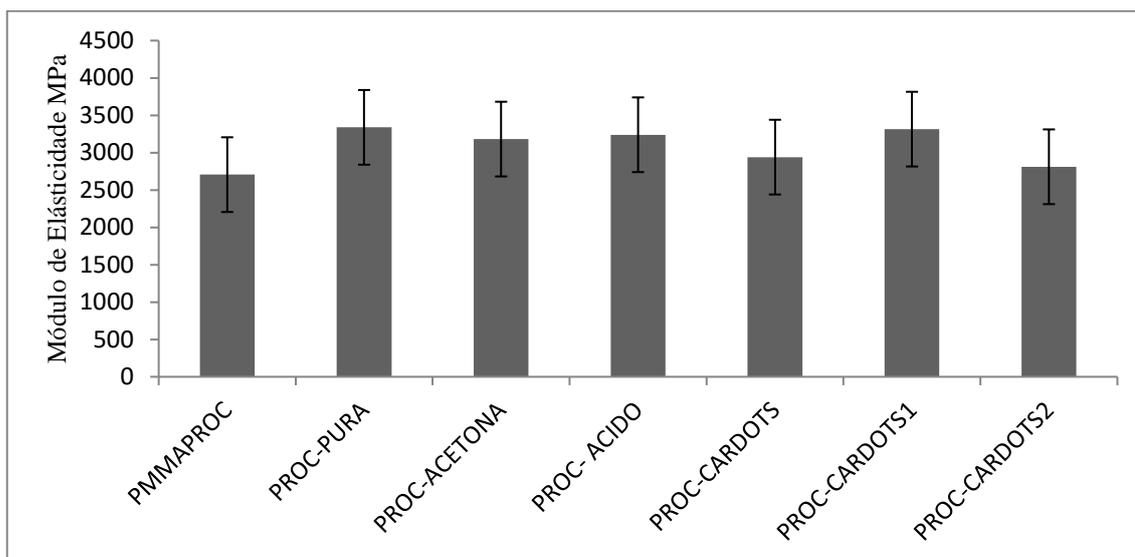


Figura 5.16 – Comparação entre os valores do módulo de elasticidade dos compósitos obtidos por processamento utilizando misturador de alta intensidade.

5.4.2 Caracterização Mecânica por Ensaio de Tração

A Figura 5.17 apresenta o gráfico comparativo tensão (MPa) x deformação (m/m) para o teste de tração dos corpos de prova dos compósitos e a Figura 5.18 mostra o gráfico de colunas com os valores médios e desvio padrão de resistência a tração.

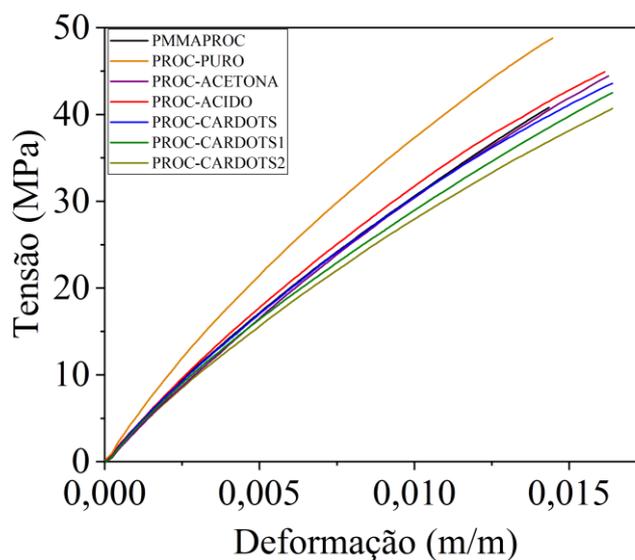


Figura 5.17 – Comparação tensão x deformação dos compósitos por processamento utilizando misturador de alta intensidade.

Podemos observar que os compósitos tiveram valores mais elevados de resistência que os valores da referência PMMA. Porém os compósitos apresentaram valores de resistência à tração estatisticamente iguais pelo teste (ANOVA significância de 0,05). Já os valores médios dos compósitos são iguais entre si. O tratamento realizado nas fibras de carbono como o ataque ácido e a adesão dos pontos de carbono na fibra não contribuíram para melhorar a interface fibra/matriz de PMMA o que pode ser comprovado pelos dados de resistência a tração em que todos estão estatisticamente com o mesmo valor.

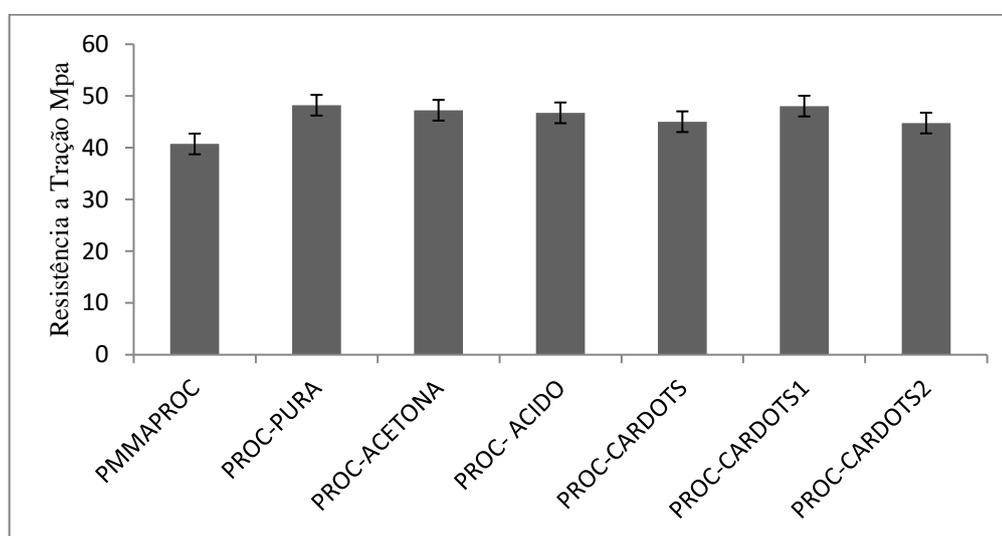


Figura 5.18 – Comparação entre os valores de resistência a tração dos compósitos por processamento utilizando misturador de alta intensidade.

O gráfico mostrado na Figura 5.19 apresenta os valores de módulo de elasticidade dos compósitos. Apenas o compósito PROC-ACIDO apresenta um valor relativamente maior que os outros compósitos e o PMMA. O PROC-PURO e PROC-ACETONA os valores ficaram próximos de 2800MPa e os compósitos CARBONDOTS, CARBON DOTS1, CARBON DOTS2 os valores ficaram próximos a 2700MPa. Os compósitos e o PMMA apresentaram estatisticamente valores de módulo de elasticidades iguais entre si pelo teste (ANOVA significância de 0,05) o PRO-ACIDO apresentou mais elevado módulo de elasticidade a tração devido ao tratamento ácido realizado na FC, sugerindo que os grupamentos químicos como COOH e OH favoreceram a adesão interfacial entre FC e PMMA deixando o material mais rígido.

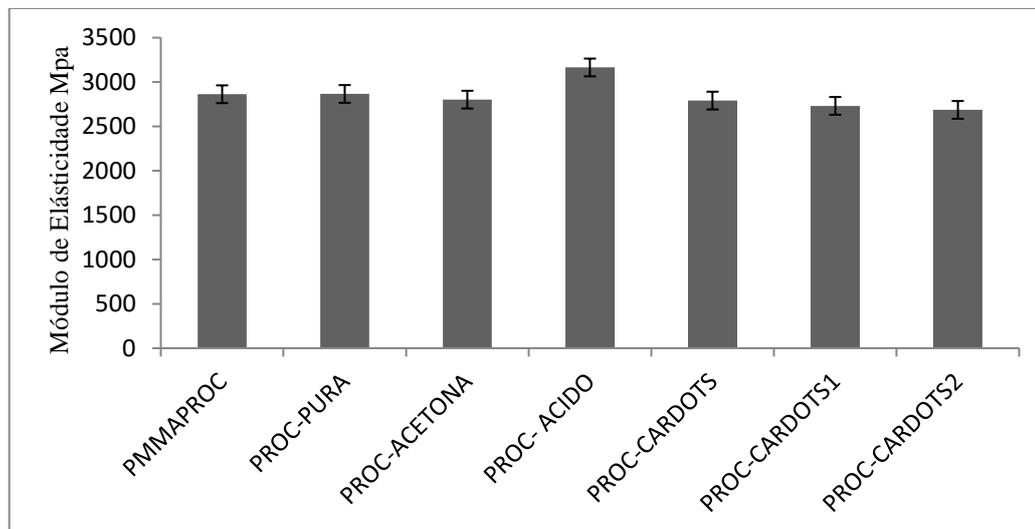


Figura 5.19 – Comparação entre os valores de módulo de elasticidade de tração dos compósitos obtidos por processamento utilizando misturador de alta intensidade.

5.4.3 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na figura 5.20 são apresentadas as micrografias das superfícies de fratura das amostras referente à fratura da matriz de PMMA e a fratura dos compósitos obtidos por processamento utilizando misturador de alta intensidade. Em todos os casos relacionados com os compósitos, pode-se notar um grau de adesão fibra-matriz intermediário, no qual a maioria das fibras se mostra integrada à matriz, mas há presença de fibras arrancadas e vazios interfaciais. Pelos resultados morfológicos, não houve mudança perceptível no grau de adesão e níveis de interação fibra-matriz para os diferentes tipos de tratamento realizados nas fibras. Esse resultado corrobora com os resultados dos ensaios mecânicos que não mostraram diferenças acentuadas entre as propriedades mecânicas dos compósitos.

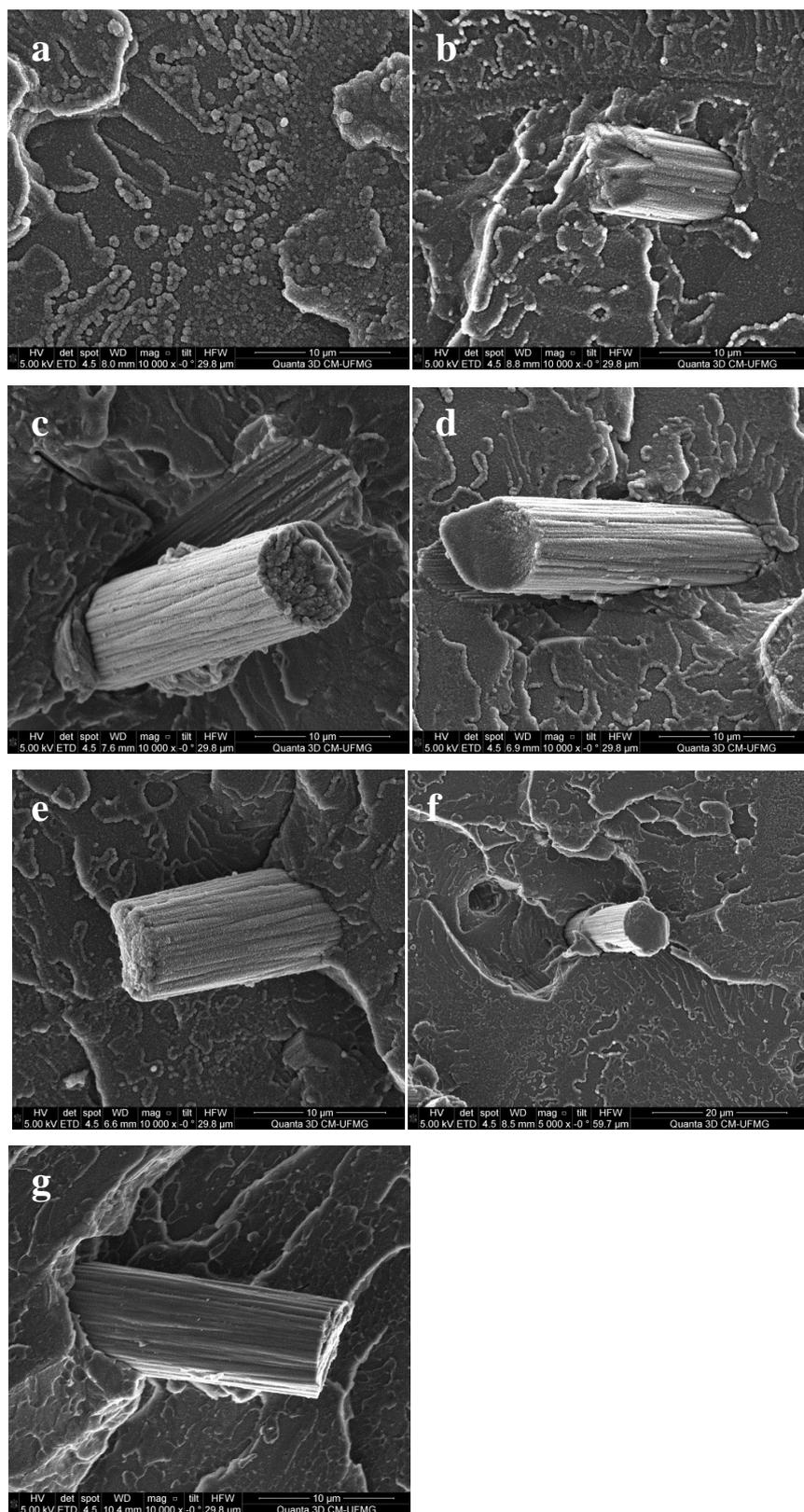


Figura 5.20 – Imagens MEV da fratura dos compósitos: (a) PMMA, (b) PROC-PURA, (c) PROC-ACETONA (d) PROC-ACIDO e (e) PROC-CARDOTS (f) PROC-CARDOTS1 (g) PROC-CARDOTS2.

5.4.4 Análise Termogravimetria (TGA) dos compósitos

A análise TGA dos compósitos obtidos por processamento utilizando misturador de alta intensidade em comparação como o PMMA processado é mostrado na Figura 5.21.

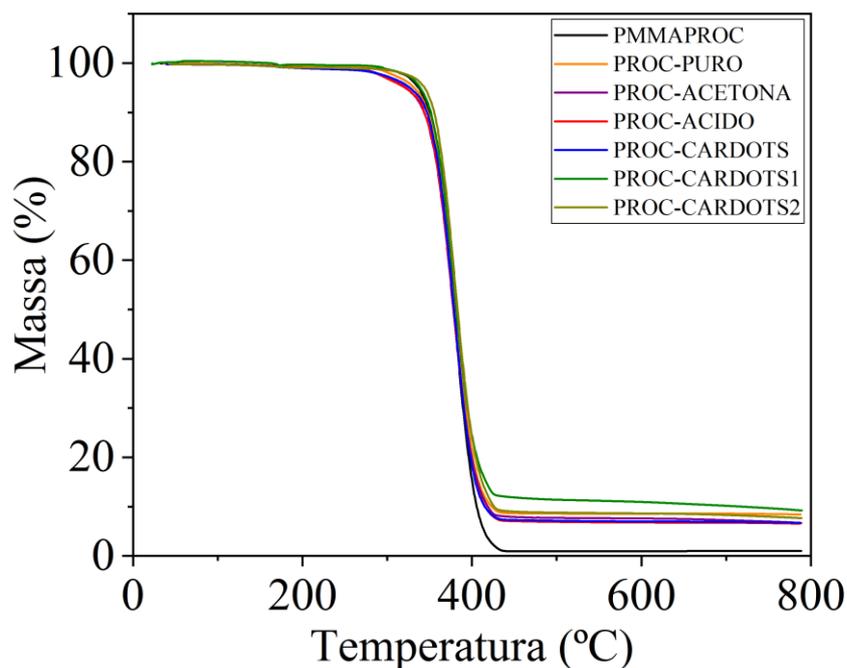


Figura 5.21 – Curvas termogravimétricas TGA dos compósitos e PMMA.

As curvas indicam que o processo de decomposição do polímero ocorre em um único evento. A temperatura de início de degradação nos compósitos sofreu alteração significativa somente para os compósitos que contém pontos de carbono na matriz polimérica comparada ao início de degradação do PMMA puro as temperaturas são mostradas na Tabela V.3. Para esses compósitos houve um aumento da temperatura T_{onset} de 17°C, que indica que, nesses casos, a matriz do compósito na forma de um nanocompósito de PMMA com nanopartículas de carbono foi capaz de reduzir a suscetibilidade à degradação térmica do polímero, possivelmente através de mecanismos de armazenamento e/ou desestabilização de radicais livres criados durante a fragmentação das moléculas do polímero. A inserção de fibra de carbono nem a presença de pontos de carbono nas superfícies das FC não contribuíram para melhorar na resistência térmica dos compósitos. É interessante observar que os valores de T_{onset} e T_{endset} mostram uma tendência semelhante entre os compósitos.

Os resíduos a 800°C dos compósitos, os quais podem ser associados ao conteúdo de FC, se mostraram semelhantes e próximos do valor programado durante a preparação das amostras de 9% em massa. Esse resultado indica que o processamento usado foi bem sucedido em produzir amostras com fibras dispersas homogeneamente.

Tabela V.3: Dados termográficos do PMMA puro comparado com os compósitos

Amostra	T_{onset}/°C	T_{endset}/°C	T_{máx}/°C	% de resíduo a 800°C
PMMAPROC	279	449	382,84	1,060
PROC-PURA	276	435	382,84	8,574
PROC-ACETONA	278	434	382,84	8,272
PROC- ACIDO	274	432	381,90	7,628
PROC-CARDOTS	272	445	381,20	7,513
PROC-CARDOTS1	296	437	381,20	12,32
PROC-CARDOTS2	296	447	381,20	9,187

T_{onset}: temperatura inicial de degradação. T_{endset}: temperatura final de degradação.

T_{máx}: temperatura de velocidade de perda de massa.

O gráfico DTG da análise térmica dos compósitos por processamento utilizando misturador de alta intensidade em comparação como o PMMA processado é mostrado na Figura 5.22.

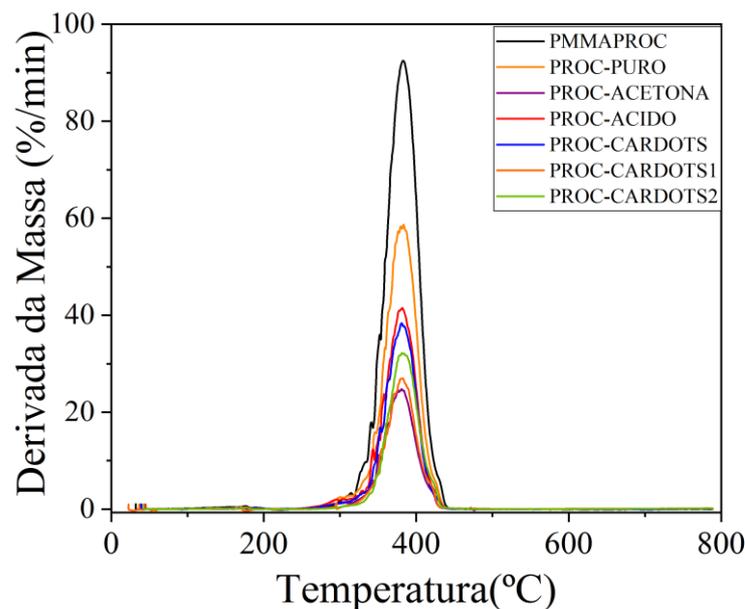


Figura 5.22 – Curvas termogravimétricas DTG dos compósitos e PMMA.

Podemos observar no gráfico DTG que a taxa de degradação dos compósitos são diferentes como são mostradas na Tabela V.4. A tendência foi a redução da taxa de degradação máxima em relação ao PMMA.

Tabela V.4: Dados DTG - Taxa de degradação (massa%/min) do PMMA e dos compósitos

Amostra	Taxa de degradação (massa%/min) na temperatura de máxima degradação
PMMAPROC	92,07
PROC-PURA	57,97
PROC-ACETONA	24,60
PROC- ACIDO	40,81
PROC-CARDOTS	37,65
PROC-CARDOTS1	26,54
PROC-CARDOTS2	32,09

5.4.5 Caracterização Estrutural espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A figura 5.23 apresenta os espectros na região do infravermelho da amostra de PMMA em comparação com os compósitos.

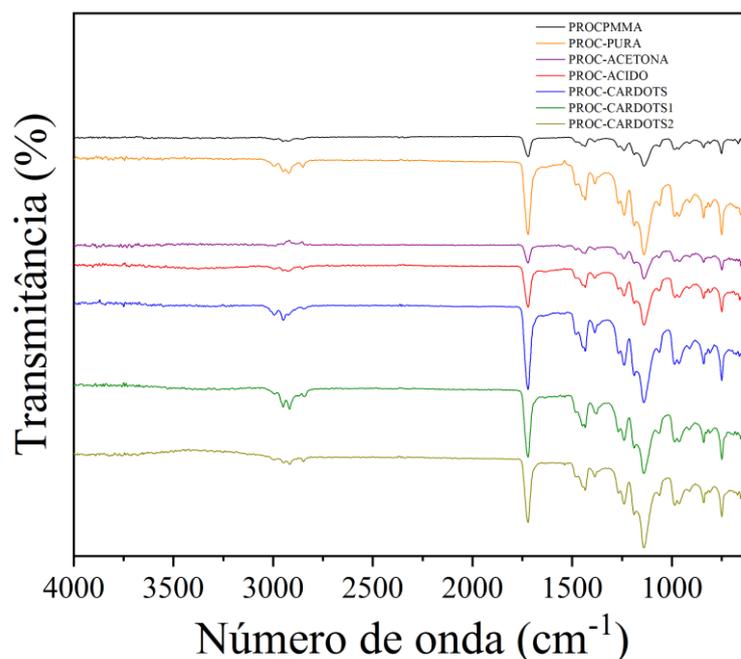


Figura 5.23 – Espectros na região do infravermelho dos compósitos e PMMA.

O PMMA puro exibe uma vibração muito forte de estiramento de C=O a 1720 cm^{-1} . Duas vibrações de alongamento C-H em 2950 e 2991 cm^{-1} , duas bandas fortes em 1434 e 1450 cm^{-1} originárias das vibrações de flexão de O-CH₃, uma absorção muito forte a 1141 cm^{-1} associada ao alongamento de C-O e também são observadas duas bandas de absorção em 1376 e 1482 cm^{-1} atribuídas às vibrações de flexão em C-H. A banda que vai de 1260 cm^{-1} a 1040 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação simples C-O-C já a banda em 880 cm^{-1} a 960 cm^{-1} é referente a deformação da ligação simples C-O-C⁽⁶⁴⁾.

Como pode ser observado, os espectros do PMMA e dos compósitos não apresentam mudanças significativas das bandas de absorção nem houve nenhum deslocamento das bandas de referência do PMMA em relação aos compósitos. Como as fibras de carbono e os pontos de carbono apresentam algumas bandas de absorção na mesma região não ficou evidente a presença destes materiais nos compósitos.

5.4.6 Análise dinâmico mecânica (DMA)

As curvas do módulo de armazenamento (E') das amostras de PMMA e dos compósitos em função da temperatura são apresentadas na Figura 5.24 para a frequência de 1Hz.

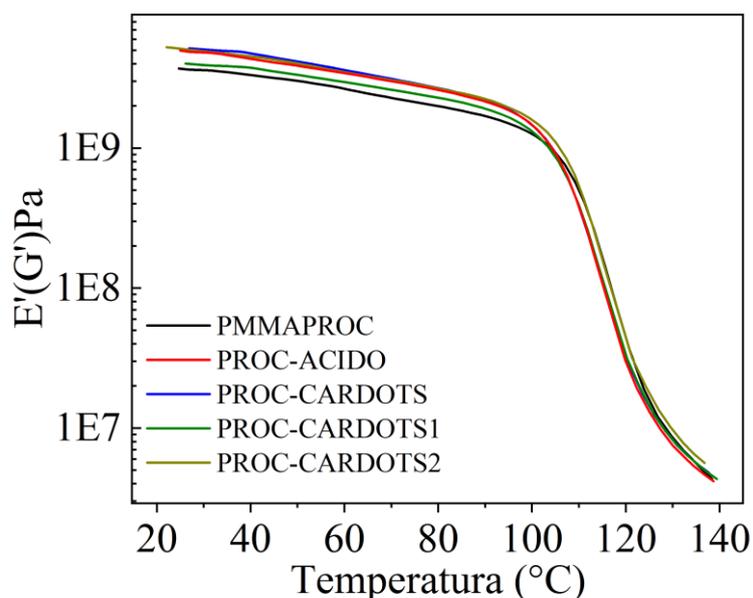


Figura 5.24 – Curvas do log módulo de armazenamento (E') em função da temperatura dos compósitos e o PMMA.

Pode-se observar uma queda contínua do módulo de elasticidade em função do aumento da temperatura para as amostras de PMMA e os compósitos. A queda do módulo é mais acentuada em temperaturas superiores a 105°C . Com o incremento da temperatura, mais energia é fornecida ao sistema, proporcionando maior grau de liberdade às moléculas. Nota-se que o módulo de armazenamento dos compósitos é maior que o PMMA de referência como mostra à tabela V.5. Nela estão os dados do módulo de armazenamento para as temperaturas de 25°C , 105°C e 135°C .

Tabela V.5: Dados módulo de armazenamento para diferentes temperaturas – A partir dos dados de DMA para PMMA e compósitos.

Amostra	T =25°C	T=105°C	T=135°C
PMMAPROC	3300MPa	240MPa	5,0MPa
PROC-ACIDO	5000MPa	290MPa	4,5MPa
PROC-CARDOTS	5200MPa	300MPa	5,4MPa
PROC-CARDOTS1	4000Mpa	270MPa	4,8MPa
PROC-CARDOTS2	5200Mpa	300MPa	5,6MPa

T: temperatura

As curvas do módulo de perda (E'') das amostras de PMMA e dos compósitos em função da temperatura são apresentadas na Figura 5.25 para a frequência de 1Hz.

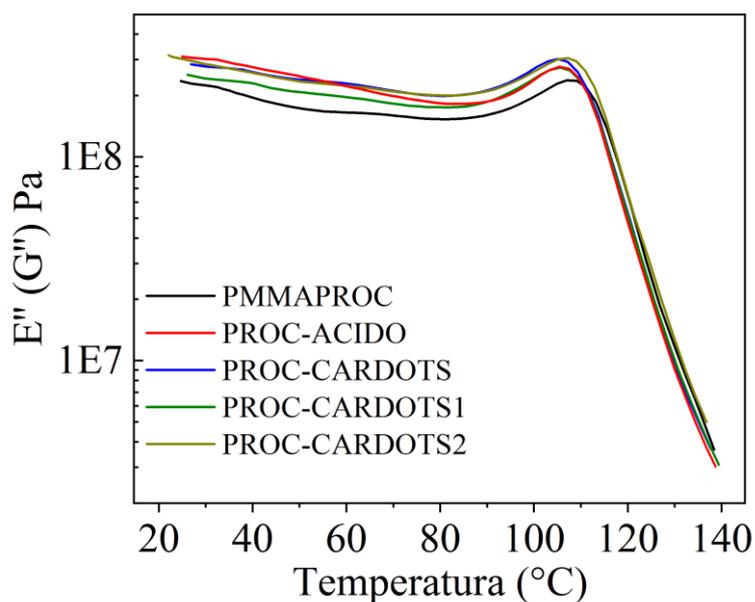


Figura 5.25 – Curvas do módulo de perda (E'') em função da temperatura dos compósitos e do PMMA.

Acima da temperatura de 105°C observa-se uma rápida queda nos valores de E' e um pico na curva de E'' e de $\tan\delta$. A essa transição dá-se o nome de transição α ou transição vítrea (T_g). A determinação da T_g de um material viscoelástico por DMA é uma das práticas mais realizadas, devido a sua alta sensibilidade a transições e confiabilidade dos dados, principalmente quando se tratam de misturas de materiais, neste caso, os compósitos. A tabela V.6 mostra os valores da T_g a partir dos dados dos gráficos de (E''). Po-

demos observar que existe uma pequena redução das T_g dos compósitos em relação ao PMMA, o que pode indicar uma maior liberdade das moléculas de PMMA nos compósitos para relaxação.

Tabela V.6: Dados T_g – A partir dos dados de (E'') para PMMA e compósitos

Amostra	T_g °C
PMMAPROC	107
PROC- ACIDO	105,4
PROC-CARDOTS	105,1
PROC-CARDOTS1	105,6
PROC-CARDOTS2	106,9

As curvas da tangente de perda ($\tan\delta$) das amostras de PMMA e dos compósitos em função da temperatura são apresentadas na Figura 5.26 para a frequência de 1Hz.

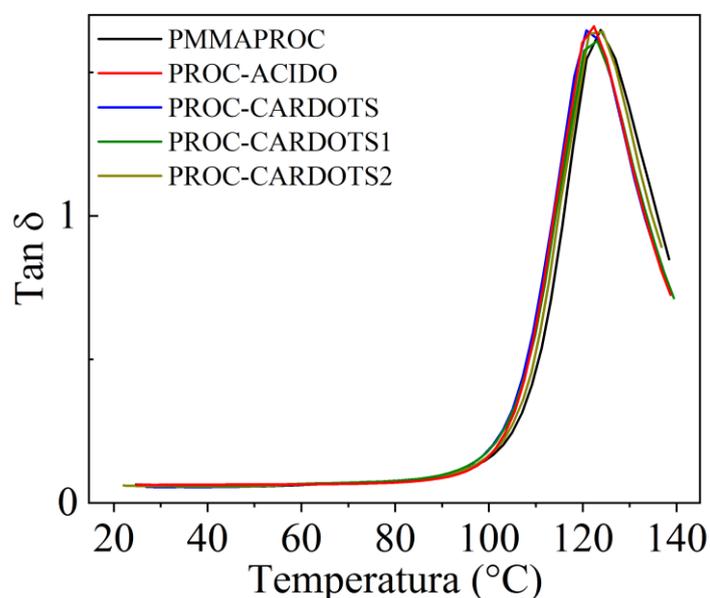


Figura 5.26 – Curvas da tangente de perda ($\tan\delta$) em função da temperatura dos compósitos e do PMMA.

A tabela V.7 mostra os valores comparados da altura do pico da $\tan\delta$ com a respectiva temperatura neste ponto. Os valores de $\tan\delta$ máxima e as temperaturas de transição do PMMA e dos compósitos não mostraram alteração significativa devido a incorporação

nos compósitos de fibra de carbono e, em alguns como PROC-CARDOTS1 e PROC-CARDOTS2, pontos de carbono na matriz polimérica. A energia de ativação (E_{at}) dos compósitos e do PMMA é calculada utilizando os dados das curvas de tangente de perda em função da temperatura pelas frequências de 0,1Hz, 1Hz e 10Hz. Calcula-se o inverso da temperatura em Kelvin (medida no gráfico $\tan\delta$ altura do pico) pelo log da frequência. A inclinação da reta é igual a $(-E_{at}/R)$ onde ($R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). A tabela V.7 mostra os valores da E_{at} de cada compósito. A energia de ativação é a energia necessária para o ganho de mobilidade das moléculas vinculada a T_g . Nota-se que os valores de energia de ativação são menores para os compósitos do que para o PMMA, o que sugere que não houve uma forte adesão interfacial fibra-Matriz como foi observada pelos ensaios mecânicos onde os tratamentos na superfície das FC não tiveram um ganho nas propriedades mecânicas e as análise de microscopia das fraturas não deixou claro a diferença entre a interação fibra matriz após os tratamentos.

Tabela V.7: Dados do gráfico $\tan\delta$ altura do pico e temperatura – A partir dos dados de DMA para PMMA e compósitos

Amostra	Altura do pico	Temperatura °C	E_{at} J.mol ⁻¹
PMMAPROC	1,640	123,8	151.162,9
PROC- ACIDO	1,650	122,0	138.098,6
PROC-CARDOTS	1,646	120,8	145.460,4
PROC-CARDOTS1	1,600	123,1	133.624,8
PROC-CARDOTS2	1,632	121,3	135.333,0

5.4.7 Teste de Autorreparo

Inicialmente foi analisado o teste de flexão realizado para dar prosseguimento no teste para autorreparo dos compósitos. O teste foi realizado com dois compósitos PROC-ACIDO e PROC-CARDOTS. Os compósitos PROC-ACIDO sofreram tratamentos com ácido, enquanto os compósitos PROC-CARDOTS foram submetidos a ataque ácido e imersão nos pontos de carbono. Logo o PROC-ACIDO é a referência, nesse caso.

Os resultados dos ensaios de flexão mostraram que a força necessária para romper os corpos de prova de PROC-ACIDO foi em média de 24N. Para PROC-CARDOTS, a força necessária média foi de 25N.

Teste1

Inicialmente, para provocar um dano inicial nas amostras, foi aplicada uma força em flexão igual a 50% da força total média para se romper o corpo de prova (ou seja, 12N para PROC-ACIDO e 13N para PROC-CARDOTS). Neste momento, o ensaio é interrompido, mas a carga mantida constante (12 ou 13N) durante 4min. Após este período, ocorre o descarregamento e, logo em seguida, a mesma amostra é submetida à um novo ensaio de flexão completo (até a fratura).

Teste2

O procedimento do teste 1 é reproduzido. No entanto, antes de se ensaiar novamente o corpo-de-prova, este é colocado em uma dispersão de pontos de carbono em água com concentração de 0,25g/L por 1 hora seco em estufa por 10min na temperatura de 40°C. Após este período foi realizado o ensaio de flexão por completo e obteve-se os resultados para três amostras.

O gráfico da Figura 5.27 representa as curvas de Tensão x Deformação para PROC-ACIDO e PROC-CARDOTS. Neste gráfico estão representadas três curvas de cada amostra, ou seja: (1) Ref (referência): curva do ensaio de flexão tradicional; (2) Test1: após os procedimentos descritos no TESTE 1; (3) Test2: após os procedimentos descritos no TESTE 2.

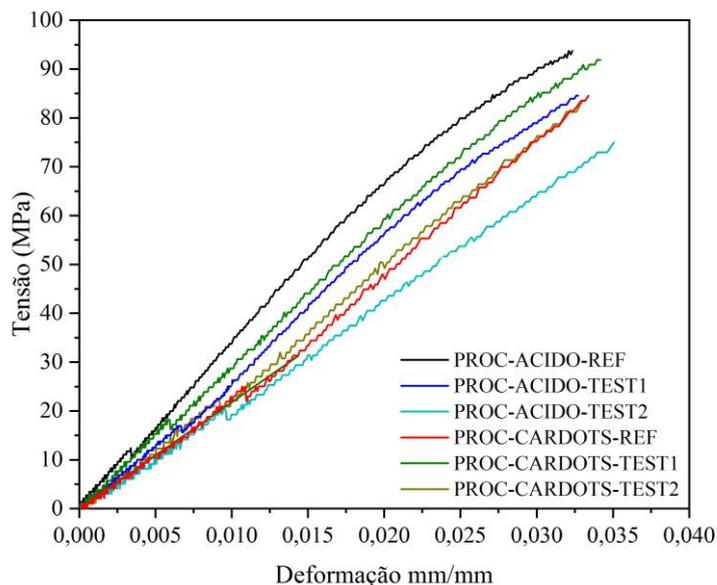


Figura 5.27 – Comparação tensão x deformação dos compósitos PROC-CARDOTS e PROC-ACIDO referência teste 1 e teste 2.

Como pode-se observar pelos dados das Figuras 5.27 e 5.28 de resistência a flexão dos compósitos PROC-ACIDO, a referência apresenta um valor de 91,36MPa. Amostras de PROC-ACIDO testados via protocolo teste1 mostraram valores de resistência de 84,97MPa e amostras PROC-ACIDO testadas pelo teste 2, tiveram resultados de resistência ainda menores de 75,59MPa. Nota-se que não houve autorreparo do material, pois as propriedades foram diminuindo em relação ao valor da referência, como possível consequência de processos de danificação do material ocorridos nos teste1 e teste2 nas etapas relacionadas com os ensaios interrompidos. Pode-se observar que para os compósitos PROC-CARDOTS (com FC decoradas com PC), o valor da referência da resistência mecânica foi de 85,97MPa. Amostras de PROC-CARDOTS testadas com o procedimento teste1 mostraram valores de resistência mecânica de 92,0MPa e com o teste 2 os valores caíram para 83,56 MPa. Nota-se que para os corpos de prova PROC-CARDOTS as propriedades não reduziram como para os compósitos PROC-ACIDO. Sugere-se que devido aos compósitos PROC-CARDOTS apresentarem pontos de carbono nas fibras, isso fez com que houvesse um autorreparo dos danos causados no material comparado com os dados do compósito PROC-ACIDO que em sua composição não apresenta os pontos de carbono na superfície das fibras. Os dados foram avaliados

estatisticamente pelo teste (ANOVA de significância de 0,05) observamos que para os dados de PROC-ACIDO os testes apresentaram significância entre si. Para o PROC-CARDOTS os resultados mostraram que os testes apresentaram valores iguais entre si. Sugere-se que o autorreparo ocorrido para os compósitos contendo pontos de carbono, seja devido à superfície das FC conter os pontos de carbono que, como demonstrado pela técnica de CHN e Infravermelho, contém grupamentos químicos na sua superfície e estes grupos tem potencial para realizar ligação covalente, de hidrogênio e ou de Van der Waals (induzida entre PC adjacentes) com a matriz de PMMA segundo Cheng Zhu e colaboradores em seu trabalho⁽²⁾.

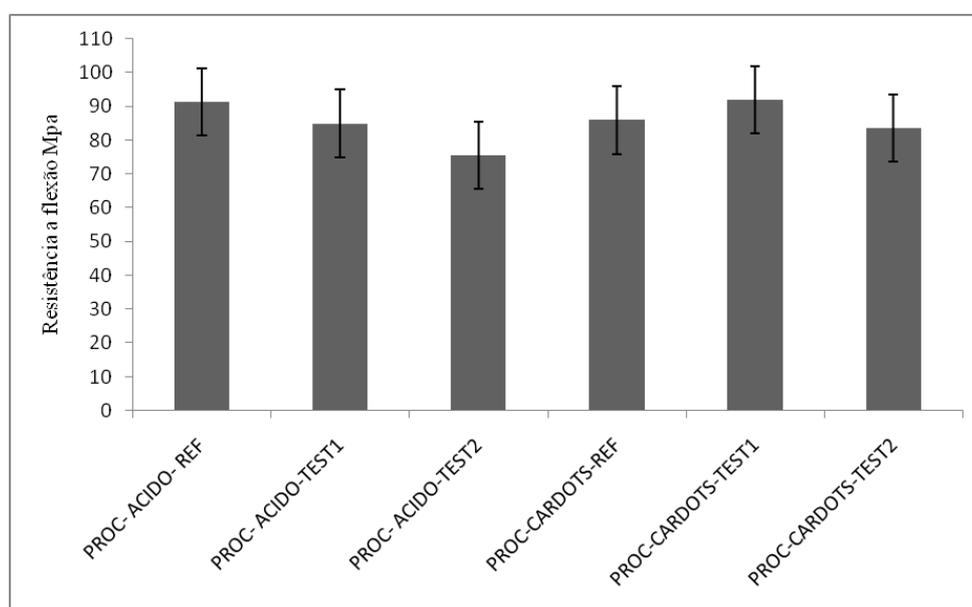


Figura 5.28 – Comparação entre os valores de resistência a flexão dos compósitos PROC-ACIDO e PROC-CARDOTS referência; teste 1 e teste 2.

Como pode-se observar pelos dados Figura 5.29 de módulo de elasticidade dos compósitos PROC-ACIDO, a referência para esse tipo de compósito apresenta um valor de 3239MPa. Amostras desse tipo testadas através do protocolo teste1 exibiram valores de 3324MPa e com o teste2, os valores de módulo caíram para 3042MPa. Nota-se que os valores do módulo de elasticidade para os compósitos PROC-ACIDO tiveram um pequeno aumento no teste1 e depois uma redução mais incrementada no teste2. Para os compósitos PROC-CARDOTS, a referência apresenta um valor de 2940MPa. As amostras PROC-CARDOTS submetidas ao teste1 mostraram módulos médios iguais a

3338MPa e aquelas que passaram pelo teste 2, 3267MPa. Podemos observar que para os compósitos PROC-CARDOTS, os valores de módulo aumentaram no teste 1 e depois reduziram mas não na mesma proporção do compósitos PROC-ACIDO (atingindo valores similares aos do módulo ref). Sugere-se que houve um autorreparo nos compósitos PROC-CARDOTS devido a presença dos pontos de carbono nas fibras de carbono, o que gerou um aumento do módulo de elasticidade no teste de autorreparo em relação ao compósito PROC-ACIDO. Os dados foram avaliados estatisticamente pelo teste (ANOVA de significância de 0,05) os grupos PRO-ACIDO e PRO-CARDOTS os testes1 e 2 em relação a referência apresenta valores estatisticamente diferentes entre si.

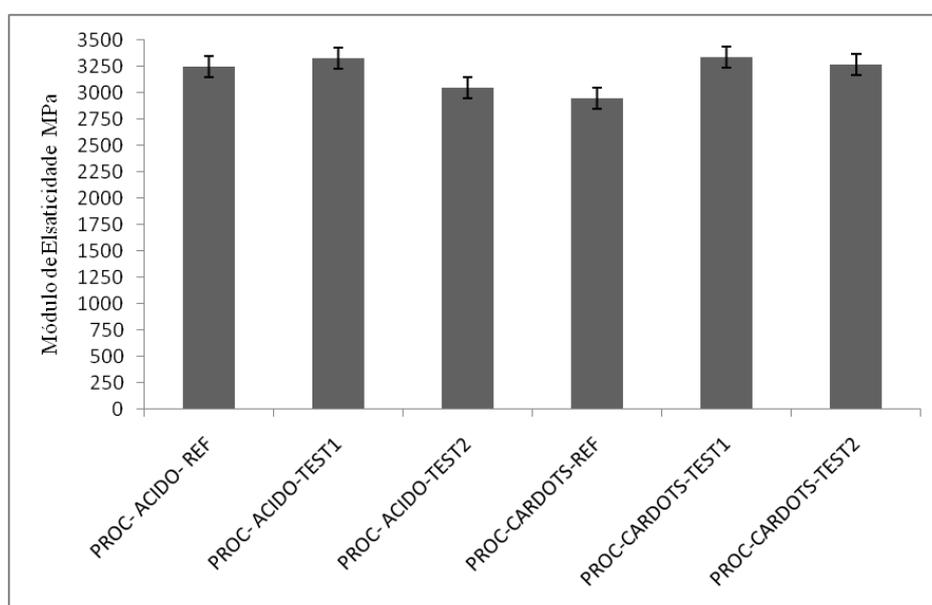


Figura 5.29 – Comparação entre os valores de módulo de elasticidade dos compósitos PROC-ACIDO e PROC-CARDOTS referência; teste 1 e teste 2.

5.4.8 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos corpos de prova do teste de autorreparo

Na figura 5.30 são apresentadas as micrografias das superfícies de fratura das amostras dos compósitos PROC-ACIDO e PROC-CARDOTS. São exibidas imagens das amostras em quatro estágios diferentes: primeira amostra, o corpo de prova sem sofrer nenhum esforço foi mergulhado no nitrogênio líquido e fraturado; a segunda amostra representa o corpo de prova que foi submetido a uma carga de 50% do valor total para sua ruptura, porém não foi esperado os 4 minutos de envelhecimento sob tensão. Após este ensaio, o corpo de prova foi mergulhado no nitrogênio líquido e fraturado; a terceira amostra, o corpo de prova foi submetido a uma carga de 50% do valor total para sua ruptura e mantido por 4 minutos como descrito no teste 1 do teste de autorreparo. Após este procedimento o corpo de prova foi mergulhado no nitrogênio líquido e fraturado; a quarta amostra, o corpo de prova foi submetido ao teste 2. Após este procedimento o corpo de prova foi mergulhado no nitrogênio líquido e fraturado.

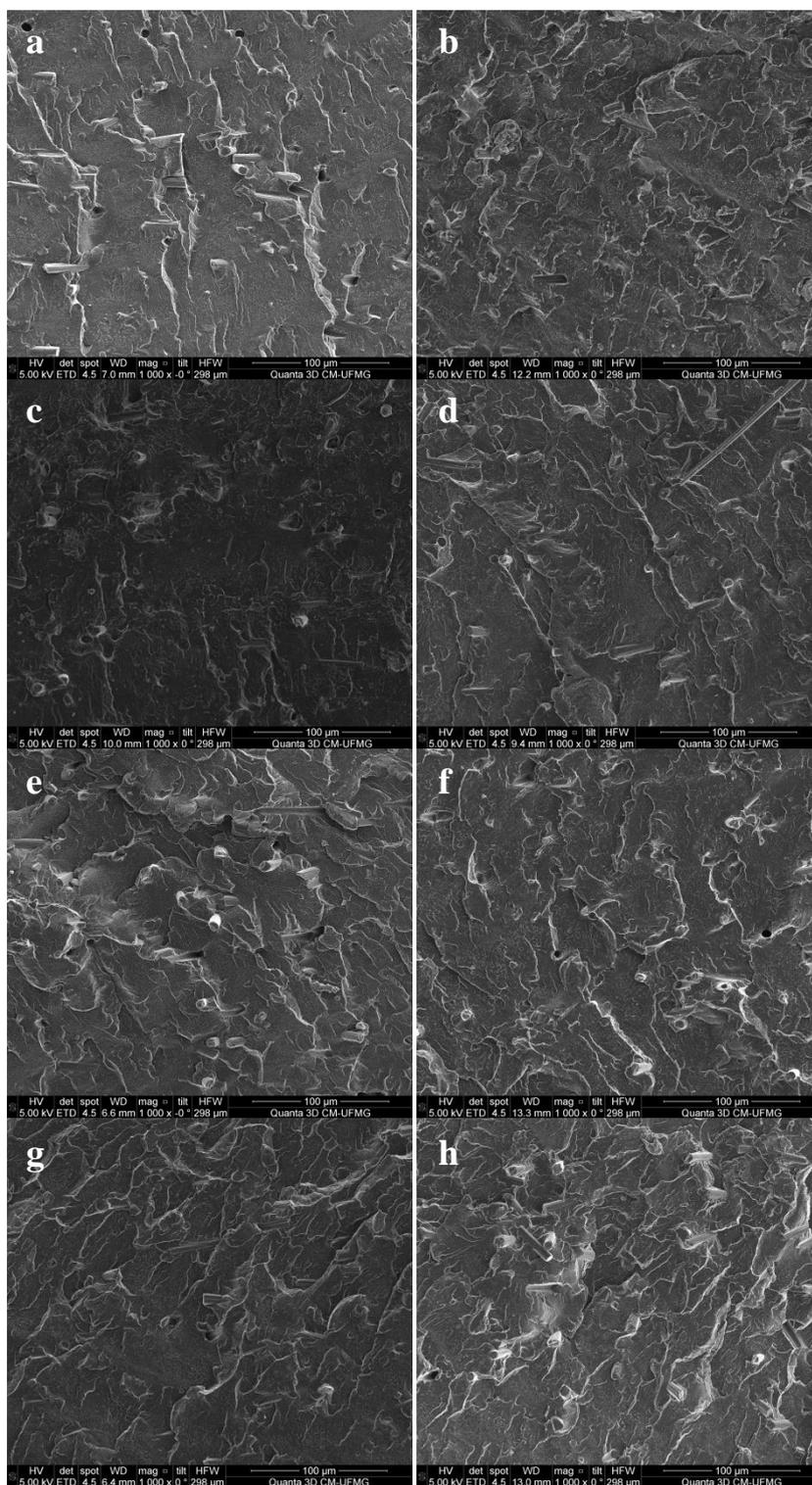


Figura 5.30 – Micrografias das amostras dos compósitos: (a) procedimento 1PROC-ACIDO, (b) procedimento 2 PROC-ACIDO, (c) procedimento 3 PROC-ACIDO (d) procedimento 4 PROC-ACIDO, (e) procedimento 1 PROC-CARDOTS, (f) procedimento 2 PROC-CARDOTS (g) procedimento 3 PROC-CARDOTS (h) procedimento 4 PROC-CARDOTS.

As imagens (b) e (f) da Figura 5.30 mostram um número maior de fibras arrancadas, o que indica que a etapa de danificação (carregamento das amostras a valores de força 50% daquelas necessárias para rompimento) foi eficiente no propósito de promover uma maior danificação dos materiais (mais extenso descolamento nas interfaces fibra-matriz). Já as imagens (g) e (h) relativas às amostras PROC-CARDOTS indicam uma menor concentração de fibras arrancadas, sugerindo que as condições de envelhecimento às quais as amostras foram submetidas (procedimentos 3 e 4) foram suficientes para promover autorreparo e, assim sendo, recuperar as características de adesão e interações interfaciais (interface fibra-matriz) dos sistemas a níveis semelhantes à dos materiais antes das etapas de danificação. Este mecanismo de autorreparo pode ser promovido por ligações químicas entre os pontos de carbono aderidos a FC (comprovada pelo método UV-vis) que apresentam grupamentos químicos em sua superfície como amino (NH_2), carboxila (COOH) e hidroxila (OH) (comprovado por técnicas CHN e Infravermelho) e a matriz de PMMA. Cheng Zhu e colaboradores apresentaram nanocompósitos com este tipo de ligação química ⁽²⁾. A Figura 5.31 apresenta a hipótese de autorreparo nos compósitos contendo PC na superfície das FC.

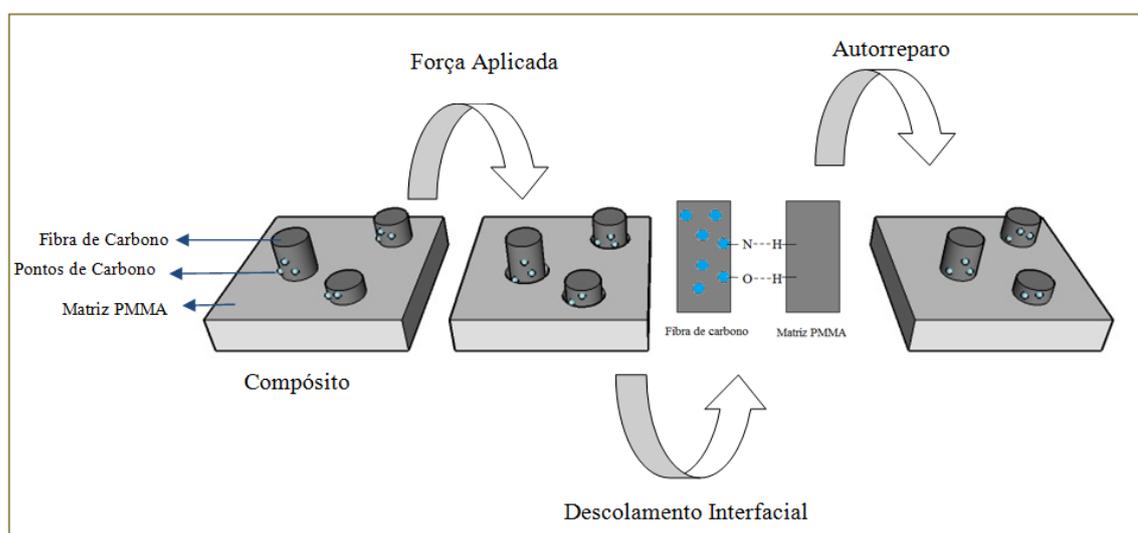


Figura 5.31– Ilustração da hipótese de autorreparo nos compósitos contendo PC.

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES

Pontos de carbono com grupos funcionais, como grupos carboxila e amina, foram produzidos pelo método de pirólise por micro-ondas. A técnica de CHN comprovou a presença do nitrogênio na composição dos PC. FTIR comprovou a presença dos grupos funcionais e por microscopia de transmissão foi possível observar partículas com tamanhos diferentes e próximos a 10nm. O espectro de fotoluminescência dos PC identificou bandas de emissão em diferentes comprimentos de onda para os PC. A concentração dos pontos de carbono depositados nas fibras de carbono foi avaliada e quantificada por espectroscopia UV-vis e valores médios em massa de 1,2% de PC em FC foram determinados. A fibra de carbono com diferentes tratamentos foi analisada por AFM e pode-se observar que a rugosidade da fibra contendo PC é menor em reação a FC com tratamento ácido sugere a incorporação dos PC na FC. Os compósitos produzidos por compressão a quente usando tecidos de FC não apresentaram resultado satisfatório, pois não houve integração suficiente entre polímero e os tecidos de fibras de carbono. Para os compósitos processados pelo misturador de alta intensidade, foi possível observar uma melhora das propriedades mecânicas em comparação com a matriz de PMMA. Em geral, os tratamentos de superfície realizados nas fibras de carbono (incluindo a deposição de pontos de carbono) não alteraram significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos. Os resultados de DMA e imagens MEV das superfícies de fratura também mostraram que os tratamentos de superfície aplicados às fibras de carbono não alteraram significativamente o grau de interação entre as fibras de carbono e o PMMA. No entanto, testes de autorreparo mostraram que os compósitos contendo pontos de carbono na superfície das FC restabeleceram suas propriedades após serem danificados em comparação com os compósitos que não apresentavam os pontos de carbono em sua composição. Esses resultados sugerem que os pontos de carbono na superfície da FC foram capazes de fornecer mecanismos reversíveis de interação fibra-PMMA. Assim, qualquer dano relacionado a descolamentos interfaciais de matriz de fibra (típico em processos de fratura compósitos) pode ser reparado através de interações reversíveis promovidas pelos pontos de carbono.

CAPÍTULO 7

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CUDJOE, E, KHANI, S., et al. Biomimetic Reversible Heat-Stiffening Polymer Nanocomposites. *ACS Cent. Sci.*, v.3, p.886-894, 2017.
2. ZHU, C., FU, Y., et al. Carbon Dots as Fillers Inducing Healing/Self-Healing and Anticorrosion Properties in Polymers. *Adv. Mater.*, v.29, p.1-8, 2017.
3. THAKUR, V. K., KESSLER, M. R. Self-healing polymer nanocomposite materials: A review. *Polymer.*, v.69, p.369 - 383, 2015.
4. MEURE, S., Wu, D. Y. The biomimetic approach to self healing polymer composite development in the aerospace industry. *CSIRO Manufacturing and Materials Technology.*, p.18-20, 2007.
5. ZHANG, P., Li, G. Advances in healing-on-demand polymers and polymer composites. *Progress in Polymer Science.*, v.57, p. 32-63, 2016.
6. ACATAY, K. Carbon fibers. In: SEYDIBEYOGLU, M. O. *Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites*: Woodhead Publishing, 22 de mai de 2017, v.6, c.6, p.123-151.
7. VIEIRA, K. O., BETTINI, J., et al. Synthesis of multicolor photoluminescent carbon Quantum dots functionalized with hydrocarbons of different chain lengths. *New Carbon Materials.*, v.32, p.1-10, 2017.
8. QU, S., WANG, X., et al. A Biocompatible Fluorescent Ink Based on Water-Soluble Luminescent Carbon Nanodots. *Angewandte Chemie International.*, v.51, p.12215 - 12218, 2012.
9. WOLDESENBET, E. Self-healing in single and multiple fiber(s) reinforced polymer composites. *EPJ Web of Conferences.*, v. 6, n.05002, p.1-9, 2010.

10. XU, X., RAY, R. et al. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *Journal of the American Chemical Society*, v.126, n.40, p.12736-12737, 2004.
11. WU, Z. L., LIU, Z. X., et al. Carbon dots: materials, synthesis, properties and approaches to long-wavelength and multicolor emission. *Journal of Materials Chemistry B*, v.5, p. 3785-3984, 2017.
12. JALEEL, J. A., PRAMOD, K. Artful and multifaceted applications of carbon dot in biomedicine. *Journal of Controlled Release*, v.269, p.302-321, 2018.
13. LI, H., KANG, Z. et al. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*, v.22, p.24230-24253, 2012.
14. DAS, R., BANDYOPADHYAY, R., et al. Carbon quantum dots from natural resource: A review. *Materials Today Chemistry*, v.8, p.96-109, 2018.
15. BAKER, S. N. e BAKER, G. A. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. *Angewandte Chemie*, v.49, p. 6726-6744, 2010.
16. SUN, Y., ZHOU, B., et al. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. *Journal American Chemical Society*, v.24, n.128, p.7756-7757, 2006.
17. PENG, Z., HAN, X., et al. Carbon dots: Biomacromolecule interaction, bioimaging and nanomedicine. *Coordination Chemistry Reviews*, v.343, p.256-277, 2017.
18. MISHRA, V., PATIL, A., et al. Carbon dots: emerging theranostic. *Drug Discovery Today*, v.0, p.1-14, 2018.
19. TIAN, L., GHOSH, D., et al. Nanosized Carbon Particles From Natural Gas Soot. *Chemistry Materials*, v.21, n.13, p.2803-2809, 2009.
20. ZHU, S., SONG, Y., et al. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. *Nano Research*, v. 8, p.355-381, 2015.

21. DEMCHENKO, A. P., DEKALIUK M. O. Novel fluorescent carbonic nanomaterials for sensing and imaging. *Methods Applications Fluorescence.*, v.1, n.4, p.1-17, 2013.
22. ZHENG, X.T., ANANTHANARAYANAN, A., et al. Glowing graphene quantum dots and carbon dots: properties, syntheses, and biological applications. *Small.*, v.11, p.1620-1636, 2015.
23. RAY, S. C., SAHA, A., et al. Fluorescent Carbon Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Bioimaging Application. *Journal. Physical. Chemistry. C.*, v. 113, n.43, p.18546-18551, 2009.
24. SUN, Y., WANG, X., et al. Doped Carbon Nanoparticles as a New Platform for Highly Photoluminescent Dots. *Journal of Physical Chemistry C Nanomaterials Interfaces.* , v.112,n.47, p.18295-18298, 2008.
25. LIU,C., ZHANG,P., et al. Nano-carrier for gene delivery and bioimaging based on carbon dots with PEI-passivation enhanced fluorescence. *Biomaterials.*,v.13, n.3, p. 3604-3613, 2012.
26. ROY, P., CHEN, P., et al. Photoluminescent carbon nanodots: synthesis, physicochemical properties and analytical applications. *Materials Today.*, v.18, n.8, p. 447-458, 2015.
27. RIGGS, J. E., GUO, Z., et al. Strong Luminescence of Solubilized Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society.*, v.122, n.24, p. 5879-5880,2000.
28. WU, Z. L., ZHANG, P.,et al. One-pot hydrothermal synthesis of highly luminescent nitrogen doped amphoteric carbon dots for bioimaging from Bombyx mori silk natural proteins. *Journal of Materials Chemistry.*, v.1, n.22, p.2868-2873, 2013.
29. NEWCOMB, B. A. Processing, structure, and properties of carbon fibers. *Composites: Part A.*, v.91, p. 262-282, 2016.
30. EDMONDS, T. E. Electroanalytical applications of carbon fibre. *Analytica Chimica Acta.*, v.175, p.1-22,1985.

31. SMITH, M. New developments in carbon fiber. *Reinforced Plastics*, v.62, n.5, p.266-269, 2018.
32. YUSOF, N., ISMAIL, A.F. Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.93, p.1-13, 2012.
33. ORÉFICE R. L., et al. *Biomateriais Fundamentos e Aplicações*. 1^a ed. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. v.unico.
34. BRADLEY, A. The properties of carbon fibers. In: BUNSELL, A.R., *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres*. Woodhead Publishing, out 2009, p. 841-871.
35. TANAKA, F., OKABE, T. *Comprehensive Composite Materials II*, Historical Review of Processing, Microstructures, and Mechanical Properties of PAN-Based Carbon Fibers. Japan, 2018, v.1.
36. ZHAO, F., HUANG, Y. Preparation and properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane and carbon nanotube grafted carbon fiber hierarchical reinforcing structure. *Journal of Materials Chemistry*, v.21, p.2867, 2011.
37. FANG, J., XIE, Z., et.al. Co-deposition of carbon dots and reduced graphene oxide nanosheets on carbon-fiber microelectrode surface for selective detection of dopamine. *Applied Surface Science*, v.412, p.131-137, 2017.
38. KUMAR, A., STEPHENSON, L. D., et al. Self-healing for steel. *Progress in Organic Coatings*, v.55, n.3, p.207-302, 2006.
39. SCHEINER, M., DICKENS, T. J., et.al. Progress Towards Self-healing Polymers for Composite Structural Applications. *Polymer*, v.83, p. 260-282, 2016.
40. WHITE, S. R., SOTTOS, N. R., et.al. Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, v.409, p. 794-797, 2001.
41. YANG, Y., DING, X. et al. Chemical and physical aspects of self-healing materials. *Progress in Polymer Science*. v.49-50, p.34-59, 2015.

42. GIL, C.S.B, PATRICIO, P. S. O., et al. Improved self-healing properties of collagen using polyurethane microcapsules containing reactive diisocyanate. *Polymer Int.*, v. 65, p.721–727, 2016.
43. GHEZZO, F., SMITH, D.R., et al. Development and Characterization of Healable Carbon Fiber Composites with a Reversibly Cross Linked Polymer. *Journal of Composite Materials.* , v. 44, n.13,p.1587-1603, 2010.
44. PONNUSAMI, S. A.,KRISHNASAMY, A., et.al. A cohesive-zone crack healing model for self-healing materials. *International Journal of Solids and Structures.*, v.134, p.249–263, 2018.
45. SANTOS, M. C., PATRÍCIO, P. S. O., et al. External Stimulus - Responsive Interfaces in Polymer Nanocomposites. *Polymer Composites.*, v.37,n.5, p.1342-1349, 2014.
46. LIU, J., SONG, G. et al. Self-Healing in Tough Graphene Oxide Composite Hydrogels. *Journals macromolecular Rapid Communications.*,v.34, n.12, p.1002-1007, 2013.
47. YANG, Y., URBAN, M. W. Self-healing polymeric materials. *Journal The Royal Society of Chemistry.*v.42.n.17, p.1-22, 2013.
48. LUO, W.,ZHANG, B., et al. Enhanced interfacial adhesion between polypropylene and carbon fiber by graphene oxide/polyethyleneimine coating. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.*, v. 51, p. 129-139, 2017.
49. LIU, L. JIA, C., et.al. Interfacial characterization, control and modification of carbon fiber. *Composites Science and Technology.*, v.121, p.56 - 72, 2015.
50. SHARMA, M.,GAO, S. , et.al. Carbon fiber surfaces and composite interphases. *Composites Science and Technology.*, v.102, p. 35-50, 2014.

51. BEKYAROVA, E., THOSTENSON, E. T. et al. Multiscale Carbon Nanotube-Carbon Fiber Reinforcement for Advanced Epoxy Composites. *Langmuir.*, v.23, n.7, p. 3970-3974, 2007.
52. GREEF, N.ZHANG, L., et.al. Direct growth of carbon nanotubes on carbon fibers: Effect of the CVD parameters on the degradation of mechanical properties of carbon fibers. *Diamond & Related Materials.*, v.51, p.39-48, 2015.
53. BIJWE, J., SHARMA, M. Carbon fabric-reinforced polymer composites and parameters controlling tribological performance. In: DAVIM, J. P. *Wear of advanced materials*. John Wiley & Sons, 2011, v.1, c.1, p.1-59.
54. BHUVANA, T.,KUMAR, A., et al. Contiguous Petal-like Carbon Nanosheet Outgrowths from Graphite Fibers by Plasma CVD. *ACS Applied Materials & interfaces.* v. 2,n. 3, p. 644–648, 2012.
55. FERNANDEZ, B., ARBELAIZ,A., et al. A comparative study on the influence of epoxy sizings on the mechanical performance of woven carbon fiber-epoxy composites. *Polymer Composite.*, v. 25, n.3, p.319-330, 2004.
56. ZHANG, X., KANG, S., et al. Latent curing agent modified epoxy sizing agent for high modulus carbon fiber. *The Open Materials Science Journal.*, v.5, n.1, p.104-108, 2011.
57. SHIM, JW., PARK, SJ., et al. Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. *Carbon.*, v.39, n.11, p.1635-1642, 2001.
58. TIWARI. S., BIJWE. J., et al. Tribological studies on polyetherimide composites based on carbon fabric with optimized oxidation treatment. *Wear*, v.271, n.9, p.2256-2260, 2011.
59. ZHANG, X.,FAN, X., et.al. Interfacial Microstructure and Properties of Carbon Fiber Composites Modified with Graphene Oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces.*,v.4, n.3, p.1543-1552, 2012.

60. YAMAMOTO,T., UEMATSU, K., et al. Enhancement of mechanical properties of carbon fiber reinforced thermoplastic using colloidal techniques. *Procedia Manufacturing*,v.15, p.1738-1745, 2018.
61. MOHAMMAD I. S., YAN D., et.al. Grafting carbon nanotubes directly onto carbon fibers for superior mechanical stability: Towards next generation aerospace composites and energy storage applications. *Carbon*, v. 96, p.701-710, 2016.
62. CHU C., GE H., et al. Interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fiber composite modified with carbon dots. *Composites Science and Technology*. v. 184,p.1-9, 2019.
63. CHIPARA, A. C., CHIPARA, D. M., et al. Raman Spectroscopy of Carbonaceous . *A Concise Review. Spectroscopy*., v.26 n.10, 2011.
64. ZHANG F., LEE D.,et al. PMMA–mesocellular foam silica nanocomposites prepared through batch emulsion polymerization and compression molding. *Polymer*. v. 50, p. 4768-4774, 2009.
65. WANG, C., LIU, N., et.al. A Rapid and Efficient Self-Healing Thermo-Reversible Elastomer Crosslinked with Graphene Oxide. *Advanced Materials*., v. 25, p. 5785-5790, 2013.
66. XU H., QU. M, et.al. Conductivity of poly(methyl methacrylate) composite films filled with ultrahigh aspect ratio carbon fiber. *Composites Science and Technology*., v. 181, p. 1-8, 2019.
67. SREENATH P.R., MANDAL S., et.al. Remarkable synergetic effect by in-situ covalent hybridization of carbon dots with graphene oxide and carboxylated acrylonitrile butadiene rubber. *Polymer*., v. 175, p. 283-293, 2019.

68. YANG B., XUAN F., et.al. Multi-functional interface sensor with targeted IFSS enhancing, interface monitoring and self-healing of GF/EVA thermoplastic composites. *Polymer.*, v. 167, p. 86-95, 2018.

APÊNDICE A

São mostrados neste apêndice os dados estatísticos ANOVA para os corpos de prova dos ensaios mecânicos realizados para cada compósito avaliado.

Análise de Flexão dos Compósitos por Compressão a Quente (Tecido FC) – Teste ANOVA (95%)

Compósitos por Compressão a Quente (Tecido FC) - **Teste Flexão** Resistência Mecânica

Grupo	Média	<i>F</i>	<i>Valor- P</i>	<i>F crítico</i>
PMMA	47,952	11,24685	6,04.E ⁻⁰⁵	2,866081
FC-PURA	54,446			
FC-ACETONA	35,036			
FC- ACIDO	31,312			
FC-CARDOTS	39,418			

Compósitos por Compressão a Quente (Tecido FC) - **Teste Flexão** Módulo de Elasticidade

Grupo	Média	<i>F</i>	<i>Valor- P</i>	<i>F crítico</i>
PMMA	2633,8	21,95913	4,4.E ⁻⁰⁷	2,866081
FC-PURA	2433,8			
FC-ACETONA	1983,9			
FC- ACIDO	1812,2			
FC-CARDOTS	2143,6			

Análise de Tração dos Compósitos por Misturador de Alta Intensidade – Teste ANOVA (95%)

Compósitos Misturador de Alta Intensidade - **Teste Tração** Resistência Mecânica

Grupo	Média	<i>F</i>	<i>Valor- P</i>	<i>F crítico</i>
PROCPMMA	40,72	3,29756202	0,01117	2,371781
PROC-PURA	48,21			
PROC-ACETONA	47,24			
PROC- ACIDO	46,74			
PROC-CARDOTS	45,02			
PROC-CARDOTS1	48,04			
PROC-CARDOTS2	44,76			

Compósitos Misturador de Alta Intensidade - **Teste Tração** Módulo de Elasticidade

Grupo	Média	<i>F</i>	<i>Valor- P</i>	<i>F crítico</i>
PROCPMMA	2862,5	4,09118476	0,00326	2,371781
PROC-PURA	2866			
PROC-ACETONA	2801,3			
PROC- ACIDO	3164,3			
PROC-CARDOTS	2791			
PROC-CARDOTS1	2731,1			
PROC-CARDOTS2	2686			

Análise de Flexão dos Compósitos por Misturador de Alta Intensidade – Teste ANOVA(95%)

Compósitos Misturador de Alta Intensidade - **Teste Flexão** Resistência Mecânica

Grupo	Média	<i>F</i>	<i>Valor- P</i>	<i>F crítico</i>
PROCPMMA	63,47	5,451407467	0,000769204	2,445259395
PROC-PURA	86,48			
PROC-ACETONA	85,1			
PROC- ACIDO	91,36			
PROC-CARDOTS	85,97			
PROC-CARDOTS1	78,59			
PROC-CARDOTS2	83,42			

Compósitos Misturador de Alta Intensidade - **Teste Flexão** Módulo de Elasticidade

Grupo	Média	<i>F</i>	<i>Valor- P</i>	<i>F crítico</i>
PROCPMMA	2705,75	4,32897	0,003277	2,445259
PROC-PURA	3338,6			
PROC-ACETONA	3181,6			
PROC- ACIDO	3239,6			
PROC-CARDOTS	2940,2			
PROC-CARDOTS1	3315			
PROC-CARDOTS2	2811,2			

Análise de Flexão dos Compósitos por Misturador de Alta Intensidade – Teste ANOVA (95%) - TESTE AUTORREPARO

Compósitos Misturador de Alta Intensidade TESTE AUTORREPARO - **Teste Flexão** Resistência Mecânica

Grupo	Média	<i>F</i>	<i>Valor- P</i>	<i>F crítico</i>
PROC-ACIDO-REF	91,36	5,215256	0,035499	4,45897
PROC-ACIDO-TEST1	84,97			
PROC-ACIDO-TEST2	75,59			

Compósitos Misturador de Alta Intensidade TESTE AUTORREPARO - **Teste Flexão** Módulo de Elasticidade

Grupo	Média	<i>F</i>	<i>Valor- P</i>	<i>F crítico</i>
PROC-ACIDO-REF	3239,6	0,938598	0,430353	4,45897
PROC-ACIDO-TEST1	3324,333			
PROC-ACIDO-TEST2	3042			

Compósitos Misturador de Alta Intensidade TESTE AUTORREPARO - **Teste Flexão** Resistência Mecânica

Grupo	Média	<i>F</i>	<i>Valor- P</i>	<i>F crítico</i>
PROC-CARDOTS-REF	85,97	2,163044	0,177443	4,45897
PROC-CARDOTS-TEST1	92,00			
PROC-CARDOTS-TEST2	83,56			

Compósitos Misturador de Alta Intensidade - TESTE AUTORREPARO - **Teste Flexão** Módulo de Elasticidade

Grupo	Média	<i>F</i>	<i>Valor- P</i>	<i>F crítico</i>
PROC-CARDOTS-REF	2940,2	5,352496	0,046336	5,143253
PROC- CARDOTS-TEST1	3338			
PROC- CARDOTS-TEST2	3267			