

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

BÁRBARA SILVA SALES GUIMARÃES

**Estudo do Tratamento Superficial de Fibras de Carbono para  
Aplicação no Setor Aeronáutico**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2018

BÁRBARA SILVA SALES GUIMARÃES

**Estudo do Tratamento Superficial de Fibras de Carbono para  
Aplicação no Setor Aeronáutico**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Eduardo De Carvalho.  
Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Alves Cairo.

LONDRINA

2018

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço e dedico este trabalho a minha família. Ao meu pai Cláudio Sales Guimarães, a minha mãe Vanila Trevenzoli Silva Guimarães e ao meu irmão Yuri Silva Sales Guimarães, que sempre estiveram ao meu lado e forneceram a base para que eu pudesse alcançar meus objetivos com sucesso.

Agradeço ao meu orientador Dr. Luiz Eduardo de Carvalho pelo seu tempo, dedicação, sabedoria, paciência e amizade.

Agradeço ao meu co-orientador, Dr. Carlos Alberto Alves Cairo, pelo apoio para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Laboratório de Caracterização Estrutural do DEMa – UFSCar por fornecer facilidade para obtenção de resultados utilizando equipamentos da instituição.

Agradeço a Dr<sup>a</sup>. Priscila Schroeder Curti, do Departamento Acadêmico de Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná- Campus Londrina, por ceder e acompanhar o uso da sua estufa à vácuo.

Agradeço aos meus amigos, Matilde Galvão, Laiew Lucena, Rafael Morel, Vinicius Maia e Gean Zapateiro por me lembrarem sempre que eu me esqueço do meu valor.

Agradeço o meu namorado, Matheus Saccardo, por todo o amor e compreensão.

E por último, agradeço ao Senhor por todas as dificuldades para o desenvolvimento deste trabalho, pois com elas me tornei mais forte.



## TERMO DE APROVAÇÃO

**BÁRBARA SILVA SALES GUIMARÃES**

### ESTUDO DO TRATAMENTO SUPERFICIAL DE FIBRAS DE CARBONO PARA APLICAÇÃO NO SETOR AERONÁUTICO

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 18 de Junho de 2018 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Francisco Rosário  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

Prof. Dr. Márcio Florian  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

Prof. Dr. Luiz Eduardo de Carvalho  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sílvia Midori Higa  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)  
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

Se você quer chegar onde a maioria não chega, faça o que a maioria não faz.

*Bill Gates*

## RESUMO

GUIMARÃES, B. S. S. **Estudo do Tratamento Superficial de Fibras de Carbono para Aplicação no Setor Aeronáutico**. 2018. 59 p. Trabalho de conclusão de curso de Engenharia de Materiais – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2018.

Fibras de carbono apresentam propriedades singulares e são alvo de pesquisas que conciliam arte, ciência e tecnologia. Uma de suas mais valiosas aplicabilidades é como reforço em compósitos de matrizes termorrígidas no setor aeronáutico. O estudo para aprimorar a adesão interfacial, já que é o local onde mais ocorrem falhas estruturais, entre reforço e matriz, é um importante avanço para a área de materiais compósitos. O objetivo deste trabalho foi a aplicação de um tratamento superficial oxidativo nas fibras de carbono utilizando ácido nítrico, onde foram usadas fibras de carbono com 3K filamentos e com 12K filamentos. Após o tratamento superficial, limpeza e secagem adequadas, foram feitos compósitos utilizando resina epóxi como matriz. O mesmo foi feito utilizando fibras de carbono sem tratamento superficial para o âmbito de comparações das propriedades mecânicas e morfológicas. Testes de tração, picnometria, espectroscopia de raios X por dispersão em energia e de microscopia eletrônica de varredura foram usados para a investigação das alterações realizadas. Mudanças morfológicas superficiais nas fibras de carbono foram observadas, alterando a rugosidade e as percentagens de elementos químicos que interagem com a resina epóxi. Os valores das propriedades mecânicas, como resistência à tração e módulo de elasticidade, obtiveram acréscimo de 11% e 26% para os compósitos que utilizaram as fibras de carbono 3K tratadas e, um aumento de 6% e 16% para os compósitos que utilizaram as fibras de carbono 12K tratadas.

**Palavras-chave:** Fibras de Carbono. Tratamento Superficial. Adesão Interfacial. Caracterização Mecânica.

## ABSTRACT

GUIMARÃES, B. S. S. **Carbon Fibers Surface Treatment Study for Application in the Aeronautical Industry**. 2018. 59 p. Trabalho de conclusão de curso de Engenharia de Materiais – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2018.

Carbon fibers have unique properties and are the subject of research that reconciles art, science and technology. One of its most valuable applications is reinforcement in composites of thermosetting matrix in the aeronautical sector. The study to improve the interfacial adhesion between reinforcement and the matrix, since the interface is the place where more structural failures occur, is an important advance for the area of composite materials. The objective of this work was the application of an oxidative surface treatment in carbon fibers using nitric acid, where carbon fibers with 3K filaments and 12K filaments were used. The application time was 60 minutes and the methodology used was by immersion. After the appropriate surface treatment, cleaning and drying, composites were made using epoxy resin as support. The same was done using carbon fibers without surface treatment for the comparison of the mechanical and morphological properties. Traction tests, pycnometry, energy dispersive X ray spectroscopy and scanning electron microscopy were applied for the study of interfacial adhesion enhancement. Efficient surface morphological changes were achieved in carbon fibers, altering the roughness and percentages of chemical elements that will interact with the epoxy resin. The values of the mechanical properties, such as tensile strength and modulus of elasticity, increased by 11% and 26% for the composites using the treated 3K carbon fibers and a 6% and 16% increase for the composites that used the 12K carbon fibers treated.

**Keywords:** Carbon Fibers. Superficial Treatment. Interfacial Adhesion. Mechanical Characterization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estrutura molecular do homopolímero da PAN. ....	18
Figura 2	– Esquema da fabricação de fibras de carbono a partir de poliacrilonitrila (PAN). ....	20
Figura 3	– Conversão química da PAN em fibra de carbono. ....	22
Figura 4	– Modelo tridimensional da superfície da FC precursora da PAN proposto por Diefendorf e Tokarsky em 1975, onde (a) são os microdomínios e, (b) representa o modelo estrutural.....	23
Figura 5	– Avanço da porcentagem global (de peso) do uso de materiais compósitos no setor de fabricação de aeronaves: (a). BOEING 777; (b). AIRBUS A380 e (c). EMBRAER 170) (cortesia da Embraer).....	24
Figura 6	– Uso de compósitos no Boeing 787.....	25
Figura 7	– Distinção entre interfase e interface dos materiais compósitos.....	27
Figura 8	– Ilustração esquemática da superfície de um reforço polimérico em forma de fibra. ....	29
Figura 9	– Mecanismos de cura de uma resina epóxi. ....	30
Figura 10	– Representação das ligações químicas entre o anel epóxi com grupos ativos da superfície da fibra de carbono.....	31
Figura 11	– Diagrama das divisões e subdivisões dos tratamentos superficiais aplicados em fibras de carbono.....	31
Figura 12	– Possíveis grupos funcionais incorporados na superfície das fibras de carbono após tratamento superficial oxidativo. ....	32
Figura 13	– MEV das amostras de FC: (a). referência; (b) tratadas com ácido nítrico por 60 minutos e, (c) tratadas com ácido nítrico por 180 minutos. ....	34
Figura 14	– Diagrama representativo da metodologia da pesquisa. ....	38
Figura 15	– Diagrama representando as etapas que foram seguidas na modificação da superfície dos tecidos de FC.....	38
Figura 16	– Estufa a Vácuo TE-395. ....	39
Figura 17	– Bomba de vácuo. ....	40
Figura 18	– Máquina de Ensaio Universal WDW-100E.....	41
Figura 19	– Processo de tratamento oxidativo: (a). imersão dos tecidos de fibras de carbono no ácido nítrico; (b). valor do vacuômetro da estufa à vácuo; e (c). fibras desmembradas.....	42



Figura 20 – Processo de fabricação: (a). montagem do processo e aplicação do vácuo; (b) valor do vácuo padrão utilizado no manômetro.....	43
Figura 21 – Aparato experimental para determinação da densidade relativa (Picnometria).....	45
Figura 22 – Microscopia Eletrônica de Varredura: (a). regiões A, B e C da FC 3K sem tratamento; (b). regiões A, B e C da FC 3K tratadas.....	49
Figura 23 – Microscopia Eletrônica de Varredura: (a). regiões A, B e C da FC 12K sem tratamento; (b). regiões A, B e C da FC 12K tratada.....	50
Figura 24 – Corpos de prova: (a). corpos de prova padronizados e etiquetados; (b). fratura do corpo de prova durante ensaio de tração.....	51
Figura 25 – Gráfico Tensão x Deformação de Compósitos com FC 3K e 12K Tratadas e Sem Tratamento.....	52

## LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Classificação dos tipos de Fibras de Carbono. ....	21
Tabela 2 – Faixas dos valores das propriedades mecânicas dos sistemas epóxi curados. ....	30
Tabela 3 – Composição atômica de amostras de FC sem tratamento e após tratamento químico.....	33
Tabela 4 – Composição atômica de amostras de FC após tratamento químico com diferentes tempos de imersão em ácido nítrico. ....	33
Tabela 5 – Propriedades mecânicas do monofilamento de FC. ....	35
Tabela 6 – Propriedades mecânicas do compósito C/C.....	35
Tabela 7 – Listagem dos materiais e seus respectivos fornecedores. ....	37
Tabela – Dados do processo de fabricação. ....	44
Tabela 9 – Massas específicas dos materiais utilizados segundo os fornecedores. ....	44
Tabela 10 – Densidades dos compósitos.....	45
Tabela 11 – Volumes e Frações volumétricas calculadas.....	47
Tabela 12 – Percentagem de elementos químicos por região das FC 3K e das FC 12K.....	48
Tabela 13 – Propriedades Mecânicas dos compósitos com FC 3K e FC 12K. ....	52

## LISTA DE ABREVIATURAS

PANox	Poliacrilonitrila Oxidada
PAN	Poliacrilonitrila
FC	Fibra de Carbono
DCTA	Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
C/C	Compósito de matriz carbonosa com reforço de fibra de carbono
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ITA	Instituto Tecnológico da Aeronáutica
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
3K	3.000 filamentos
12K	12.000 filamentos

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>16</b>
<b>4</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>17</b>
<b>4.1</b>	<b>Fibras de Carbono</b> .....	<b>17</b>
<b>4.2</b>	<b>Uso do precursor poliacrilonitrila no manufaturamento de fibras de carbono</b> .....	<b>18</b>
<b>4.3</b>	<b>Tipos de fibras de carbono</b> .....	<b>20</b>
<b>4.4</b>	<b>Constituição química e estrutural da superfície da fibra de carbono a partir da PAN</b> .....	<b>21</b>
<b>4.5</b>	<b>Aplicação de compósitos carbono/epóxi no setor aeronáutico.</b> .....	<b>23</b>
<b>4.6</b>	<b>Interface fibra-matriz</b> .....	<b>26</b>
<b>4.7</b>	<b>Teorias de adesão reforço-matriz</b> .....	<b>27</b>
<b>4.7.1</b>	<b>Adesão por ligações químicas</b> .....	<b>28</b>
<b>4.7.2</b>	<b>Adesão mecânica</b> .....	<b>28</b>
<b>4.8</b>	<b>Características da resina epóxi e sua interação química com a superfície da fibra de carbono</b> .....	<b>29</b>
<b>4.9</b>	<b>Tratamentos superficiais em fibras de carbono com ênfase em oxidação em fase líquida por método químico</b> .....	<b>31</b>
<b>4.9.1</b>	<b>Tratamento superficial utilizando ácido nítrico</b> .....	<b>33</b>
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>37</b>
<b>5.1</b>	<b>Materiais</b> .....	<b>37</b>
<b>5.2</b>	<b>Métodos</b> .....	<b>37</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>42</b>

<b>6.1</b>	<b>Tratamento Químico Oxidativo Superficial dos Tecidos de Fibra de Carbono.....</b>	<b>42</b>
<b>6.2</b>	<b>Produção dos Compósitos .....</b>	<b>43</b>
<b>6.3</b>	<b>Massa Específica dos Componentes do Compósito.....</b>	<b>44</b>
<b>6.4</b>	<b>Frações Volumétricas .....</b>	<b>46</b>
<b>6.5</b>	<b>Análise Química.....</b>	<b>47</b>
<b>6.6</b>	<b>Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>48</b>
<b>6.7</b>	<b>Comportamento Mecânico .....</b>	<b>50</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>54</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>56</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>57</b>

## INTRODUÇÃO

As fibras de carbono (FC) são amplamente utilizadas no setor aeroespacial como reforço em compósitos, sendo aplicadas em mísseis, aeronaves de geometrias complexas e foguetes (REZENDE; BOTELHO, 2000).

A FC é um material sintético produzido pela pirólise controlada de alguns precursores, sendo que a poliacrilonitrila é o precursor que fornece melhores propriedades mecânicas (LUBIM, 1982; LEVY; PARDINI, 2006).

Atualmente uma importante diretriz em pesquisas é o comportamento da adesão interfacial em compósitos, especificamente entre a fibra de carbono utilizada como reforço em matrizes poliméricas. A adesão é um dos principais parâmetros a ser considerado na resistência mecânica e, conseqüentemente, no desempenho estrutural dos compósitos, pois as tensões atuantes são transmitidas pela matriz para o reforço através da interface (SILVESTRE FILHO, 2001).

Os tratamentos superficiais que podem ser empregados na superfície das fibras de carbono são divididos em oxidantes e não oxidantes. Esses tratamentos tem o objetivo de melhorar a adesão interfacial por formação de centros ativos, mudanças na rugosidade superficial ou outras incorporações/modificações (LUBIM, 1982; LEVY; PARDINI, 2006). O estudo das técnicas que melhoram a adesão interfacial entre matriz e reforço dos compósitos é um desafio, pois ainda é pouco desenvolvido no Brasil.

Este trabalho teve como propósito analisar os efeitos de uma metodologia de tratamento superficial oxidativo, utilizando ácido nítrico para modificar a superfície da fibra de carbono e, conseqüentemente interferindo na adesão fibra/matriz no compósito FC/epóxi.

## **2 OBJETIVO**

Para o presente trabalho foram determinados o objetivo geral e os objetivos específicos, que serão listados a seguir:

### **2.1 Objetivo Geral**

Realizar tratamento superficial nas fibras de carbono utilizando ácido nítrico para alterar a adesão interfacial do compósito carbono/epóxi, alcançando conseqüentemente, um aumento na adesão mecânica que melhora o desempenho mecânico estrutural do compósito.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Realizar o tratamento químico superficial utilizando ácido nítrico nas fibras de carbono;
- Produzir compósitos com matriz de resina epóxi utilizando bolsa de vácuo;
- Utilizar a técnica de picnometria para determinar a densidade dos compósitos;
- Calcular as frações volumétricas da matriz, das fibras e dos vazios;
- Determinar a composição química da superfície das fibras de carbono não tratadas e tratadas;
- Analisar a superfície das fibras de carbono não tratadas e tratadas utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Determinar e comparar a resistência à tração e o módulo elástico do compósito com fibras de carbono tratadas e não tratadas para comparações de desempenho mecânico.

### 3 JUSTIFICATIVA

Fibras de carbono são materiais sinônimos de leveza e alta resistência, além de apresentarem função estética apreciável. São materiais com vasta aplicabilidade, como, por exemplo, no setor de construção civil, na indústria aeronáutica e aeroespacial, em carros da Fórmula 1, nos itens esportivos entre outros. Com toda essa atratividade, é um material que precisa ser estudado para a otimização na sua produção, empregabilidade em novos setores e, para diminuição do seu custo. O tratamento superficial de fibras de carbono é de suma importância para melhorar a adesão interfacial com matrizes termorrígidas, alcançando assim propriedades mecânicas mais elevadas, como, por exemplo, o aumento da resistência a tração de compósitos. Para o setor aeronáutico, realizar o tratamento superficial, especificamente os oxidativos, em fibras de carbono é essencial para melhorar a adesão do compósito e, conseqüentemente evitar falhas dos componentes estruturais de suas aeronaves. O estudo de técnicas que melhoram a adesão interfacial entre reforço e matriz são ainda pouco desenvolvidas no Brasil, e isso é um atrativo para estudantes de engenharia que procuram se destacar de alguma forma no mercado de trabalho na área de compósitos, aplicando conhecimentos que foram desenvolvidos durante o curso de graduação em Engenharia de Materiais.



## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 Fibras de Carbono

Fibras de carbono são fibras sintéticas que se referem a uma variedade de produtos filamentosos compostos por uma elevada quantidade de carbono e que possuem filamentos de 5 a 15  $\mu\text{m}$  de diâmetro (LUBIN, 1982). Fibras de carbono são produzidas por meio de pirólise controlada de alguns precursores, como, por exemplo, poliacrilonitrila (PAN), fibras de celulose (rayon, algodão), piches de petróleo e alcatrão de hulha. O processo de pirólise consiste em tratar o precursor termicamente, removendo oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, originando fibras de carbono (LEVY; PARDINI, 2006).

Em 1878, Thomas Edison produziu filamentos de carbono utilizando como precursor o algodão, para aplicação como filamentos de lâmpadas elétricas. Nos anos 50, a primeira fibra contínua carbonizada utilizando rayon sintético foi produzida e, comercializada para aplicações na indústria aeroespacial, especificamente em mísseis. Todavia, fibras de carbono manufaturadas com precursor de rayon, possuíam baixo rendimento, além de não ser alcançado propriedades de resistência mecânica satisfatórias (LEVY NETO, PARDINI, 2006; WIEBECK, 2005).

No Japão e nos Estados Unidos em meados da década de 60, foi desenvolvido o processamento utilizando como precursora a PAN para obtenção de fibras de carbono. Atualmente, é o método mais utilizado para fabricação de fibras de carbono comerciais, alcançando um valor superior à 90% da metodologia de produção mundial (WIEBECK, 2005).

Ao decorrer dos anos 70, os estudos se voltaram para a tentativa de diminuição do custo na produção das fibras de carbono, empregando como precursor o piche. A comercialização das fibras de carbono advindas de cristal líquido do piche foi feita pela *Union Carbide*, que infelizmente não obteve sucesso, já que a resistência à compressão das fibras era insuficiente e, o custo alto do processo da fabricação do cristal líquido do piche limitaram o desenvolvimento de fibras de carbono com características de alto módulo (WIEBECK, 2005).

Após detectar que as fibras de carbono de elevado módulo eram manufaturadas adequadamente utilizando PAN como precursor, todas as pesquisas que estavam relacionadas à produção de fibras de carbono perceberam que as propriedades

mecânicas desejadas estavam correlacionadas com o aumento da cristalinidade, orientação e diminuição de defeitos na fibra, utilizando essas novas informações para o desenvolvimento de pesquisas mais aprofundadas (LEVY NETO, PARDINI, 2006; WIEBECK, 2005).

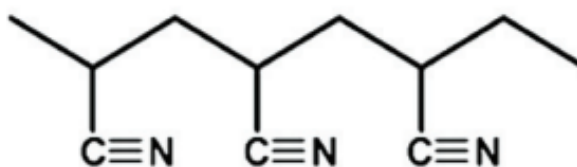
A PAN tornou-se o principal precursor por várias razões, sendo as duas principais: (i) em países, como, Inglaterra e Japão, processos acrílicos comerciais estavam bem consolidados, tornando, com certa facilidade, a modificação e a aplicação na produção de fibras de carbono e, (ii) após o processo de carbonização, a PAN apresenta alto rendimento (55%) em comparação com o precursor *rayon* (20%) (WIEBECK, 2005).

Em todos processos de fabricação de fibras, os resultados dependem de alguns fatores, como, por exemplo, do processo de manufaturamento, das condições e características das matérias-primas utilizadas. Neste trabalho será apresentado algumas características e propriedades da PAN, como também, no seu processo de conversão para fibras de carbono, já que para o desenvolvimento da pesquisa será usado fibras de carbono a partir desse precursor.

#### 4.2 Uso do precursor poliacrilonitrila no manufaturamento de fibras de carbono

A poliacrilonitrila é um polímero linear contendo grupos nitrila polares ligados aos carbonos da estrutura principal e, é um polímero atático. A composição química exata da PAN usada como precursor varia de fabricante e geralmente não é de domínio público (LEVY NETO, PARDINI, 2006; WIEBECK, 2005). A Figura 1 representa a estrutura molecular isotática do homopolímero da PAN.

Figura 1 – Estrutura molecular do homopolímero da PAN.



Fonte: BRITO JÚNIOR, et al., 2013.

Em algumas patentes, há o relato do uso de copolímeros com mais de 90% de acrilonitrila e uma faixa entre 6 a 9% de comonômeros. Estes comonômeros podem

ser: acrilato de metila, metilvinilpiridina, ácido metacrílico ou metacrilato de metila (WIEBECK, 2005; BRITO JÚNIOR, 2013).

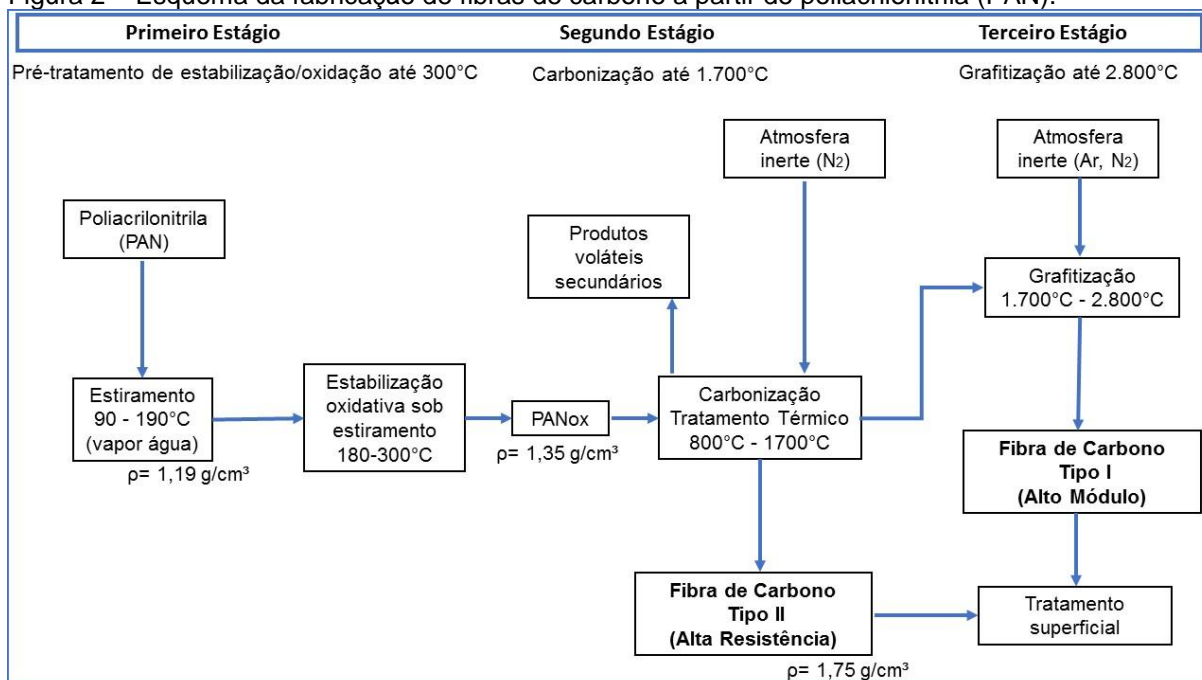
Os comonômeros influenciam nas etapas do processo de manufatura das fibras de carbono, modificando a reatividade térmica e aumentando a reação exotérmica durante o processo de estabilização da PAN, tendo deste modo maior controle de estabilidade térmica. Comonômeros também possuem a função de reduzir a forte ligação intermolecular dos grupos nitrilas presentes na PAN, aumentando a efetividade do estiramento das fibras (BRITO JÚNIOR, et al., 2013).

A estabilidade térmica das fibras PAN é fornecida até aproximadamente 115 °C, e há três etapas básicas sucessivas para a conversão de fibras de PAN em fibras de carbono. A primeira etapa consiste na formação da poliacrilonitrila oxidada (PANox), que ocorre por estabilização oxidativa do precursor, que sofre estiramento e oxidação simultaneamente na faixa de 180 – 300 °C por um período de 30 minutos a duas horas. Por consequência desta etapa, a fibra PAN se transforma de termoplástica para termorrígida cíclica com a interação do oxigênio na estrutura molecular. Durante a estabilização ocorre aumento da densidade das fibras e, o grau de estabilização pode ser medido pela porcentagem de oxigênio ou pelo aumento de densidade (LEVY NETO, PARDINI, 2006; WIEBECK, 2005).

Com a estabilização oxidativa, a fibra está preparada para resistir à tratamentos térmicos que utilizam temperaturas mais elevadas. Essa segunda etapa chama-se carbonização e ocorre na faixa de temperatura de 800 °C – 1700 °C em condição de atmosfera inerte. Fibras de carbono de módulo intermediário (faixa de 240 GPa) são carbonizadas em temperaturas na faixa de 1200 °C – 1400 °C e, fibras de alto módulo são fabricadas aumentando mais esta temperatura, até aproximadamente 2000 °C. Outros constituintes químicos que não são o carbono são removidos nesta etapa, como, por exemplo, ácido cianídrico e monóxido de carbono. O rendimento da massa da PAN inicial é de aproximadamente 55% (WIEBECK, 2005).

O terceiro estágio ocorre acima de 1800 °C e chama-se grafitização. Nesta etapa as fibras tornam-se mais densas por consequência de um maior empacotamento, aumentando ainda mais a orientação estrutural (WIEBECK, 2005). A Figura 2 ilustra um esquema de todas essas três etapas descritas anteriormente e, pode-se perceber o aumento da massa específica ao decorrer da conversão da fibra de PAN em fibras de carbono (LEVY; PARDINI, 2006).

Figura 2 – Esquema da fabricação de fibras de carbono a partir de poliacrilonitrila (PAN).



Fonte: LEVY; PARDINI, 2006.

Em relação a propriedade mecânica das fibras comerciais, elas possuem uma resistência à tração na faixa de 2,5 – 3,0 GPa, mas, teoricamente, fibras de alta resistência podem atingir valores de 7,0 GPa (LEVY; PARDINI, 2006)

### 4.3 Tipos de fibras de carbono

Geralmente usam-se três principais variáveis: módulo elástico, resistência à tração e temperatura de tratamento térmico final, para a classificação de fibras de carbono. Na Tabela 1, encontram-se estes agrupamentos de fibras de carbono e suas características (LEVY; PARDINI, 2006).

Pela análise das classificações, pode-se perceber que vários tipos de fibras de carbono podem ser fabricados alterando parâmetros, como, por exemplo, a temperatura e, essas diferentes fibras de carbono são atualmente encontradas no mercado para diversas aplicações.

**Tabela 1** – Classificação dos tipos de Fibras de Carbono.

<b>Classificações</b>	<b>Variáveis</b>
	<b>Referente ao Módulo de Elasticidade</b>
Ultra-alto módulo	Módulo maior que 500 GPa
Alto módulo	Módulo entre 300 - 500 GPa, tendo razão resistência/módulo de $5 - 7 \cdot 10^{-3}$
Módulo Intermediário	Módulo até 300 GPa, tendo razão resistência/módulo acima de $10^{-2}$
Baixo Módulo	Módulo menor que 100 GPa, tendo baixo valor de resistência à tração
	<b>Referente à Resistência à Tração</b>
Ultra-alta resistência	Resistência à Tração maior que 5,0 GPa e razão resistência/rigidez entre $2 - 3 \cdot 10^{-2}$
Alta resistência	Resistência à Tração maior que 2,5 GPa e razão resistência/rigidez entre $1,5 - 2 \cdot 10^{-2}$
	<b>Referente à Temperatura de Tratamento Térmico Final</b>
Tipo I	Acima de 2000 °C (associada com FC de alto módulo elástico)
Tipo II	Aproximadamente 1500 °C (associada com FC de alta resistência)
Tipo III	Menor que 1000 °C (fibras de baixo módulo e baixa resistência)

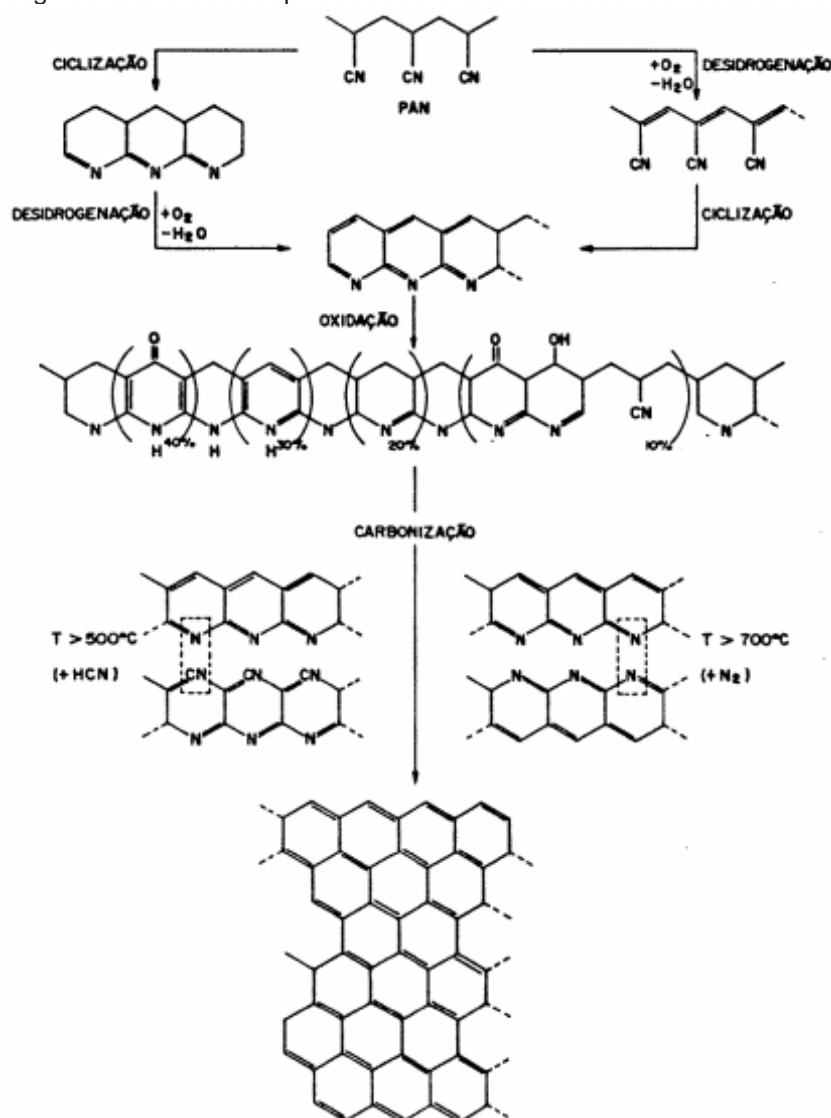
Fonte: LEVY; PARDINI, 2006.

#### **4.4 Constituição química e estrutural da superfície da fibra de carbono a partir da PAN**

Primeiramente deve-se assimilar e compreender o comportamento químico de cada etapa do mecanismo de conversão química das fibras de PAN em fibras de carbono. Durante a conversão, no processo de pré-estiramento da PAN, ocorre o tratamento térmico em aproximadamente 180 °C em tensão constante, onde não ocorre nenhuma modificação química, somente alinhamento das cadeias. Na pré-estabilização, formam-se cadeias aneladas contendo o elemento nitrogênio como constituinte e a H<sub>2</sub>O em forma de vapor como produto. Em seguida, ocorre a oxidação das fibras, tendo reação entre os anéis com o oxigênio, alterando sua composição química. Os grupos químicos formados são demonstrados com uma porcentagem, porém, este controle é apenas uma estimativa. A última etapa é a carbonização, que elimina os elementos químicos, deixando, basicamente, o elemento carbono, essa eliminação de elementos químicos pode ser acoplados em dois momentos, o primeiro, em temperaturas acima de 500 °C, onde começa a liberação de HCN e, o segundo, acima de 700 °C iniciando o processo de eliminação do N<sub>2</sub> (FERREIRA, 2000). Todo este processo encontra-se ilustrado na Figura 3.

Em suma, as fibras de carbono são praticamente constituídas por grupos superficiais constituídos por oxigênio e hidrogênio e, suas concentrações são determinadas pela aplicação de temperatura. A existência desses átomos diminui com processos que aplicam altas temperaturas, como, o processo de grafitização e o processo de pirólise, que fornece saturação pelo hidrogênio formando ligações C-H muito estáveis (FERREIRA, 2000 apud. BOEHM, 1990).

Figura 3 – Conversão química da PAN em fibra de carbono.

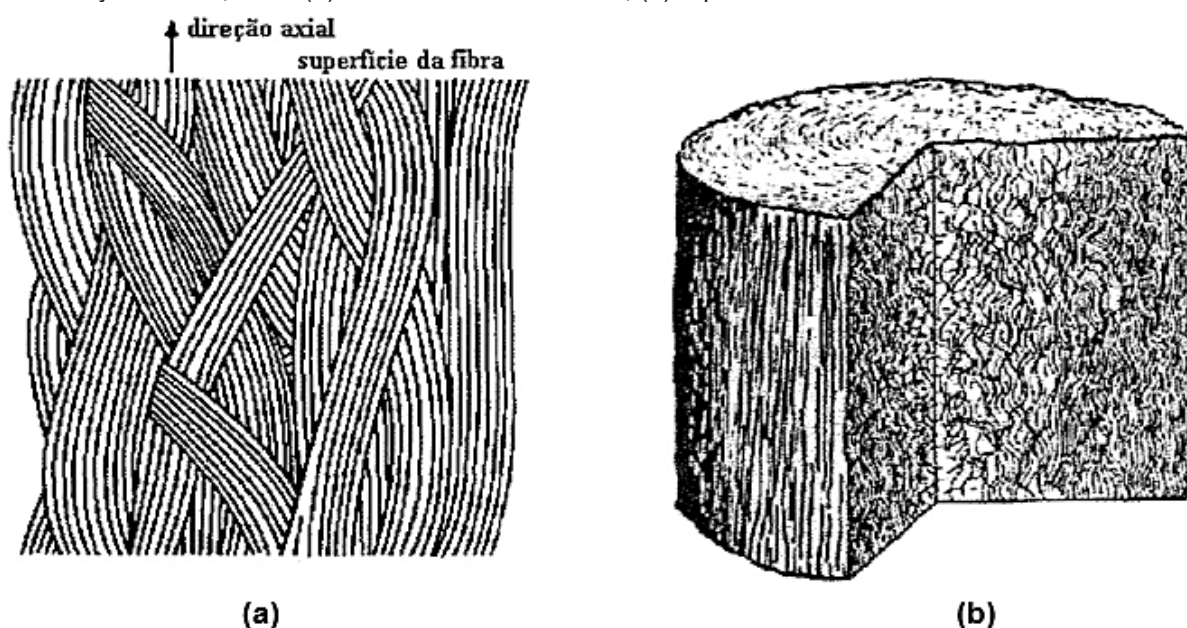


Fonte: DEL' ARCO, 1997.

Para que ocorra uma melhor compreensão da interação entre fibra de carbono e matriz polimérica, é de suma importância um prévio conhecimento de possíveis estruturas superficiais da fibra de carbono, pois são diretamente consequência do resultado de adesão (FERREIRA, 2000 apud. PEEBLES, 1995).

Os pesquisadores Diefendorf e Tokarsky representaram tridimensionalmente a estrutura da superfície da FC. A Figura 4 é uma ilustração dessa estrutura e, percebe-se que os microdomínios são mais orientados próximos da superfície do que os da parte central. Esta configuração de orientação pode ser justificada pelo estiramento das fibras após a coagulação do polímero (FERREIRA, 2000 apud. PEEBLES, 1995).

Figura 4 – Modelo tridimensional da superfície da FC precursora da PAN proposto por Diefendorf e Tokarsky em 1975, onde (a) são os microdomínios e, (b) representa o modelo estrutural.



Fonte: FERREIRA, 2000 apud. PEEBLES, 1995.

Pela análise das imagens de uma fibra de carbono, pode-se observar que a superfície externa é a que apresenta maior orientação, tendo maior energia superficial e podendo assim, fazer ligações de carbono tipo sigma com átomos de oxigênio, absorvendo-o quimicamente. Já os planos basais de menor energia, que no caso são os menos orientados, formam ligações do tipo  $\pi$ , que já são mais fracas. Além da análise química, a forma da sua estrutura também é importante, já que trincas, microporos, impurezas e imperfeições influenciam na adesão entre a fibra e a matriz (FERREIRA, 2000 apud. JÁGUER, 1985).

#### 4.5 Aplicação de compósitos carbono/epóxi no setor aeronáutico.

Com os avanços das pesquisas sobre compósitos, surgiram oportunidades de aplicabilidade em estruturas de alto desempenho e de baixo peso, desenvolvendo

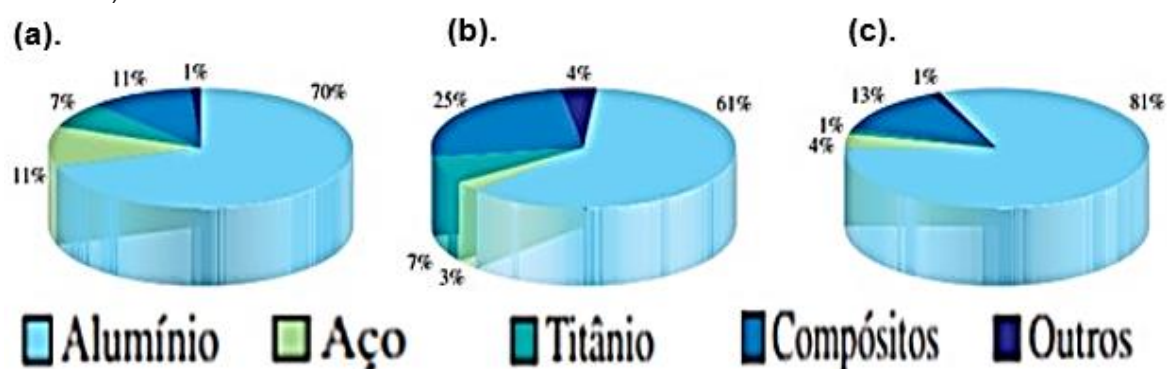
tecnologias no setor estratégico aeroespacial e aeronáutico, como, por exemplo, em mísseis, aeronaves e foguetes (REZENDE; BOTELHO, 2000).

A maior parte dos elementos estruturais usados no setor aeronáutico possuem grandes dimensões e, os compósitos estruturais poliméricos representam relevância para este tipo de aplicação entre os materiais de engenharia considerados não convencionais (REZENDE, BOTELHO, 2000; REZENDE, COSTA, BOTELHO, 2011).

O uso de polímeros reforçados com fibras de carbono no setor aeronáutico apresenta crescente uso, pois este setor industrial tem como objetivo a obtenção de componentes com elevados valores de resistência mecânica e de rigidez específicas. Por isso, as ligas de alumínio, materiais muito usados em estruturas aeronáuticas, vem sendo substituído por compósitos poliméricos estruturais, concedendo, como consequência, uma redução de peso de 20% a 30% e, uma redução de 25% do custo final das peças (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Os compósitos de fibras contínuas com matriz termorrígida são utilizadas em estruturas internas e externas de aeronaves, como, por exemplo, nas nervuras das asas, radome, flaps, bordas de ataque, portas de trens de aterrissagem, entre outros. Com o desenvolvimento da tecnologia, os compósitos poliméricos de alta resistência têm alcançado espaço no setor aeronáutico cada vez mais. Na Figura 5, é mostrado o crescimento do uso de materiais compósitos na fabricação de aeronaves. (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Figura 5 – Avanço da porcentagem global (de peso) do uso de materiais compósitos no setor de fabricação de aeronaves: (a). BOEING 777; (b). AIRBUS A380 e (c). EMBRAER 170 (cortesia da Embraer).



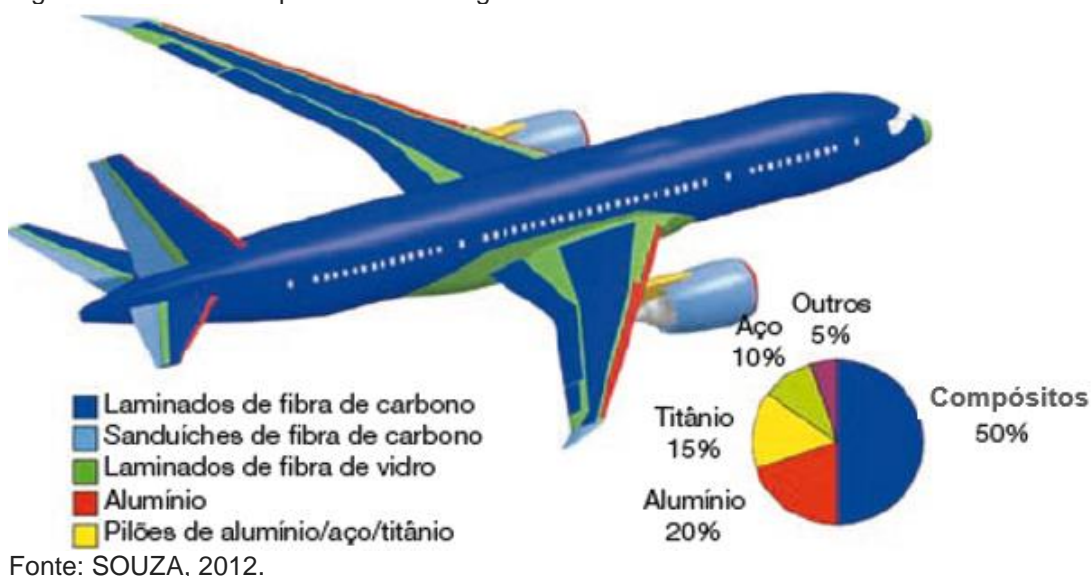
Fonte: REZENDE, 2007.

Para que se torne mais claro a quantidade de compósitos que utilizam como reforço a fibra de carbono nas aeronaves da Boeing, a Figura 6 ilustra o Boeing 787,



que já comporta 50%, em peso, de sua estrutura em material compósito (SOUZA, 2012).

Figura 6 – Uso de compósitos no Boeing 787.



Em relação especificamente a empresa Embraer, Fabiano Lobato (gerente de desenvolvimento tecnológico da Embraer), em entrevista para a revista *Composites & Plásticos de Engenharia* relatou o aumento do uso de compósitos em aeronaves e, acrescentou que a adoção de compósitos tende a ter um comportamento crescente em termos do peso estrutural das aeronaves. Fabiano Lobato relata que há vários desafios ainda a serem resolvidos que envolvem compósitos, como novos processos de fabricação que procuram a otimização através da diminuição da quantidade de homens/hora no processo de laminação (SOUZA, 2012).

Em relação ao processo de fabricação dessas peças, a cura em autoclave é o processo mais utilizado na fabricação dos compósitos poliméricos termorrígidos. Vários estudos abordam a otimização da produção para aplicação no setor aeronáutico, com linhas de pesquisa em algumas áreas específicas, como, por exemplo, efeito da delaminação em bordas livres, moldagem de compósitos com diferentes arranjos de fibras e, influência da porosidade nas propriedades mecânicas finais do componente (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

No Brasil busca-se ampliar o desenvolvimento de compósitos estruturais, especialmente no setor aeronáutico, fazendo uso destes materiais em componentes internos e externos das aeronaves, em helicópteros e pequena porção na estrutura de foguetes. Existem trabalhos em andamento, com pesquisas realizadas em centros

de desenvolvimento tecnológico, como, por exemplo, no Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA), do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA), situado no em São José dos Campos - São Paulo. Existem pesquisas do uso de diferentes matrizes poliméricas, otimização de processos e minimização de custos e, melhoria de propriedades mecânicas, dando ênfase no estudo de interfaces fibra/matriz e tratamentos superficiais de reforços (REZENDE; BOTELHO, 2000).

#### **4.6 Interface fibra-matriz**

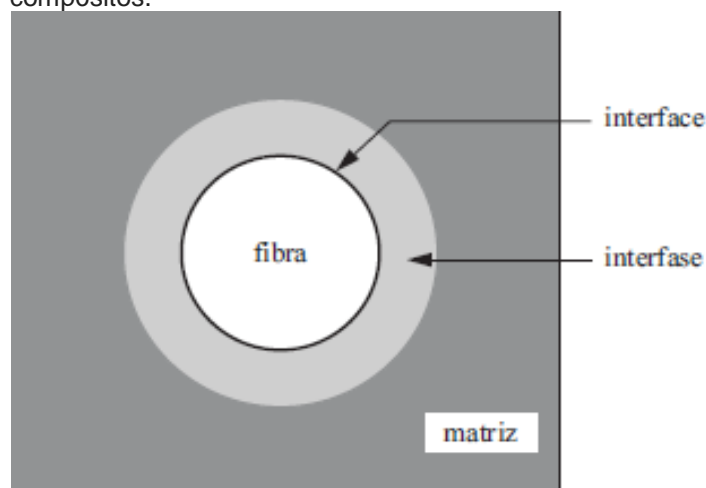
As propriedades da interface entre matriz e reforço dos compósitos são determinantes para o desempenho estrutural dos mesmos, pois as tensões atuantes são transmitidas da matriz para o reforço através da interface. A escolha dos materiais que são utilizados é influenciada diretamente nas propriedades que os compõem, pois, a natureza da interação é primordial na decisão da escolha dos materiais constituintes do compósito, formando em cada caso, uma interface específica (SILVESTRE FILHO, 2001).

A interface é uma descontinuidade entre reforço-matriz, onde ocorrem diferenças em alguns parâmetros significativos, como, por exemplo: arranjo atômico, módulo de elasticidade, massa específica e coeficiente de expansão térmica (FERREIRA, 2000). Já a interfase, é definida como um gradiente de estruturas entre as interações físicas e químicas do reforço com a matriz, e é responsável pelo processo de adesão (BURAKOWSKI; REZENDE, 2001 apud. CAHN, et al., 1993). A ilustração da distinção entre interface e interfase é representada na Figura 7.

Todos os estudos de interfaces dos compósitos remetem a análises minuciosas para o melhoramento da adesão interfacial. Isso porque, quando o compósito é submetido a um carregamento mecânico e, ele não tiver uma adesão mecânica e/ou química adequada entre suas camadas, não resistirá, ocorrendo falha (FERREIRA, 2000).

Por consequência da importância do comportamento da interface dos compósitos, como, comportamento mecânico e integridade física, aumentam-se progressivamente pesquisas que englobam o entendimento dos mecanismos físicos e químicos que são responsáveis pela adesão da fibra com a matriz (SILVESTRE FILHO, 2001).

Figura 7 – Distinção entre interfase e interface dos materiais compósitos.



Fonte: BURAKOWSKI, REZENDE, 2001 apud. CAHN, et al., 1993.

Existem teorias que estudam os fenômenos interacionais entre reforço e matriz polimérica relacionados ao comportamento de adesão, como: a teoria de interdifusão, teoria da atração eletrostática, teoria da adesão mecânica e da adesão química (LEVY NETO, PARDINI, 2006; FERREIRA, 2000). No desenvolvimento deste trabalho, as teorias que serão estudadas serão as teorias de adesão mecânica e adesão química.

#### 4.7 Teorias de adesão reforço-matriz

As interações das forças atrativas entre átomos e/ou moléculas entre duas superfícies são denominadas pelo fenômeno de adesão. Em relação aos compósitos estruturais, a adesão é proporcionalmente dependente dos seguintes fatores: arranjo geométrico das fibras, comportamento da difusividade dos elementos entre superfícies, constituição química da matriz, arranjo atômico, cristalinidade e orientação do reforço e, presença de grupos funcionais na superfície da fibra, que são oriundos do processo de fabricação ou produzidos intencionalmente por tratamentos superficiais (LEVY; PARDINI, 2006).

O estudo do comportamento da adesão interfacial nos compósitos estruturais é de suma importância para compreensão do comportamento mecânico do mesmo. Existem dois principais direcionamentos de estudo para esta ciência: estrutura morfológica e estrutural e, resultados do comportamento mecânico (QUINI, 2011).

#### 4.7.1 Adesão por ligações químicas

Esta teoria é a mais conhecida e utilizada. Na interface dos compósitos, as reações químicas são de suma importância para uma adesão adequada.

Esta teoria é aplicada para explicar a presença de silanos e titanatos em agentes de ligação na aplicação em fibra de vidro com matriz polimérica e, também é usada para explicar os tratamentos superficiais oxidativos da fibra de carbono para melhor adesão em matrizes termorrígidas e termoplásticas (LEVY NETO, PARDINI, 2006; FERREIRA, 2000).

A adesão química superficial é consequência da interação entre grupos funcionais presentes na superfície das fibras com grupos químicos compatíveis da matriz. A aderência dependerá de fatores químicos, como, a quantidade de ligações e o tipo dessas ligações que são efetivadas durante aplicações térmicas (LEVY NETO, PARDINI, 2006; FERREIRA, 2000).

Com tratamentos oxidativos superficiais, como, por exemplo, em atmosfera oxidante ou em tratamento térmico oxidativo de fase líquida utilizando ácido nítrico e outros, pode ocorrer a formação de grupos ativos do tipo,  $-CO_2$ ,  $-C-OH$ ,  $-C=O$  (FERREIRA, 2000).

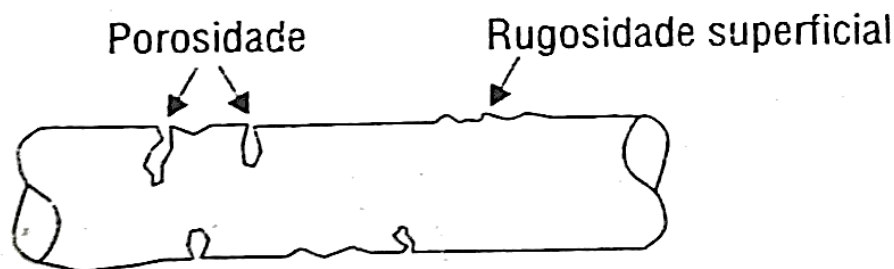
#### 4.7.2 Adesão mecânica

É considerado o fenômeno mais comum entre todas as teorias de adesão. Neste tipo de adesão não ocorrem ligações químicas entre reforço e matriz, mas a interação ocorre através do ancoramento mecânico na interface (FERREIRA, 2000).

O ancoramento mecânico interfacial é dependente de fatores como rugosidade superficial da fibra e da sua porosidade, como mostrado na Figura 8 (LEVY; PARDINI, 2006).

A adesão é consequência da penetração da matriz em forma líquida nos poros, rugosidade e nas fissuras da superfície das fibras, que após aplicação de temperatura e pressão se solidificará formando pontos de aderência fortes (FERREIRA, 2000).

Figura 8 – Ilustração esquemática da superfície de um reforço polimérico em forma de fibra.



Fonte: LEVY; PARDINI, 2006.

As superfícies das fibras de carbono são constituídas também por microporos internos e poros e, é importante o conhecimento da estrutura porosa, como, suas dimensões, formas e distribuições, para que ocorra melhor compreensão da possível adesão interfacial dos compósitos. Através de teorias, acredita-se que as fibras de carbono são formadas por planos basais grafíticos, onde encontram-se defeitos de empilhamento e, através desses defeitos, encontram-se os poros e vazios (FERREIRA, 2000).

#### **4.8 Características da resina epóxi e sua interação química com a superfície da fibra de carbono**

A resina epóxi é pertencente ao grupo das resinas epoxídicas e suas propriedades químicas e físicas dependerão da sua formulação e dos tipos de endurecedores e aceleradores que são utilizados. Possui na estrutura química principal a presença de pelo menos dois grupos terminais que são constituídos por um éter cíclico e três membros, conhecido como grupo epóxi, etoxilina ou exirano. É utilizada em vários setores com diversas aplicações, dentre elas pode-se citar, fabricação de compósitos, fabricação de modelos e de moldes, adesivos estruturais, e outros (MARINUCCI, 2011).

Resinas epóxi são polímeros termorrígidos que podem ser curados com aplicação de calor ou não, possuindo alto teor de ligações cruzadas, que permitem à resina elevadas propriedades mecânicas, alta temperatura de transição vítrea, resistência ao envelhecimento pelo calor, alta resistência química, entre outras (MARINUCCI, 2011).

As propriedades mecânicas dos sistemas epóxi curados, como, resistência à tração, módulo elástico, deformação de ruptura e resistência à compressão variam

dentro faixas de valores, que estão apresentados na Tabela 2 (LEVY; PARDINI, 2006).

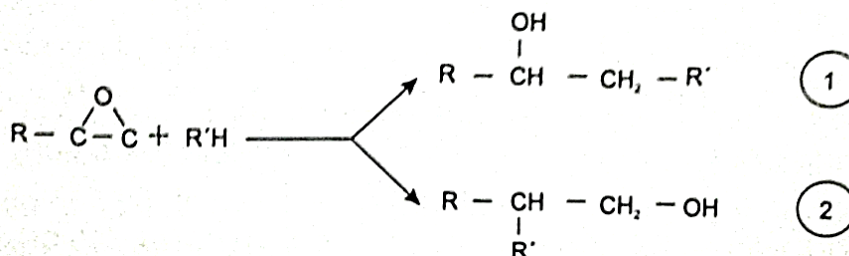
**Tabela 2** – Faixas dos valores das propriedades mecânicas dos sistemas epóxi curados.

Propriedade	Faixa de Variação
Resistência à Tração	40 a 90 MPa
Módulo Elástico	2,5 a 6,0 GPa
Deformação de Ruptura	1 a 6%
Resistência à Compressão	100 a 220 MPa

Fonte: LEVY; PARDINI, 2006.

Os grupos epóxi das extremidades da molécula da resina possuem uma elevada reatividade química e, quando interagem com compostos que contenham átomos de hidrogênio ativos, por exemplo, aminas, ácidos, fenóis e álcool, o anel epóxi se abre quimicamente e reage com o grupo químico ativo formando grupos hidroxilas (-OH). É mostrado na Figura 9 dois possíveis produtos resultantes entre a interação química do grupo ativo epóxi e compostos que possuem hidrogênio ativo durante as reações de cura (MARINUCCI, 2011).

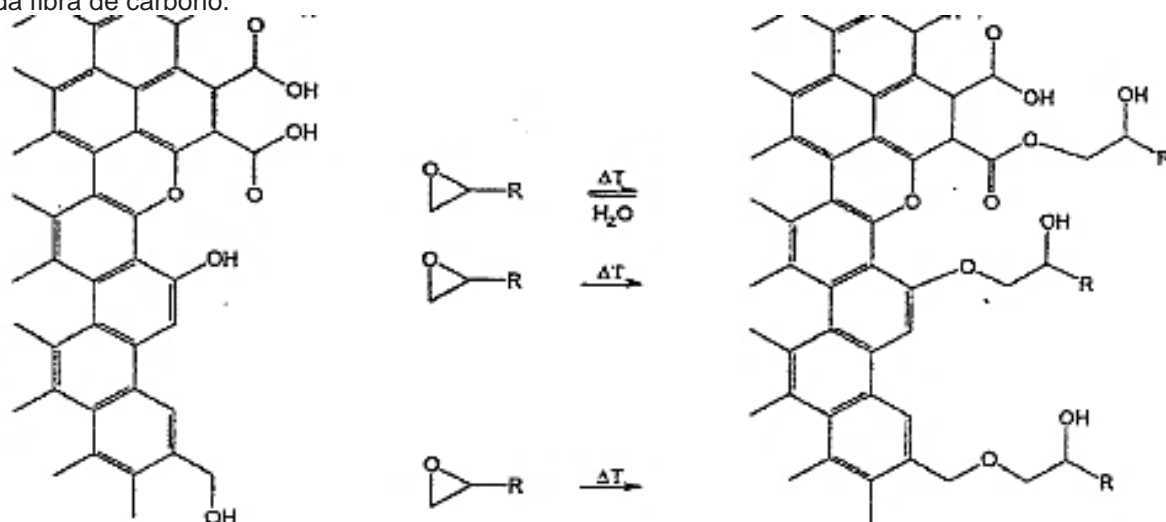
Figura 9 – Mecanismos de cura de uma resina epóxi.



Fonte: MARINUCCI, 2011.

Além das reações de cura da resina, a Figura 10 representa alguns grupos químicos ativos das superfícies das fibras de carbono que podem interagir com o grupo do anel epóxi da resina e os grupos químicos formados após a interação química durante o processo de produção dos compósitos.

Figura 10 – Representação das ligações químicas entre o anel epóxi com grupos ativos da superfície da fibra de carbono.

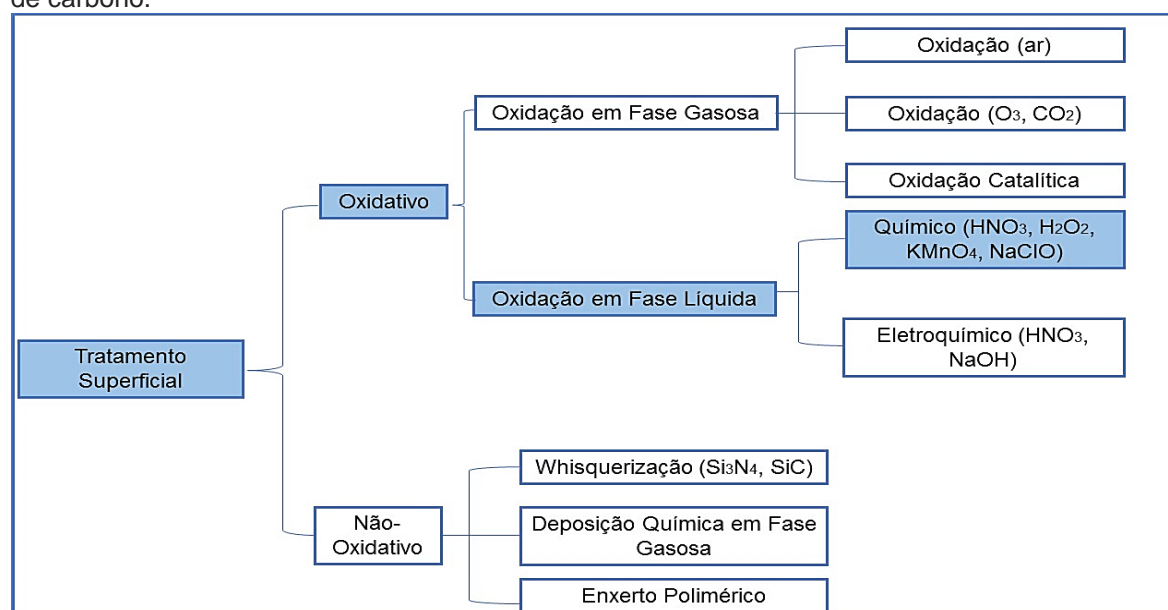


Fonte: Adaptado de FERREIRA, 2000 apud. FITZER, WEISS, 1987.

#### 4.9 Tratamentos superficiais em fibras de carbono com ênfase em oxidação em fase líquida por método químico

O melhoramento da adesão entre fibra/matriz é o objetivo principal dos tratamentos superficiais em fibras de carbono e, geralmente, são processos protegidos por patentes. Os tratamentos superficiais existentes podem ser divididos entre processos oxidativos e não-oxidativos e, a Figura 11 ilustra as divisões existentes (LEVY; PARDINI, 2006).

Figura 11 – Diagrama das divisões e subdivisões dos tratamentos superficiais aplicados em fibras de carbono.



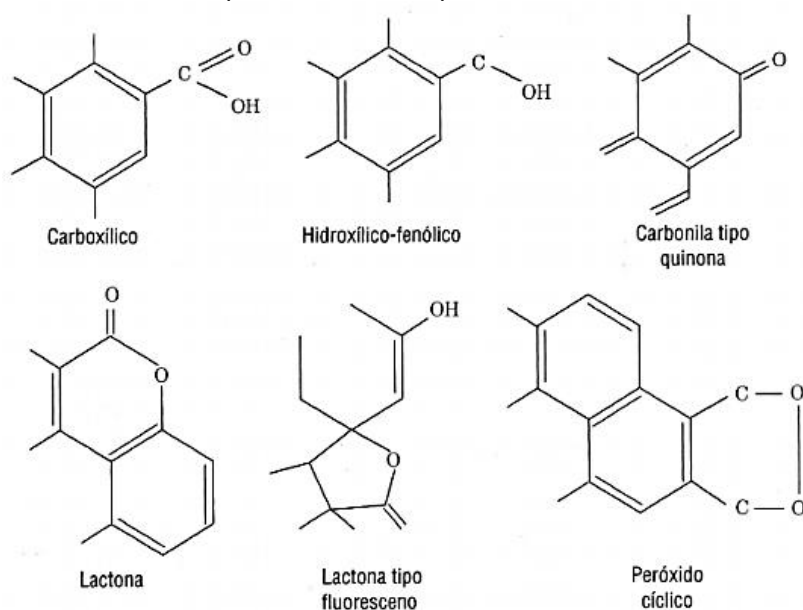
Fonte: LEVY; PARDINI, 2006 apud. DONNET, 1998.

Os tratamentos químicos oxidativos, conforme Figura 11, são divididos entre fase gasosa ou em fase líquida e, em ambos os casos há incorporação de grupos funcionais na superfície das fibras de carbono e sua alteração morfológica, com criação de porosidade e rugosidade já descritos anteriormente neste trabalho (LEVY; PARDINI, 2006).

O método oxidativo em fase líquida possibilita um método contínuo e, por consequência disso é utilizado industrialmente e, foi o método proposto neste trabalho (LEVY; PARDINI, 2006).

Alguns possíveis grupos químicos incorporados na superfície da fibra de carbono pelo método oxidativo são mostrados na Figura 12.

Figura 12 – Possíveis grupos funcionais incorporados na superfície das fibras de carbono após tratamento superficial oxidativo.



Fonte: LEVY NETO, PARDINI, 2006 apud. JANG, 1994.

Para a realização do processo oxidativo em fase líquida por reação química é utilizado agentes oxidantes, como, ácido nítrico, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, persulfato de potássio, dicromato de potássio e outros. Esse tipo de tratamento superficial está sendo estudado variando os tipos de agentes oxidantes, o tempo de imersão, as concentrações das soluções, as condições de temperatura e outros parâmetros (FERREIRA, 2000).

Para compósitos poliméricos que utilizam como reforço as fibras de carbono, é necessário selecionar o tratamento superficial ideal que irá resultar em uma melhora



na adesão interfacial, não ocorrendo delaminação das fibras na interface do compósito quando o mesmo está sendo submetido a carregamentos mecânicos (LEVY; PARDINI, 2006).

#### 4.9.1 Tratamento superficial utilizando ácido nítrico

O ácido nítrico é um composto químico de fórmula molecular  $\text{HNO}_3$  e, tratamentos superficiais em fibras de carbono utilizando o ácido nítrico alcançam bons resultados da mudança da morfologia da superfície das fibras de carbono (CARDOSO, 2008).

Com o processo de tratamento superficial com ácido nítrico nas FC, percebe-se que a porcentagem na superfície de elementos químicos, como nitrogênio e oxigênio, aumenta. Isso indica que centros ativos foram incorporados na superfície das FC após o tratamento. A Tabela 3 apresenta resultados de um exemplo desse tipo de análise (XU; WANG; LU, 2006).

**Tabela 3** – Composição atômica de amostras de FC sem tratamento e após tratamento químico.

<b>Amostra</b>	<b>C (%)</b>	<b>O (%)</b>	<b>N (%)</b>
FC	76,6	20,4	3,0
FC Ácido Nítrico	71,2	24,1	4,7

Fonte: XU; WANG; LU, 2006.

Outros autores realizaram pesquisas variando o tempo de tratamento químico nas FC, já que este é um parâmetro que pode ser modificado e é de grande importância nas propriedades mecânicas que serão alcançadas após o tratamento. A Tabela 4 apresenta um exemplo da mudança de porcentagem de elementos químicos decorrente do tempo de imersão das FC (WOODHEAD; SOUZA; CHURCH, 2017).

**Tabela 4** – Composição atômica de amostras de FC após tratamento químico com diferentes tempos de imersão em ácido nítrico.

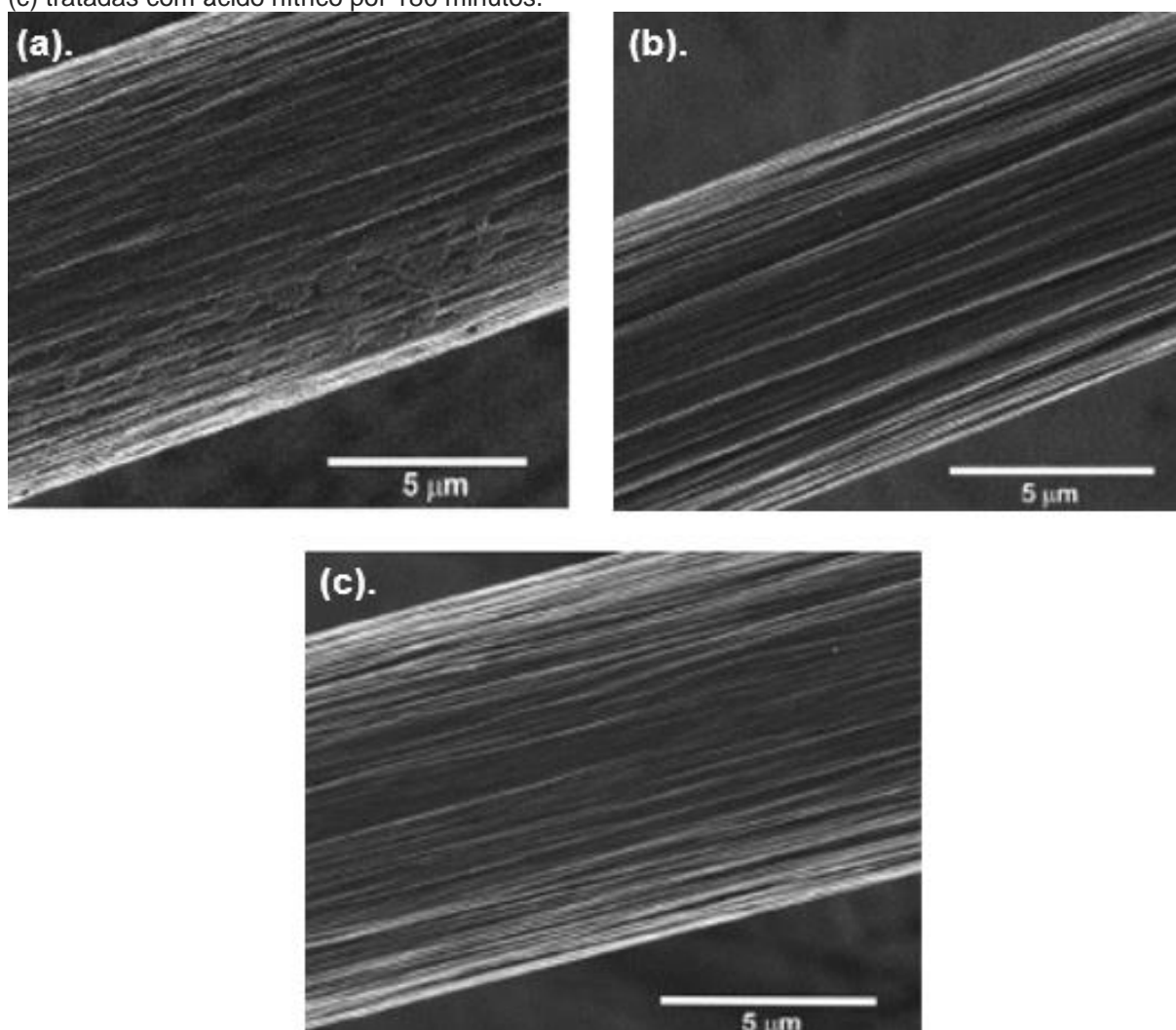
<b>Tempo de Tratamento Químico (min)</b>	<b>C (%)</b>	<b>O (%)</b>	<b>N (%)</b>
0	93,65	4,38	1,57
30	89,97	7,77	1,82
60	89,22	8,71	1,77
180	78,79	18,61	2,30

Fonte: WOODHEAD; SOUZA; CHURCH, 2017.

A análise realizada mais comumente após o tratamento superficial é a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), demonstrando as mudanças morfológicas alcançadas após o tratamento, como, por exemplo, formação de sulcos e poros, aumentando assim a rugosidade superficial e consequentemente a adesão interfacial dos compósitos. A Figura 13 é constituída por três imagens de MEV que demonstram essa mudança superficial das FC.

Com estes resultados, os autores concluíram que na Figura 13 (a) foi observado resíduos do processo de fabricação das FC e, a partir do tratamento químico por 60 minutos sulcos foram sendo formados. Observou-se através da Figura 13 (c) que mesmo após 180 minutos de tratamento por imersão no ácido nítrico o efeito de modificação na superfície foi mínimo comparado com imersões de 60 minutos (WOODHEAD; SOUZA; CHURCH, 2017).

Figura 13 – MEV das amostras de FC: (a). referência; (b) tratadas com ácido nítrico por 60 minutos e, (c) tratadas com ácido nítrico por 180 minutos.



Fonte: WOODHEAD; SOUZA; CHURCH, 2017.

Outro parâmetro importante é o da concentração do ácido nítrico utilizado correlacionando com o tempo de imersão. Um estudo da modificação superficial em fibras de carbono utilizando o ácido clorídrico e nítrico em tempos de imersão que variavam entre 5 a 60 minutos foi realizado. Os autores relatam que, tempos de imersão superiores a 20 minutos trazem como consequência o efeito agravante da modificação superficial, danificando os filamentos das FC e, assim, ocorrendo impedimento do manuseio do mesmo. A concentração do ácido nítrico utilizado era de 97% em massa (BURAKOWSKI; REZENDE, 2001).

Outros trabalhos que utilizaram tempos iguais e/ou superiores do que no trabalho que ocorreu danos nas FC utilizaram concentrações inferiores (65-68%) do ácido nítrico, não ocorrendo a deterioração das fibras (XU, WANG, LU, 2006; WOODHEAD, SOUZA, CHURCH, 2017; WU, et al., 2016; YUAN, et al., 2012; ZHANG, TANG, HAO, 2013).

WU et al., (2016), caracterizaram mecanicamente, através de ensaios de tração, filamentos de FC modificados por ácido nítrico (65% em peso) com imersão de 60 minutos sob 55 °C e, caracterizam também o compósito carbono/carbono (C/C) utilizando essas mesmas fibras modificadas.

Os monofilamentos de FC modificados apresentaram um decréscimo no valor da resistência à tração em relação aos monofilamentos de FC não modificadas, porém o módulo elástico apresentou um significativo aumento. Após a montagem dos compósitos C/C, observou-se um aumento no valor da resistência à tração e na porcentagem do valor de deformação. Os valores das duas análises estão mostrados nas Tabelas 5 e 6, respectivamente (WU, et al., 2016).

**Tabela 5** – Propriedades mecânicas do monofilamento de FC.

Amostra	Resistência à Tração (GPa)	Módulo Elástico (GPa)	Deformação (%)
FC- Sem tratamento	3,7 +/- 1,8	226 +/- 42	1,6 +/- 0,7
FC- Após Tratamento	3,1 +/- 1,2	275 +/- 45	1,1 +/- 0,5

Fonte: WU, et al., 2016.

**Tabela 6** – Propriedades mecânicas do compósito C/C.

Amostra	Resistência à Tração (MPa)	E <sub>origin</sub> (MPa)	Deformação (%)
C/C- Sem tratamento	9,8	293,5	4,77
C/C- Após Tratamento	10,2	315,9	5,38

Fonte: WU, et al., 2016.

O tratamento superficial dos monofilamentos das FC tratadas por ácido nítrico produziu defeitos na superfície da fibra, diminuindo a resistência à tração. Já a adesão interfacial dos compósito C/C com fibras de carbono modificadas foi beneficiada pelo tratamento, tornando o compósito com propriedades mecânicas melhores do que o compósito C/C de referência (sem tratamento) (WU, et al., 2016).

## 5 METODOLOGIA

Procurando atingir os objetivos propostos neste trabalho, foi realizada uma pesquisa teórica buscando publicações acerca de trabalhos, artigos, livros e revistas na área de atuação de compósitos termorrígidos (ênfase em matriz de resina epóxi) reforçados com fibra de carbono, bem como experiências do desenvolvimento experimental que foi realizado em laboratórios. Esta seção é subdividida em Materiais e Métodos, que são detalhadamente descritos a seguir.

### 5.1 Materiais

Na Tabela 7 são apresentados os principais materiais que foram utilizados durante o desenvolvimento dessa pesquisa e seus respectivos fornecedores.

**Tabela 7** – Listagem dos materiais e seus respectivos fornecedores.

<b>Materiais</b>	<b>Fornecedor</b>
Tecido bidirecional de fibra de Carbono 3K, 33MSI	Hexcel Corporation
Tecido bidirecional de fibra de Carbono 12K	Barracuda Advanced Composites
Resina Epóxi 2001	Redelease
Endurecedor Epóxi 3154	Redelease
Ácido Nítrico 68% P.A	Vetec Química

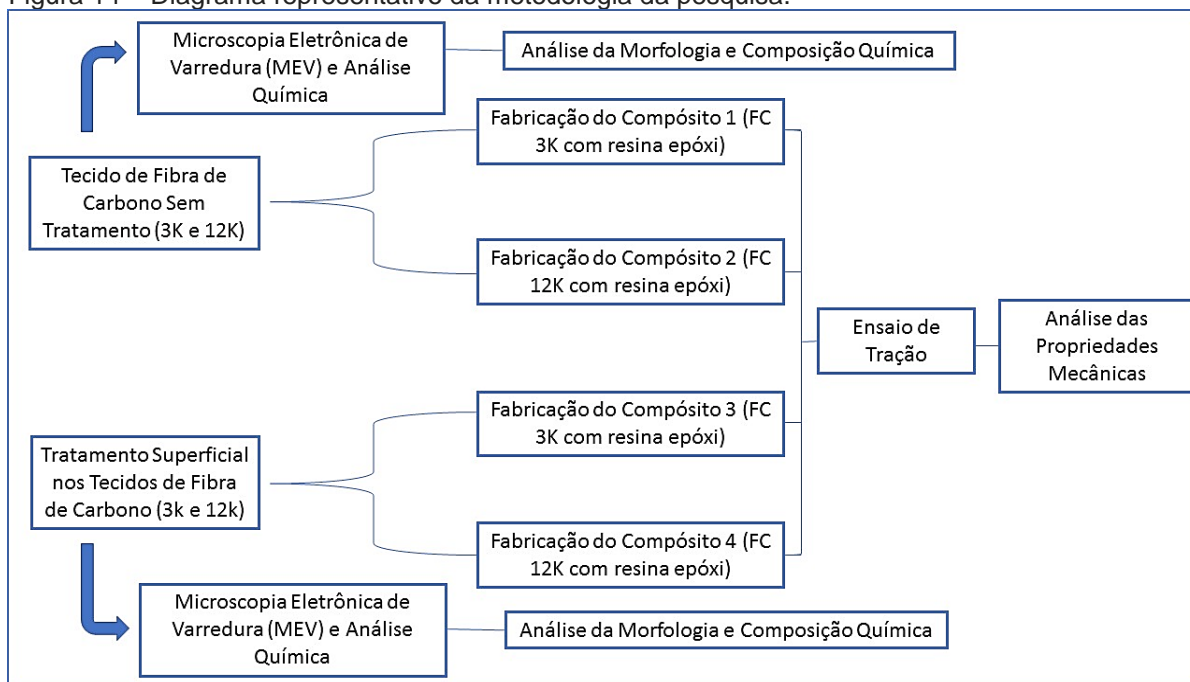
Fonte: Autoria Própria.

### 5.2 Métodos

Todos os procedimentos experimentais que foram desenvolvidos nesta pesquisa são representados em forma de fluxograma na Figura 14, sendo os detalhes de cada etapa descritos logo abaixo.

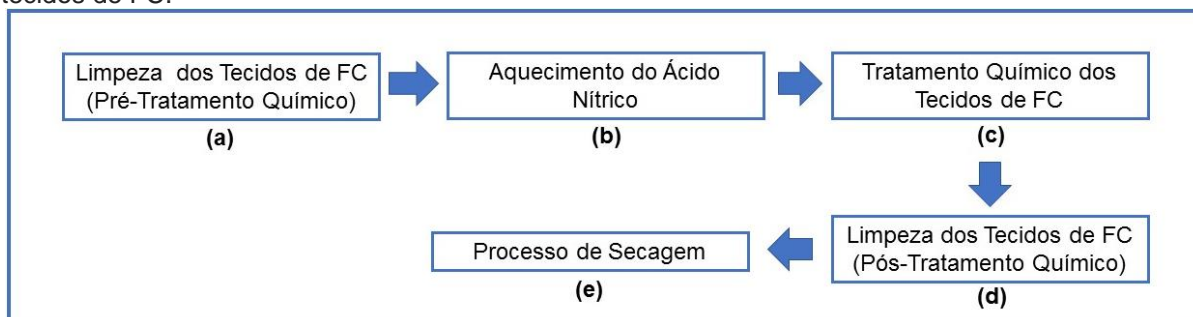
Os tecidos de FC 3K e 12K foram destinados ao tratamento químico superficial, que está detalhado na Figura 15. A metodologia deste tratamento, foi baseado em métodos descritos em artigos científicos e teses para a modificação efetiva da superfície do tecido de FC.

Figura 14 – Diagrama representativo da metodologia da pesquisa.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 15 – Diagrama representando as etapas que foram seguidas na modificação da superfície dos tecidos de FC.



Fonte: Autoria Própria.

Os procedimentos foram:

- a) Limpeza com acetona utilizando lavadora ultra-sônica digital da Sanders por 15 minutos para remover contaminações da superfície (gorduras, poeira e afins). Secagem em estufa a vácuo à 50 °C durante 30 minutos (XU, WANG, LU, 2006; YUAN, et al., 2012).
- b) Dentro de uma capela, foi colocado um recipiente refratário de vidro contendo ácido nítrico (68% P.A) sobre uma chapa de aquecimento com temperatura de 110 °C (SILVESTRE FILHO, 2001; BURAKOWSKI, REZENDE, 2001; XU, WANG, LU, 2006).
- c) Mergulhou o tecido de FC no ácido nítrico aquecido durante 60 minutos (BURAKOWSKI, REZENDE, 2001; XU, WANG, LU, 2006;

WOODHEAD, SOUZA, CHURCH, 2017; WU, et al., 2016; YUAN, et al., 2012; ZHANG, TANG, HAO, 2012).

- d) Utilizando um béquer, lavou-se com água destilada (SILVESTRE FILHO, 2001; BURAKOWSKI, REZENDE, 2001; XU, WANG, LU, 2006). Foi feito o controle de pH da água destilada até ficar neutra (SILVESTRE FILHO, 2001; WOODHEAD, SOUZA, CHURCH, 2017).
- e) Secagem em estufa à vácuo à 50 °C. (SILVESTRE FILHO, 2001; BURAKOWSKI, REZENDE, 2001; XU, WANG, LU, 2006). A duração deste processo é controlada pelo controle de peso (até ficar constante), alguns trabalhos publicados relatam que tem duração de aproximadamente 2 horas. (BURAKOWSKI, REZENDE, 2001; WOODHEAD, SOUZA, CHURCH, 2017).

O ácido nítrico que foi utilizado para o desenvolvimento do tratamento superficial foi cedido pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Londrina e, a estufa a vácuo, que está apresentada na Figura 16, foi usada com supervisão da Dr. Priscila Schroeder Curti, docente do Departamento de Licenciatura em Química e, proprietária do equipamento. Este equipamento está localizado no laboratório B 306.

Figura 16 – Estufa a Vácuo TE-395.



Fonte: Autoria Própria.

Para a investigação da mudança da morfologia da superfície das FC em forma de tecido, foram feitas imagens das FC sem tratamento e após tratamento químico, para as comparações. A análise química da superfície foi feita para analisar o teor (em porcentagem) de alguns elementos químicos, como, por exemplo, oxigênio, carbono

e nitrogênio. As imagens do MEV e a análise química foram feitas com acoplamento da espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) no microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S 50, localizado no laboratório de caracterização estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

A produção de compósitos, em formato de placas, de matriz epóxi com reforço em FC pelo processo de laminação manual submetido a bolsa à vácuo utilizando a bomba de vácuo SL- 61 da Solab (Figura 17), disponível na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina.

Figura 17 – Bomba de vácuo.



Fonte: Autoria Própria.

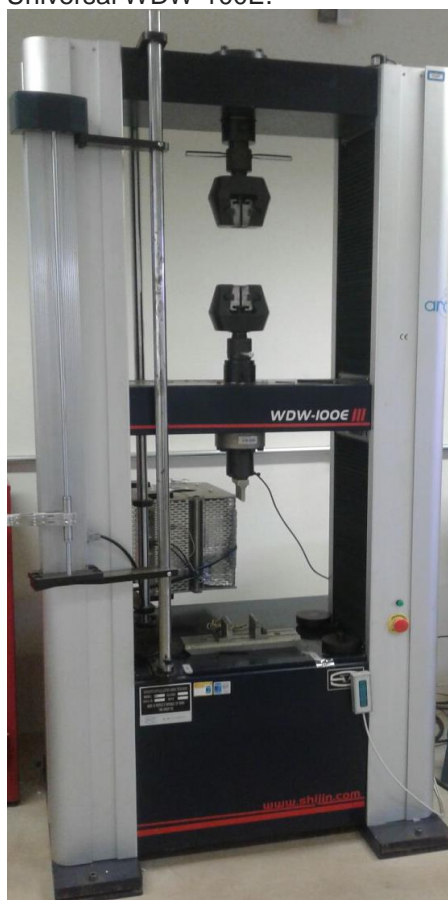
A proporção da mistura entre a resina epóxi e o endurecedor foi feita utilizando, segundo fabricante, 100 partes em peso da Resina Epóxi 2001 e 50 partes em peso de Endurecedor Epóxi 3154.

Os testes de tração dos corpos de prova tiveram a finalidade de determinar as propriedades mecânicas oriundas desta forma de carregamento. Os ensaios foram baseados na norma ASTM 3039/D-3039M.

O equipamento utilizado para os ensaios mecânicos foi a máquina de ensaio universal WDW-100E, que está interligado ao sistema de coleta de dados. Sua célula de carga é do modelo DBSL-SJ-10t de 10000 Kg. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Engenharia de Materiais da UTFPR (B006), do Departamento de Engenharia de Materiais. É mostrado na Figura 18 a máquina universal utilizada.



Figura 18 – Máquina de Ensaio Universal WDW-100E.



Fonte: Autoria Própria.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Tratamento Químico Oxidativo Superficial dos Tecidos de Fibra de Carbono

Sobre os procedimentos para os tratamentos químicos oxidativos utilizando ácido nítrico, é importante descrever algumas informações que apenas foram obtidas durante as realizações das etapas dos procedimentos. É mostrado na Figura 20 quatro imagens captadas durante os procedimentos.

Figura 19 – Processo de tratamento oxidativo: (a). imersão dos tecidos de fibras de carbono no ácido nítrico; (b). valor do vacuômetro da estufa à vácuo; e (c). fibras desmembradas.



Fonte: Autoria Própria.

Na etapa de imersão dos tecidos de fibra de carbono no ácido nítrico para o tratamento oxidativo superficial, mostrado na Figura 19 (a) percebe-se que as laterais do tecido não ficaram totalmente imersos na solução, sendo um problema maior para os tecidos de FC 12K, pois estes tinham medidas maiores do que os tecidos de FC 3K. Com isso, tendo a possibilidade do tratamento não ter sido homogêneo por toda a superfície, ocorreu o descarte das laterais das placas dos compósitos após a sua produção, que será descrita nos tópicos seguintes.

É mostrado na Figura 19 (b) o valor do vácuo aplicado, sendo este aproximadamente igual a pressão de -600 mmHg. Este valor foi o máximo conseguido utilizando a estufa à vácuo e, se manteve homogêneo durante toda o processo de secagem dos dois tipos de tecidos de FC.

É mostrado na Figura 19 (c) que durante o tratamento e manuseio do material, ocorreram perdas, pois estes eram de difícil manuseio durante as etapas do tratamento químico.

## 6.2 Produção dos Compósitos

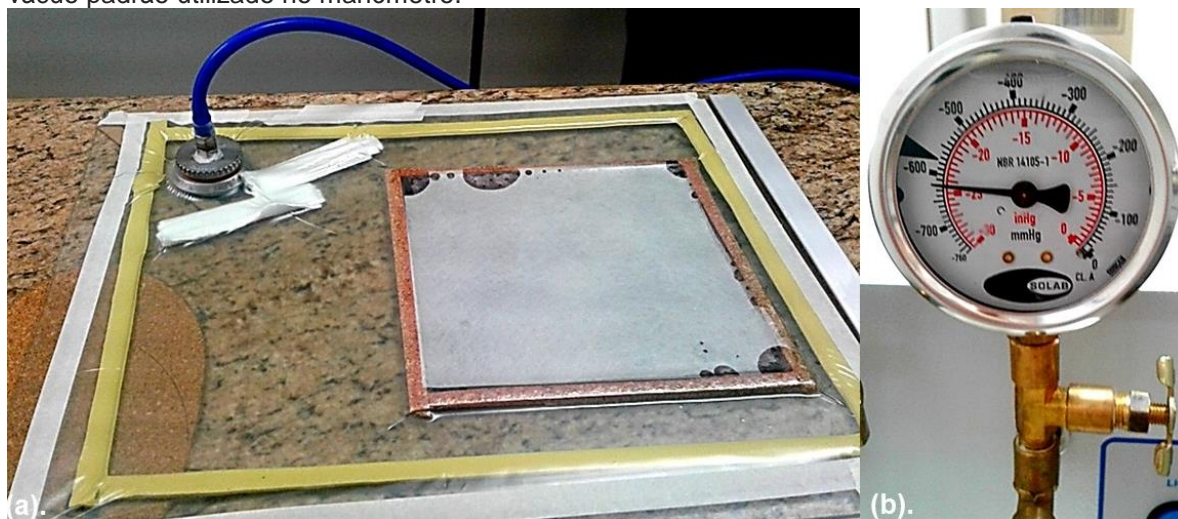
Para a produção dos 4 compósitos, foram utilizadas 4 camadas de FC, em relação aos tecidos de FC 3K, e estes possuíam dimensões de 20 cm x 20 cm, como recebido, e os tecidos de FC 12K possuíam dimensões de 27 cm x 27 cm.

A proporção entre fibra e matriz foi controlada através da observação de perdas de material durante a produção dos compósitos, de maneira que fosse garantido que cada compósito tivesse aproximadamente a proporção de 1:1,4 (1 de fibra para 1,4 de matriz, em peso), pois em processos de produção de compósitos poliméricos em bolsas de vácuo, essa proporção garante fração volumétrica de fibras de aproximadamente 50% e fração volumétrica de vazios inferiores à 5%, garantindo resultados elevados das propriedades mecânicas (LEVY; PARDINI, 2006).

A aplicação de vácuo de aproximadamente -600 mmHg com duração de 60 minutos foi realizada após o tempo de gel da resina epóxi em cada uma das combinações de compósitos.

Na Figura 20 pode-se observar o processo de fabricação e, a Tabela 8 fornece dados para futuros cálculos de frações volumétricas.

Figura 20 – Processo de fabricação: (a). montagem do processo e aplicação do vácuo; (b) valor do vácuo padrão utilizado no manômetro.



Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 8** – Dados do processo de fabricação.

<b>Compósitos</b>	<b>Massa de Reforço (g)</b>	<b>Massa da Matriz após perdas (g)</b>	<b>Proporção após perdas</b>	<b>Massa do Compósito (g)</b>
FC 3K Sem Tratamento	33,87	61,80	1:1,8	95,67
FC 3K Tratadas	31,67	53,26	1:1,7	84,93
FC 12K Sem Tratamento	116,21	215,19	1:1,8	331,40
FC 12K Tratadas	107,05	189,27	1:1,8	296,32

Fonte: Autoria Própria.

### 6.3 Massa Específica dos Componentes do Compósito

Segundo os fornecedores dos materiais, as massas específicas dos materiais utilizados para a produção das placas de compósitos estão mostradas na Tabela 9. A massa específica do tecido bidirecional de fibra de carbono 3K não foi encontrada pelos fornecedores pois a sua compra foi realizada há muitos anos e a instituição que a doou não possui essa informação disponível. Por este motivo, para os cálculos de fração volumétrica do compósito que utilizou como reforço fibras de carbono 3K sem tratamento, foi utilizado o valor teórico de 1,78 g/cm<sup>3</sup> (MATWEB, 2018).

**Tabela 9** – Massas específicas dos materiais utilizados segundo os fornecedores.

<b>Materiais</b>	<b>Massa Específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Tecido bidirecional de fibra de Carbono 3K, 33MSI	-
Tecido bidirecional de fibra de Carbono 12K	1,76
Resina Epóxi 2001	1,16
Endurecedor Epóxi 3154	1,05

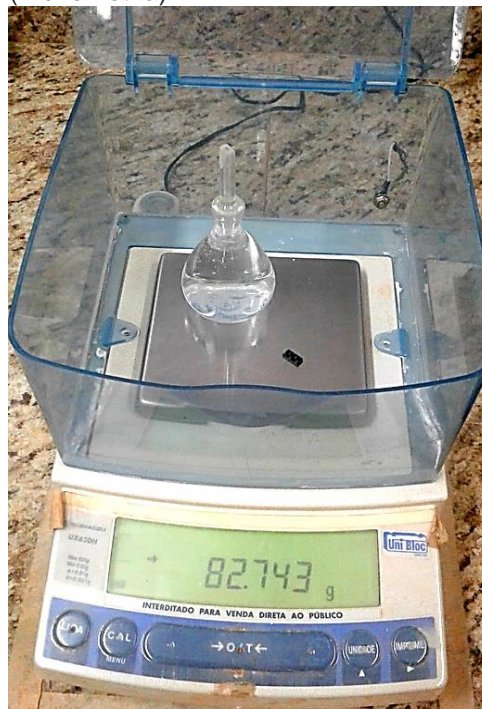
Fonte: Autoria Própria.

Para determinação da densidade relativa dos compósitos, foi realizado o experimento de picnometria utilizando 5 corpos de prova obtidos das placas de compósitos produzidas, com dimensões de 5 mm de largura e 10 mm de comprimento e, como fluido de densidade conhecida foi utilizado água destilada.

As etapas da técnica de picnometria foram: utilizando uma balança analítica foi determinado a massa do picnômetro, a massa do picnômetro com a amostra, a massa do picnômetro preenchido com água destilada e, a massa do sistema completo. Uma das etapas do experimento está mostrada na Figura 21.

Além da determinação da densidade relativa, foi calculado a massa específica através das medidas com uso de um micrômetro digital e das massas obtidas através das pesagens utilizando uma balança. Esses valores estão mostrados na Tabela 10.

Figura 21 – Aparato experimental para determinação da densidade relativa (Picnometria).



Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 10** – Densidades dos compósitos.

Compósito	Densidade Relativa (g/cm <sup>3</sup> )	Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )
FC 3K Sem Tratamento	1,18	1,29
FC 3K Tratadas	1,34	1,65
FC 12K Sem Tratamento	1,17	1,43
FC 12K Tratadas	1,21	1,55

Fonte: Autoria Própria.

As massas específicas foram determinadas por meio de medidas de comprimento, espessura e largura dos mesmos corpos de prova utilizados na técnica de picnometria. As medidas de densidade relativa são valores mais confiáveis, já que a técnica de picnometria possui nível de confiabilidade maior. A partir dos valores obtidos, tanto das densidades relativas como, também, das massas específicas, pode-se perceber que os compósitos produzidos com fibras de carbono tratadas quimicamente possuem densidades maiores do que os compósitos produzidos com fibras de carbono não tratadas. A maior adesão interfacial entre a matriz e o reforço, tornam os compósitos mais compactos e, é consequência da formação de grupos químicos superficiais compatíveis, ou pela formação de sulcos e aumento de rugosidade superficial, ou pela junção desses.

## 6.4 Frações Volumétricas

Com os valores das densidades das FC e da matriz, consegue-se calcular as frações volumétricas dos constituintes do compósito e descobrir o valor da fração volumétrica dos vazios. Esses cálculos são importantes para que se possa analisar o método de fabricação proposto e assimilar com as propriedades mecânicas obtidas dos compósitos produzidos.

Não foi possível determinar frações volumétricas das FC que foram tratadas quimicamente, pois não ocorreu as medidas de densidade após o tratamento superficial oxidativo. Com isso, apenas foram realizados os cálculos das frações volumétricas das FC sem tratamento.

Utilizando a Equação 1, determina-se o valor do volume de cada constituinte. É importante relatar que a densidade da matriz foi estimada através de uma média aritmética da densidade da resina e do endurecedor.

$$\rho = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} \quad (1)$$

Após descobrir o volume de cada constituinte, determinou-se o volume de vazios ( $v_v$ ) utilizando a Equação 2 e, utilizando a Equação 3, determinou-se as frações volumétricas de reforço, da matriz e de vazios.

$$V_T = V_F + V_M + V_V \quad (2)$$

$$V_F = \frac{V_F}{V_T}; V_M = \frac{V_M}{V_T}; V_V = \frac{V_V}{V_T} \quad (3)$$

As massas dos reforços, das matrizes e dos compósitos produzidos foram determinadas durante o processo de fabricação conforme Tabela 8. Na Tabela 11, são apresentados os valores dos volumes e das frações volumétricas dos compósitos e de seus constituintes.

**Tabela 11** – Volumes e Frações volumétricas calculadas.

Compósitos	Volume do compósito ( $v_T$ ) ( $\text{cm}^3$ )	Volume da fibra ( $v_F$ ) ( $\text{cm}^3$ )	Volume da matriz ( $v_M$ ) ( $\text{cm}^3$ )	Volume de vazios ( $v_V$ ) ( $\text{cm}^3$ )	Frações Volumétricas (V) (%)
FC 3K Sem Tratamento	81,076	19,028	55,928	6,120	$V_F = 23,47$ $V_M = 68,98$ $V_V = 7,55$
FC 12K Sem Tratamento	283,248	66,028	194,74	22,480	$V_F = 23,31$ $V_M = 68,75$ $V_V = 7,94$

Fonte: Autoria Própria.

Observa-se que as frações volumétricas das fibras não foram satisfatórias, pois apresentam valores abaixo do esperado (50%). Este fato pode ter ocorrido pela falta de vácuo homogêneo por toda a superfície do compósito durante o processo de produção.

## 6.5 Análise Química

Após tratamento químico superficial em fibras de carbono espera-se mudanças nas percentagens de elementos químicos. Análise EDS foi realizada nas superfícies das FC com aplicação de 25 kV. É mostrado na Tabela 12 as percentagens dos elementos químicos em três regiões distintas nas FC 3K sem tratamento e FC 3K tratadas, como, também, nas FC 12K sem tratamento e FC 12K tratadas.

Após a análise dos dados, é possível afirmar que há um comportamento similar em todas as três regiões, com poucas exceções. Esse comportamento é a redução da percentagem do elemento carbono e, aumento significativo dos elementos nitrogênio e oxigênio nas FC 3K e nas FC 12K após o tratamento químico oxidativo superficial com ácido nítrico.

A alteração nas percentagens de elementos químicos é sinônimo de efetividade do tratamento proposto neste trabalho, já que o ácido nítrico é composto basicamente por oxigênio e nitrogênio.

A Tabela 3, apresentada no referencial teórico, mostra resultados de alterações nas percentagens dos mesmos elementos químicos citados na Tabela 12. Observa-se que as alterações ocorreram de forma similar as de outros autores que utilizaram tratamento superficial com ácido nítrico durante 60 minutos em FC.

**Tabela 12** – Percentagem de elementos químicos por região das FC 3K e das FC 12K.

Fibra	Região	Elemento	FC Sem Tratamento		FC Tratadas	
			Peso (%)	Atômico (%)	Peso (%)	Atômico (%)
3K	A	C	93,49	94,55	93,01	94,30
		N	4,67	4,05	3,55	3,09
		O	1,84	1,40	3,43	2,61
	B	C	90,02	91,59	88,63	90,42
		N	7,27	6,34	8,01	7,00
		O	2,71	2,07	3,36	2,57
	C	C	92,12	93,40	82,91	85,85
		N	5,56	4,83	7,84	6,96
		O	2,33	1,77	9,26	7,20
12K	A	C	93,98	94,91	91,53	92,87
		N	4,80	4,15	6,23	5,42
		O	1,23	0,93	2,24	1,70
	B	C	93,24	94,27	95,27	96,02
		N	5,60	4,85	3,79	3,28
		O	1,16	0,88	0,94	0,71
	C	C	91,42	92,78	90,47	91,93
		N	6,34	5,52	7,32	6,38
		O	2,24	1,70	2,22	1,69

Fonte: Autoria Própria.

## 6.6 Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura

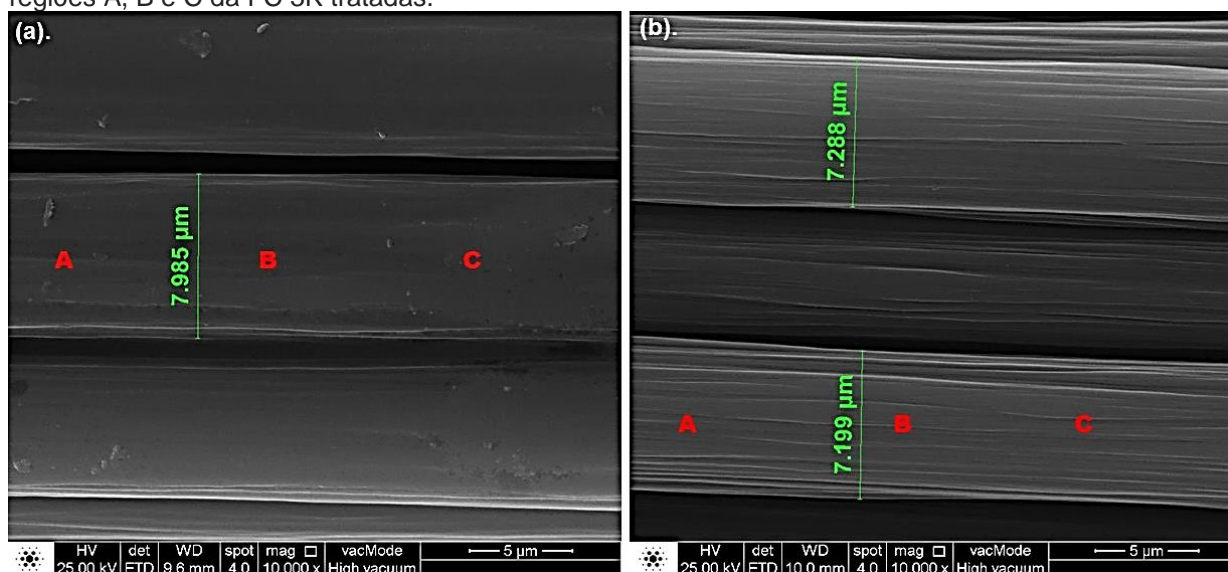
É mostrado na Figura 23 imagens de MEV por elétrons secundários (SE) com aplicação de 25 eV, das 3 regiões distintas das FC 3K tratadas e sem tratamento com escala de 5 $\mu$ m.

Na Figura 22, percebe-se a formação de sulcos nas FC 3K que foram tratadas quimicamente, de forma homogênea nas três regiões. Essa mudança morfológica é característica da efetividade do tratamento químico oxidativo superficial, já que as FC 3K não tratadas possuem superfícies relativamente lisas.

A formação de sulcos é um indício de aumento de rugosidade superficial e, com isso, conseqüentemente, ocorre o aumento da adesão interfacial entre matriz e reforço dos compósitos.



Figura 22 – Microscopia Eletrônica de Varredura: (a). regiões A, B e C da FC 3K sem tratamento; (b). regiões A, B e C da FC 3K tratadas.



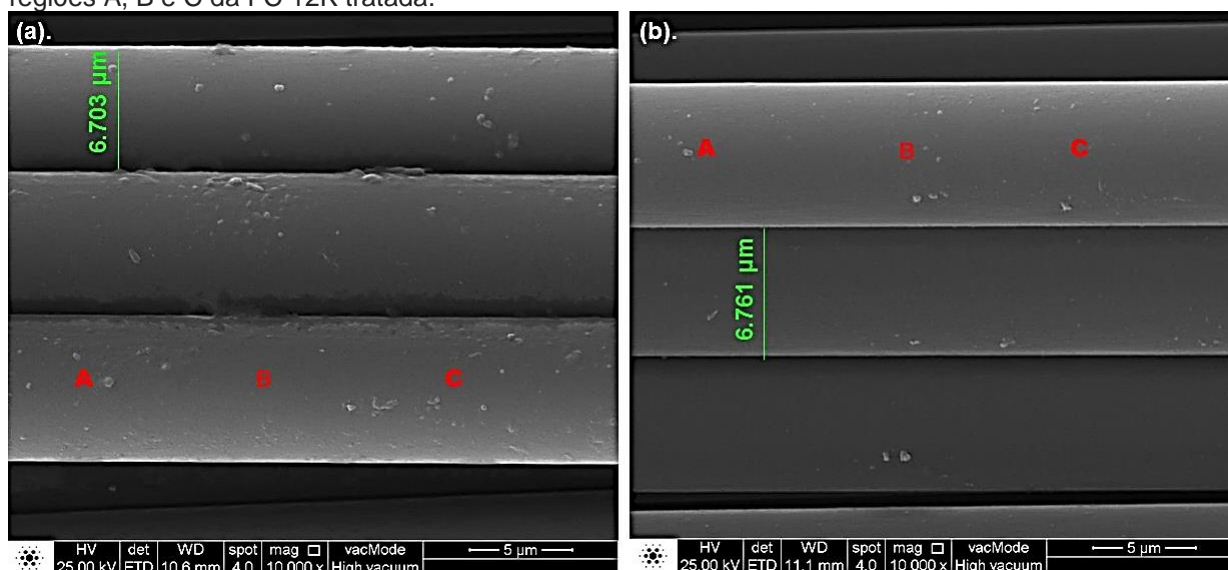
Fonte: Autoria Própria.

Em relação a FC 3K sem tratamento, foi observado resíduos do processo de fabricação das FC ou, resíduos de sujeiras superficiais encrostadas na superfície. Após o tratamento superficial, além da formação de sulcos, observa-se que esses resíduos foram eliminados, tornando as fibras mais lisas e homogêneas em relação a sua morfologia.

Em relação as FC 12K, onde os comparativos entre FC 12K sem tratamento e tratadas estão na Figura 23, não se observa a formação de sulcos em sua superfície. Existem singelas mudanças na superfície das FC 12K em comparação às fibras tratadas e às fibras não tratadas, observando-se que há uma redução de resíduos de fabricação ou até mesmo de sujeiras superficiais após o tratamento, formando FC com superfícies mais lisas.

Outra observação é que entre as FC 12K sem tratamento existe uma conectividade que pode ser causada pelo *size* superficial entre as FC. Porém, esse *size* pode ter sido retirado na primeira etapa do processo de oxidação das fibras, que é o processo de limpeza com acetona em banho ultrassônico, não sendo assim, uma mudança morfológica causada pelo tratamento.

Figura 23 – Microscopia Eletrônica de Varredura: (a). regiões A, B e C da FC 12K sem tratamento; (b). regiões A, B e C da FC 12K tratada.



Fonte: Autoria Própria.

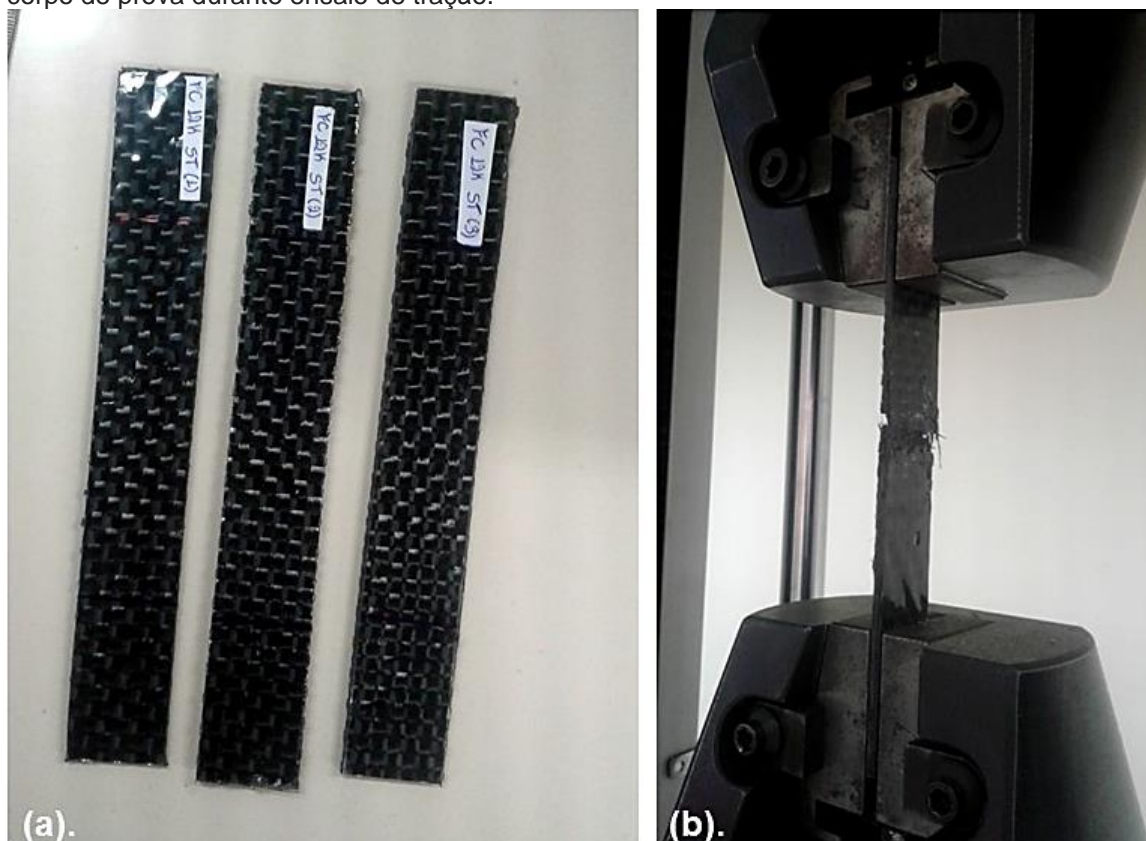
A morfologia das FC 12K após o tratamento não apresentou alteração significativa em comparação com as FC 3K tratadas. Essa ocorrência pode ter sido causada pelo tamanho dos tecidos de FC usadas durante o tratamento, causando uma dificuldade em homogeneizar o processo oxidativo. Outro motivo que pode justificar este fato é o número de filamentos, de tal forma que a homogeneidade de tratamento de 12K filamentos seja mais complexa do que de 3K filamentos.

## 6.7 Comportamento Mecânico

Para a realização dos ensaios mecânicos dos compósitos, foram usados corpos de provas em triplicada que foram cortados, em forma de sessão transversal retangular constante, utilizando torno e fresa do grupo CNC Brasil, localizados no laboratório B 003 da UTFPR- Campus Londrina.

As dimensões foram padronizadas em 180 mm de comprimento e 25 mm de largura. Para o ensaio, foi utilizado 40 mm como aba de fixação dos corpos de prova e, foram ensaiados com velocidade de 2mm/min. É mostrado na Figura 24 uma triplicata dos corpos de prova padronizados e etiquetados e, a fratura durante o ensaio de tração.

Figura 24 – Corpos de prova: (a). corpos de prova padronizados e etiquetados; (b). fratura do corpo de prova durante ensaio de tração.



Fonte: Autoria Própria.

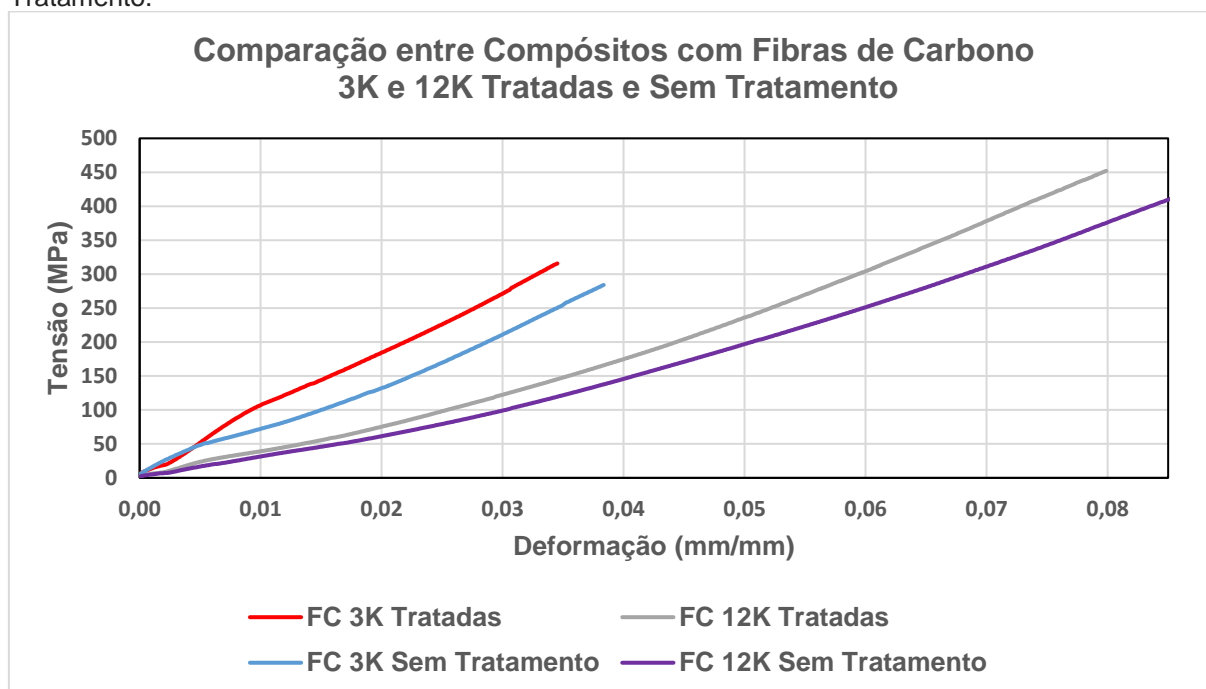
Após os ensaios mecânicos, foram obtidos os dados para futuros tratamentos numéricos e gráficos, para determinar as propriedades mecânicas dos compósitos.

A Figura 25 faz um comparativo entre o comportamento mecânico dos compósitos que utilizaram como reforço as FC 3K e 12K, não tratadas e tratadas. Na Tabela 13 é estão mostrados resultados comparativos de 3 propriedades, resistência à tração, módulo elástico e deformação de ruptura.

A primeira análise a ser feita é uma comparação entre compósitos que foram feitos com as FC 3K tratadas e as FC 3K sem tratamento. A resistência à tração obteve um aumento de aproximadamente 11% e, o módulo elástico um aumento de 26% nos compósitos que utilizaram FC 3K tratadas.

Este resultado é significativo, pois mostra a efetividade no método de tratamento químico oxidativo das FC 3K, juntamente com os resultados da técnica de MEV e EDS.

Figura 25 – Gráfico Tensão x Deformação de Compósitos com FC 3K e 12K Tratadas e Sem Tratamento.



Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 13** – Propriedades Mecânicas dos compósitos com FC 3K e FC 12K.

Compósito	Resistência à Tração (MPa)	E (GPa)	Deformação de ruptura (%)
FC 3K Sem tratamento	284	6,93	3,84
FC 3K Tratadas	315	8,75	3,45
FC 12K Sem tratamento	426	4,90	8,80
FC 12K Tratadas	452	5,67	7,99

Fonte: Autoria Própria.

Em relação às FC 12K, ocorreu um aumento na resistência à tração de aproximadamente 6% e, um aumento de 16% no módulo elástico nos compósitos que utilizaram FC 12K tratadas. Este resultado é significativo, pois mostra a efetividade no método de tratamento químico oxidativo das FC 12K, mesmo não mostrando alterações nas morfologias superficiais das FC pela técnica de MEV. A melhora na adesão foi propiciada pela alteração dos elementos químicos, aumentando a compatibilidade de interação química com a matriz epóxi.

Os resultados estão bem abaixo dos esperados para o comportamento de compósitos de matriz epóxi com reforço em FC. Este acontecimento pode ser justificado pela baixa fração volumétrica de fibras (aprox. 23,47% para as FC 3K e,

23,31% para as FC 12K) e pela alta fração volumétrica de vazios no compósito (7,55% para as FC 3K e, 7,94% para as FC 12K).

Observa-se que os compósitos que utilizaram as FC 12K possuem valores maiores de resistências à tração comparadas com os compósitos das FC 3K. Isso se deve ao número de filamentos. Quanto maior o número de filamentos, aumenta-se a resistência do compósito, pois a mesma tensão é distribuída por um maior número de filamentos, reduzindo assim, a tensão aplicada por filamento.

Outra comparação a ser feita é em relação aos valores de deformações de ruptura, pois os compósitos com FC 3K, tratadas e não tratadas, apresentaram, respectivamente, deformações de ruptura de 3,45 e 3,84%, enquanto que os compósitos das FC 12K apresentaram deformações de ruptura de 7,99 e 8,80%. Este comportamento é explicado, também, através do número de filamento, pois os compósitos que utilizaram FC 12K são mais tenazes do que os compósitos que utilizam FC 3K. O decréscimo nos valores de deformação de ruptura nos compósitos que utilizaram as FC tratadas, nos dois casos, é explicado através de uma maior rigidez causada pela melhora na adesão interfacial da matriz com o reforço dos compósitos.

## 7 CONCLUSÕES

O tratamento oxidativo superficial proposto das FC ocorreram sem a deterioração dos tecidos das FC durante as etapas do tratamento.

Utilizando a técnica de picnometria, foi possível determinar que os compósitos com fibras de carbono tratadas possuíam densidades maiores do que os compósitos com fibras de carbono sem tratamento.

Com as densidades calculadas, foi possível a realização dos cálculos de frações volumétricas dos constituintes dos compósitos com FC 3K sem tratamento e dos compósitos com FC 12K sem tratamento. Estipulou-se que as frações volumétricas do reforço foram baixas (23,47% para as FC 3K e 23,31% para as FC 12K) e, os valores das frações volumétricas dos vazios altos (7,55% para as FC 3K e, 7,94% para as FC 12K). Com esses valores é preciso reavaliar o processo de produção utilizando bolsa de vácuo, pois conclui-se que o vácuo não foi homogêneo por toda a placa de compósito para que ocorresse diminuição de vazios.

Pelas imagens de MEV pode-se perceber que ocorreram mudanças na morfologia das FC 3K tratadas, com formação de sulcos, enquanto que as FC 12K tratadas não tiveram a mesma efetividade de mudança na morfologia superficial. É preciso otimizar o processo de tratamento superficial quando os tecidos de FC possuem tamanhos maiores e quando as FC tiverem maiores números de filamentos.

Em relação as análises EDS, foi possível observar uma mudança similar nas regiões das FC, tanto nas FC 3K quanto nas FC 12K. Ocorreu o aumento da percentagem de oxigênio e nitrogênio e, reduções nos valores percentuais de carbono.

A resistência à tração obteve um aumento de aproximadamente 11% e, o módulo elástico um aumento de 26% nos compósitos que utilizaram FC 3K tratadas e, em relação aos compósitos com as FC 12K tratadas, esse aumento na resistência à tração foi de aproximadamente 6% e, um aumento de 16% no módulo elástico.

Este resultado é significativo, pois mostra a efetividade no método de tratamento químico oxidativo das FC 3K, complementando com os resultados positivos da técnica de MEV e EDS. Já em relação às FC 12K, mesmo não mostrando alterações nas morfologias superficiais das FC pela técnica de MEV, os resultados das análises dos comportamentos mecânicos foram positivos e, a melhora na adesão

deve ter sido propiciada pela alteração dos elementos químicos, aumentando a compatibilidade de interação química com a matriz epóxi.

Os compósitos que possuem como reforço FC 12K são mais resistentes e mais tenazes do que os compósitos com FC 3K. Esta diferença no comportamento mecânico é consequência do número de filamentos.

Em suma, ocorreram alterações significativas nas FC após o tratamento oxidativo superficial proposto utilizando ácido nítrico, melhorando a adesão interfacial entre matriz e reforço nos compósitos e, aumentando assim suas propriedades mecânicas.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar o tratamento oxidativo superficial nas fibras de carbono para que seja mais homogêneo;
- Produzir os compósitos em autoclaves e comparar com os compósitos obtidos utilizando a bomba à vácuo;
- Fazer a investigação nas fibras para identificar quais grupos químicos foram formados nas suas superfícies após o tratamento;
- Determinar as densidades das fibras de carbono após o tratamento oxidativo superficial para o desenvolvimento dos cálculos das frações volumétricas após tratamento.



## REFERÊNCIAS

BOEHM, H. P.; "**Surface Oxide on Carbon**", High Temperatures - High Pressures, Vol. 22, p. 275-288, 1990.

BRITO JÚNIOR, Carlos A. R. et al. Poliacrilonitrila: Processos de Fiação Empregados na Indústria. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, São Luis, v. 23, n. 6, p.764-770, jan. 2013.

BURAKOWSKI, Liliana; REZENDE, Mirabel C. **Modificação da Rugosidade de Fibras de Carbono por Método Químico para Aplicação em Compósitos Poliméricos**. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 11, n. 2, p.51-57, 2001.

CAHN, R.W.; et al. "**Materials science and technology**", Vol.13, Cambridge: Ed. VCH, 1993.

CARDOSO, Mayara. **Ácido nítrico**. 2008. Info Escola. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/quimica/acido-nitrico/>>. Acesso em: 02 out. 2017

DEL' ARCO, A. P. J.; "**Análise e Desenvolvimento do Processo de Obtenção de Fibras de Carbono a Partir da Estabilização Oxidativa das Fibras de Poliacrilonitrila**", Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, 1997.

DONNET, J. B. **Carbon Fiber**. 3rd. ed. Marcell-Dekker, Inc, 1998.

FERREIRA, Sergio Rebello. "**Modificação da Superfície de Fibras de Carbono por processo de Descarga Corona e Estudo das Características de Adesão**". 164 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

FITZER, E., WEISS, R.; "**Effect of Surface Treatment and Sizing of C-Fibres on the Mechanical Properties of CFR Thermoseting and Thermoplastic Polymers**"; Carbon Vol. 25, No. 4, p. 455-467, 1987.

HUNTSMAN (São Paulo). **Araldite® - Sistema de Resina para Impregnação**. 2003. Disponível em: <<http://www.huntsman.com/corporate/a/Home>>. Acesso em: 10 set. 2017.

JÃGUER L L, Kalnin, H.; "**Carbon Fibre Surfaces - Characterization, Modification and Effect on Fracture Behavior of Carbon Fibre - Polymer Composites**"; Carbon Fibres and their Composites, New York: Ed. Erich Fitzer, United Nations Financing System for Science and Technology for Development (UNFSSTD), p. 62-77, 1985.

JANG, B. Z. **Advanced polymer composites: principles and applications**. Materials Park, OH: ASM International, 1994. 297p.

LEVY NETO, F; PARDINI, Luiz C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia** – 1.ed. – São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

LUBIN, G. **Handbook of Composites**. Nova York: Ed. Van Nostrand Reinhold, 1982.

MARINUCCI, Gerson. **Materiais Compósitos Poliméricos: Fundamentos e Tecnologia**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2011. 333 p.

MATWEB. **Hexcel® AS4C Carbon Fiber (3000 Filaments)**. Disponível em: <<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=b3edd4205cad4af68377c77faf9476be>>. Acesso em: 29 maio 2018.

PEEBLES, L. H.; "**Carbon Fibers: Formation, Structure, and Properties**". Estados Unidos: Ed. CRC, 1995. 203 p.

QUINI, Josué Garcia. **Adesivos Estruturais Uretânicos Aplicados a Combinações de Compósitos, Plásticos e Metais**. 141 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

REZENDE, Mirabel C.; BOTELHO, Edson C. O Uso de Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São José dos Campos, v. 10, n. 2, p.4-10, 2000.

REZENDE, Mirabel Cerqueira; COSTA, Michelle Leali; BOTELHO, Edson Cocchieri. **Compósitos Estruturais: tecnologia e prática**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2011. 396 p.

REZENDE, Mirabel C. Fractografia de Compósitos Estruturais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São José dos Campos, v. 17, n. 3, p.4-11, 2007.

SILVESTRE FILHO, Geraldo Dantas. **Comportamento mecânico do poliuretano derivado de óleo de mamona reforçado por fibra de carbono**: Contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril. 2001. 192 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

SOUZA, Simone Martins. Simpósio de novos materiais e nanotecnologia: Embraer – Aplicação de materiais composites na indústria aeronáutica. **Composites & Plásticos de Engenharia**, São Paulo, n. 80, p.12-15, jun. 2012.

WIEBECK H., Harada J. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. São Paulo: Ed Artliber, 2005.

WOODHEAD, Andrea L.; SOUZA, Mandy L. de; CHURCH, Jeffrey S. **An investigation into the surface heterogeneity of nitric acid oxidized carbon fiber**. Applied Surface Science, [s.l.], v. 401, p.79-88, abr. 2017. Elsevier BV.

WU, Shuai et al. **Surface structures of PAN-based carbon fibers and their influences on the interface formation and mechanical properties of carbon-carbon composites**. Composites: Applied Science and Manufacturing, [s.l.], v. 90, p.480-488, nov. 2016. Elsevier BV.

XU, Bing; WANG, Xiaoshu; LU, Yun. **Surface modification of polyacrylonitrile-based carbon fiber and its interaction with imide.** Applied Surface Science, China, v. 253, n. 5, p.2695-2701, dez. 2006. Elsevier BV.

YUAN, Hua et al. **Effect of surface modification on carbon fiber and its reinforced phenolic matrix composite.** Applied Surface Science, [s.l.], v. 259, p.288-293, out. 2012. Elsevier BV.

ZHANG, Jipeng; TANG, Hui; HAO, Shanshan. Study on Carbon Fiber Surface Treatment Based on Surface Oxidation Method. In: 2012 7<sup>TH</sup> INTERNATIONAL FORUM ON STRATEGIC TECHNOLOGY (IFOST), 7., 2012, Tomsk, Russia. **IEEE Xplore Digital Library.** Ieee, 2013. p. 327 - 345. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/6357552/?reload=true>>. Acesso em: 1 ago. 2017.