

Compósitos poliméricos reforçados com nanoplaquetas de grafeno. Fabrico, caracterização mecânica e elétrica

Ana Luísa Folques Carvalho

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Eletromecânica
(2º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutor Abílio Manuel Pereira Silva
Co-orientador: Prof. Doutor João Pedro Nunes Pereira
Co-orientador: Mestre João Miguel Nunes Parente

outubro de 2022

Declaração de Integridade

Eu, Ana Luísa Folques Carvalho, que abaixo assino, estudante com o número de inscrição M10545 de Engenharia Eletromecânica da Faculdade de Engenharia, declaro ter desenvolvido o presente trabalho e elaborado o presente texto em total consonância com o **Código de Integridades da Universidade da Beira Interior**.

Mais concretamente afirmo não ter incorrido em qualquer das variedades de Fraude Académica, e que aqui declaro conhecer, que em particular atendi à exigida referência de frases, extratos, imagens e outras formas de trabalho intelectual, e assumindo assim na íntegra as responsabilidades da autoria.

Universidade da Beira Interior, Covilhã 06/10/2022

Ana Luísa Folques Carvalho

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Professor Doutor Abílio Manuel Pereira Silva por me direcionar para um trabalho fascinante, pela disponibilidade e orientação oferecida.

Ao Professor Doutor João Pedro Nunes Pereira, pela disponibilidade, orientação e ajuda em particular nos conhecimentos das propriedades eletromecânicas.

Ao Mestre João Miguel Nunes Parente, pela disponibilidade, conselhos e ajuda no fabrico e caracterização dos compósitos.

Ao Mestre Paulo Santos pelas discussões pertinentes sobre o tema da dissertação, proporcionando o enriquecimento do meu conhecimento.

À Universidade da Beira Interior, principalmente a todos os membros do Departamento de Engenharia Eletromecânica pelos conhecimentos fornecidos.

Ao C-MAST-UBI (*Centre for Mechanical and Aerospace Science and Technologies*) pela disponibilização dos meios laboratoriais, nomeadamente equipamentos e matérias-primas, bem como pelo apoio a serviços externos.

Ao grupo de investigação *Electroactive Smart Materials* da Universidade do Minho, pela disponibilidade dos equipamentos e realização dos ensaios de resistividade.

Por fim e não menos importante, gostaria de agradecer a todos os meus amigos que me ajudaram e apoiaram no decorrer deste trabalho, principalmente ao Pedro Fernandes, ao Kevin Henriques e à Kateryna Shvydyuk.

A todos, muito obrigado pela vossa paciência!

Resumo

Os compósitos têm vindo a ser cada vez mais utilizados com o intuito de aumentar a vida útil dos equipamentos. Os compósitos podem ser constituídos por uma de três matrizes: cerâmicas, poliméricas e metálicas. As matrizes poliméricas são as mais empregues, em virtude da sua facilidade de fabrico e resistência específica. Por esta razão, existem cada vez mais estudos com o intuito de melhorar as propriedades das matrizes constituintes dos compósitos, para desta forma poder melhorar as propriedades finais dos materiais e suas aplicações. Por outro lado, os nanomateriais à base de carbono possibilitam novas aplicações, uma vez que as suas propriedades físicas são únicas, melhorando as propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, entre outras.

Neste trabalho apresenta-se um estudo das propriedades mecânicas, elétricas e eletromecânicas de compósitos de matriz epóxi reforçada com várias percentagens de nanoplaquetas de grafeno (GNP) (0,25; 0,5; 0,75 e 1 wt. %). O compósito com 0,75 wt. % apresentou a melhor resistência mecânica (tensão máxima, módulo de elasticidade e dureza) e o compósito com 1 wt. % apresentou os piores. Pois, com maiores frações de reforço cria-se uma saturação e maior dificuldade de homogeneização, ou seja, existe uma maior probabilidade de formação de aglomerados provocando imperfeições na interface.

Constatou-se que estes compósitos apresentam uma resistividade elevada, não sendo possível a realização do estudo das propriedades eletromecânicas. Por esta razão recorreu-se ao fabrico de laminados com tecido de carbono e reforço de nanoplaquetas de grafeno (GNP). As propriedades mecânicas melhoraram em relação aos compósitos, mas de forma pouco significativa. Relativamente às propriedades elétricas, os laminados apresentam uma condutividade elétrica na gama dos semicondutores, permitindo assim a realização de ensaios piezoresistivos. Desta forma realizou-se ensaios de caracterização eletromecânica com avaliação simultânea da resposta elétrica durante ciclos de carga e descarga. O comportamento da variação de resistência mostrou-se linear inverso sem nanoreforço e linear direto com nanoreforço.

Palavras-chave

Compósitos de matriz polimérica; resina epóxi; nanoplaquetas de grafeno; laminado; híbrido; viscoelasticidade; efeito piezoresistivo.

Abstract

Lately, composites have been increasingly used to boost the life span of engineering equipment. Composites can be comprised of one of three following matrices, i.e., ceramic, polymeric, and metallic. Nevertheless, polymeric matrices are reported to be the most widely used by the scientific community, due to their ease of manufacture and specific strength. Therefore, numerous studies can be found in the literature aiming to improve the properties of the polymeric matrixes that form composites, ultimately, enhancing the final properties of the materials and their respective applications. Furthermore, carbon-based nanomaterials, owing to their physical properties, which are quite distinctive, have namely the capability to enable new applications, by improving the mechanical, electrical, and thermal properties.

In In this dissertation work, a study of the mechanical, electrical, and electromechanical properties of epoxy composites reinforced with various percentages of graphene nanoplatelets GNP – 0.25, 0.5, 0.75, and 1 wt. % – is presented. From the experimental tests conducted, considering mechanical properties, the composite with 0.75 wt. % showed promising results, whilst, at the opposite extreme, the composite with 1 wt. % depicted the severest experimental data achieved. For the latter, it is possible to assume that the composite with more reinforcement is induced to the saturation phenomenon, that is, there is a higher probability of agglomerates formation which cause imperfections in the interfaces.

Moreover, it was found that these composites have considerably high resistivity, which prevents the study of the electromechanical properties from being achieved. Within this framework of thought, the fabrication of laminates with carbon fabric and GNP nanoreinforcement was thereafter used. Broadly, the overall mechanical properties improved compared to the composites. Lastly, regarding electrical properties, the laminates have been found to possess an electrical conductivity in the semiconductor range, allowing this way piezoresistive tests performance. On top, it was also determined that the laminate reinforced without GNP showed a negative behavior of resistance variation, whereas the laminate reinforced with PNG presented a positive behavior.

Keywords

Polymer matrix composites; epoxy resin; graphene nanoplatelets; laminated; hybrid; viscoelasticity; piezoresistive effect.

Índice

Capítulo 1

Apresentação do estudo.....	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos.....	3
1.3 Estrutura da dissertação	3

Capítulo 2

Compósitos	5
2.1 Matriz Polimérica.....	6
2.2 Reforço.....	7
2.2.1 Partículas Naturais.....	8
2.2.2 Partículas Sintéticas.....	10
2.2.2.1 Dióxido de titânio	10
2.2.2.2 Sílica	11
2.2.2.3 Carbonato de cálcio.....	13
2.2.2.4 Alotrópicos de Carbono.....	14
2.3 Laminados híbridos	21
2.4 Síntese.....	24

Capítulo 3

Materiais e procedimentos	25
3.1 Preparação do compósito padrão.....	26
3.2 Preparação do compósito reforçado com alotrópico de carbono	28
3.3 Preparação de laminados.....	31
3.4 Preparação do disco de nanoplaquetas de grafeno.....	34
3.5 Ensaio mecânicos	35
3.5.1 Ensaio de flexão em 3 pontos	35
3.5.2 Ensaio de viscoelasticidade	37
3.5.2.1 Ensaio de fluência	38

3.5.2.2 Ensaio de relaxação de tensões	39
3.5.3 Ensaio de dureza	40
3.6 Ensaio eletromecânico.....	42
3.6.1 Ensaio de resistividade	42
3.6.2 Ensaio de piezoresistividade	45
3.7 Métodos analítico de cálculo do módulo de elasticidade.....	48
3.7.1. Método Voigt	48
3.7.2. Método Hashin	48
Capítulo 4	
Apresentação e discussão dos resultados	49
4.1 Compósitos.....	49
4.1.1 Ensaio mecânico.....	49
4.1.1.1 Flexão em 3 pontos.....	49
4.1.1.2 Ensaio de viscoelasticidade de fluência.....	56
4.1.1.3 Ensaio de viscoelasticidade de relaxação de tensões	57
4.1.1.4 Ensaio de dureza	58
4.1.2 Ensaio eletromecânico	59
4.1.2.1 Ensaio de resistividade.....	59
4.1.3 Métodos analíticos do módulo de elasticidade	61
4.1.4 Resumo das propriedades dos compósitos reforçados	62
4.2 Laminados	63
4.2.1 Ensaio mecânico	63
4.2.1.1 Flexão em 3 pontos	63
4.2.1.2 Ensaio de viscoelasticidade de fluência	65
4.2.1.3 Ensaio de viscoelasticidade de relaxação de tensões	66
4.2.2 Ensaio eletromecânico.....	66
4.2.2.1 Ensaio de resistividade elétrica	66
4.2.2.2 Ensaio de piezoresistividade	67
Capítulo 5	

Conclusões	71
5.1 Considerações finais.....	71
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	72
Referências.....	73

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Evolução do uso das matrizes [2].	1
Figura 1.2 – Exemplo de peças de automóvel fabricadas com compósitos [6].	2
Figura 2.2. - a) Representação de interface num compósito, b) Representação de um espaço vazio num compósito [10].	6
Figura 2.3 - Diferentes alotrópicos de carbono e suas estruturas[4].	15
Figura 2.4 - Estrutura de a) SWCNT, b) DWCNT e c) MWCNT [45].	19
Figura 2.5 - Representação dos diferentes tipos de orientações das fibras [50].	21
Figura 2.6 - Representação de diferentes tecidos [51]	22
Figura 3.1 – a) Misturador de alta rotação, b) Panela de vácuo.	26
Figura 3.2 - Amostra padrão com defeito.	27
Figura 3.3 - Provete padrão de resina epóxi, sem reforço.	27
Figura 3.4 - Mistura no a) banho de ultrassom b) com o misturador mecânico e com garrafas de gelo.	28
Figura 3.5 - Compósito rígido com 0,5 wt. % de grafeno.	29
Figura 3.7 - Amostra com 0.5 wt. % grafeno.	29
Figura 3.6 - Preparação do compósito reforçado com alotrópico de carbono.	30
Figura 3.8 - Provete com 0,5 wt. % de grafeno.	31
Figura 3.9 - Primeiros passos para o fabrico de laminado.	32
Figura 3.10 - Últimos passos do processo de fabrico do laminado.	32
Figura 3.11 - Válvula de vácuo.	33
Figura 3.12 – Fase de cura do compósito: a) prensa; b) detalhe da válvula de vácuo....	33
Figura 3.13 - Matriz de compactação.	34
Figura 3.14 - Disco de GNP.	34
Figura 3.15 - a) Máquina de teste universal <i>Shimadzu</i> , b) detalhe da mesa de suporte.	35
Figura 3.16 - Exemplo de fratura com diferente <i>span</i> .	36
Figura 3.17 - Gráfico tensão-deformação.	37
Figura 3.18 – Gráfico exemplo da evolução típica do comportamento à fluência de um polímero [68].	38
Figura 3.19 – Gráfico exemplo de relaxação de tensões.	39
Figura 3.20 - Representação da pirâmide de diamante de base quadrada.	40
Figura 3.21 - Microdurómetro Vickers.	41
Figura 3.22 - Representação e imagem microscopia de d_1 e d_2 .	41
Figura 3.23 – Ensaio com a configuração A.	42
Figura 3.24 – Ensaio com a configuração B.	43
Figura 3.25 - Tinta de prata, molde para o fabrico de elétrodos e provete preparado...	44

Figura 3.26 – a) Ilustração da base de suporte com um peso para garantir a estabilidade da amostra; b) amostra estável para o ensaio.	44
Figura 3.27 – Setup experimental para medição da resistividade.	45
Figura 3.28 - Ligação dos cabos com os crocodilos, lado esquerdo provete sem grafeno, lado direito provete com grafeno.	46
Figura 3.29 - Montagem dos equipamentos para os testes de piezoresistividade.	46
Figura 3.30 - Provetes com elétrodos segundo a configuração A.	47
Figura 4.1 – Comportamento em tensão-deformação das amostras de epóxi pura.	50
Figura 4.2 - Comportamento em tensão-deformação dos compósitos (0,2 mm/min). ..	51
Figura 4.3 – Valores médios da tensão máxima e respectivos limites superior e inferior para cada compósito (0,2 mm/min).	51
Figura 4.4 - Comportamento em tensão-deformação dos compósitos (2 mm/min).	52
Figura 4.5 - Valores médios da tensão máxima e respectivos limites superior e inferior para cada compósito (2 mm/min).	53
Figura 4.6 - Comportamento em tensão-deformação dos compósitos (20 mm/min). ..	55
Figura 4.7 - Valores médios da tensão máxima e respectivos limites superior e inferior para cada compósito (20 mm/min).	55
Figura 4.8 – Comparação do comportamento à fluência dos compósitos.	57
Figura 4.9 – Comparação de relaxação à tensões nos compósitos.	58
Figura 4.10 – Gráfico com os valores de dureza para cada compósito.	58
Figura 4.11 – Condutividade elétrica dos compósitos.	60
Figura 4.12 – Classificação do comportamento dos materiais em função da condutividade (isolador, semicondutor e condutor) [81].	60
Figura 4.13 – Comparação em tensão-deformação dos compósitos laminados a 2 mm/min.	64
Figura 4.14 – Valor médio da tensões máximas e respectivos limites superior e inferior para cada laminado (2 mm/min).	64
Figura 4.15 – Comparação do comportamento à fluência para os compósitos laminados.	65
Figura 4.16 – Comparação do comportamento à relaxação de tensões para os compósitos laminados.	66
Figura 4.17 - Gráfico de força-tempo e variação relativa da resistência-tempo, em laminados sem GNP.	68
Figura 4.18 - Gráfico de força-tempo e variação relativa da resistência-tempo, em laminados com GNP.	69

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Principais diferenças entre as matrizes poliméricas termoendurecidas e termoplásticas [13].	7
Tabela 2.2 – Propriedades típicas de algumas matrizes poliméricas [14].	7
Tabela 2.3 - Melhoramento das propriedades mecânicas [30].	15
Tabela 2.4 - Características da resina reforçada com GNP [35].	16
Tabela 2.5 - Propriedades dos alotrópicos de carbono [4].	21
Tabela 2.6 - Principais características das fibras sintéticas [53].	22
Tabela 3.1 - Propriedades da resina e endurecedor [59].	25
Tabela 3.2 - Tamanho das nanoplaquetas de grafeno [60].	25
Tabela 3.3 - Propriedades e características do tecido de fibra de carbono [57], [58]. ...	25
Tabela 4.1 - Valores de tensão nos testes de flexão a 3 pontos a diferentes velocidades. [59].	49
Tabela 4.2 - Tensão máxima dos compósitos em ensaios de flexão em 3 pontos a 0,2 mm/min.	52
Tabela 4.3 - Tensão máxima dos compósitos em ensaios de flexão em 3 pontos a 2 mm/min.	53
Tabela 4.4 - Tensão máxima dos compósitos em ensaios de flexão em 3 pontos a 20 mm/min.	56
Tabela 4.5 - Resultados da resistividade elétrica (ρ_v) e da condutividade elétrica (σ_v) dos compósitos.	59
Tabela 4.6- Resultados do módulo de elasticidade com o Método Voigt e Hashin.	62
Tabela 4.7 - Tabela resumo das propriedades mecânicas dos compósitos reforçados ..	63
Tabela 4.8 - Resultados da resistividade e da condutividade elétrica dos laminados. ...	67

Lista de Acrónimos

AA	Agente aminoácido
Al ₂ O ₃	Alumina
AS	Ácido esteárico
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
CE	Cianato ésteres
CF	Fibra de carbono
CNF	Nanofibras de carbono
CNT	Nanotubos de carbono
DWCNT	Nanotubos de carbono de parede dupla
ER	Resina Epóxi
EP-PA	Epóxi-co-poliamida
GNP	Nanoplaquetas de grafeno
IMC	Bismaleimidas
MWCNT	Nanotubos de carbono de parede múltipla
NTC	Nanotubos de carbono
OG	Óxido de grafeno
PA66	Poliamida 66
PC	Policarbonato
PEEK	Polieteretercetina
PEI	Polieterimida
PH	Resina Fenólica
PI	Poliamidas
PLA	Ácido polilático
PP	Polipropileno
PPS	Sulfeto de polifenileno
PVA	Álcool polivinílico
Rp	Resistência à polarização
SiO ₂	Sílica
SWCNT	Nanotubos de carbono de parede simples
TiO ₂	Dióxido de titânio

Lista de Símbolo

Símbolo	Descrição	Unidade
A	Área do eletrodo	cm ²
b	Largura do provete	mm
C	Comprimento do eletrodo	cm
d	Comprimento médio das duas diagonais	mm
D	Largura do eletrodo	cm
E	Módulo de elasticidade ou Módulo de <i>Young</i>	MPa
E _c	Módulo de elasticidade do compósito	MPa
E _f	Módulo de elasticidade do reforço	MPa
E _m	Módulo de elasticidade da matriz	MPa
G _{IC}	Módulo de corte	J/m ²
h	Espessura do provete	mm
HV	<i>Hardness Vickers</i> – Dureza Vickers	kgf/mm ²
K _{IC}	Tenacidade à fratura	MPa.m ^{1/2}
L	Distância entre os eletrodos	cm
L _s	<i>Span</i> , distância entre apoios	mm
P	Força aplicada ao provete	N
R	Resistência	Ω
R ₀	Resistência elétrica inicial	Ω
s	Deslocamento do provete	mm
V _f	Volume do reforço	%
V _m	Volume da matriz	%
ΔR/R ₀	Variação relativa da resistência	Ω/Ω
ε	Deformação	%
ρ _s	Resistividade superficial	Ω/sq
ρ _v	Resistividade volumétrica	Ω.cm
σ	Tensão mecânica	MPa
σ _s	Condutividade superficial	1/(Ω/sq)
σ _v	Condutividade volumétrica	1/ Ω.cm

Capítulo 1

Apresentação do estudo

1.1 Introdução

Ao longo da história o Homem tem vindo a inovar e a renovar sempre com o intuito de aumentar a vida útil dos equipamentos, pois desta forma evita-se o desperdício dos materiais. Assim, ao longo dos anos os compósitos de matriz polimérica têm sido cada vez mais usados a nível da indústria da mobilidade, pois são leves, têm um melhor desempenho durante a produção, diminuem os custos e facultam diferentes propriedades aos materiais, têm reduzida densidade, uma elevada rigidez específica, uma elevada resistência à corrosão e condutividade térmica, estabilidade estrutural, e boa fluidez o que facilita a moldagem [1]. A figura seguinte demonstra a evolução do investimento nos vários tipos de matrizes, ao longo dos anos.

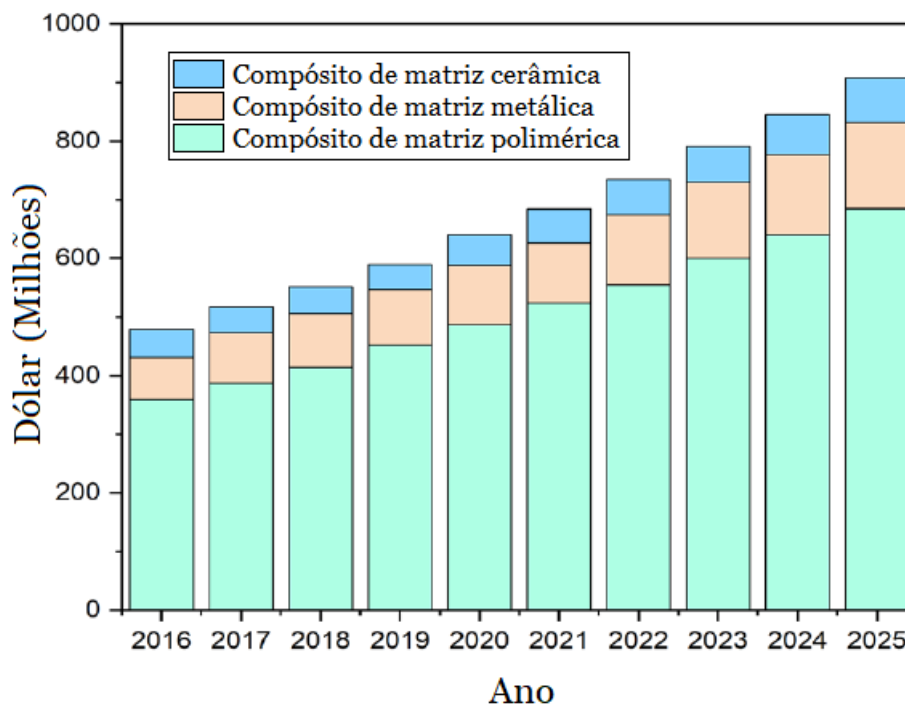


Figura 1.1 - Evolução do uso das matrizes [2].

Devido ao excelente custo-benefício, o compósito de matriz polimérica é o mais empregue, sendo que ainda se pode dividir em matrizes termoplásticas e termoendurecidas. As matrizes termoplásticas quando estão sob a ação de temperatura podem-se tornar em fluídos e quando a temperatura diminui solidificam, desta forma estas matrizes poliméricas podem ser moldadas várias vezes. Já as matrizes termoendurecidas só podem ser processadas uma vez, e só se encontram em estado líquido à temperatura ambiente, apresentam uma baixa viscosidade antes do processo de cura, facilitando o impregnamento

de diversos tipos de fibras ou partículas que constituem o reforço. As termoendurecíveis apresentam uma alta rigidez, elevada estabilidade térmica e dimensional, bem como boas propriedades de isolamento térmico e elétrico, resistência à fluência e relaxação, em comparação com as termoplásticas, tornando-se assim os mais utilizados [1], [3].

Os nanomateriais de base de carbono introduziram uma nova abordagem, e permitem novas propostas de aplicações devido às suas propriedades físicas únicas, a fim de melhorar as propriedades mecânicas, condutividade elétrica, condutividade térmica, entre outros [4]. Tendo uma matriz reforçada poder-se-á melhorá-la ao adicionarmos fibras, obtendo assim um laminado, sendo que estes são cada vez mais usados para o fabrico de automóveis. Os compósitos ao serem mais leves proporcionam uma eficácia maior para o produto em si. Por exemplo nos carros, ao serem mais leves, a sua mobilidade melhora, levando ao aumento da eficácia no consumo de combustível e diminuindo assim a emissão de gases poluentes. Dependendo do tipo de fibra é ainda possível melhorar a resistência ao fogo [5]. Alguns carros desportivos utilizam os compósitos poliméricos de forma a aumentar o desempenho, como o facto de usarem spoilers ou aerofólios, pois permitem a diminuição da turbulência e o aumento da força contra o solo durante a aceleração, ou seja, quanto mais leves melhor a sua eficiência. A figura seguinte mostra algumas peças de automóveis fabricados com compósitos [6].



Figura 1.2 – Exemplo de peças de automóvel fabricadas com compósitos [6].

Os compósitos e suas aplicações [6] demonstrados na Figura 1.2 são:

- a) e b) Compósitos com fibra de carbono: chassi, suporte de fixação (usados por exemplo no Porsche Carrera GT e Mercedes-Benz SLR McLaren);
- c) Compósitos poliméricos: spoilers e aerofólios (usados em automóveis desportivos como por exemplo o Bugatti – Veyron);

- d), e) e f) Matrizes poliméricas reforçadas com fibra de carbono: para-lamas, grades, capôs e portas de abertura vertical (usados por exemplo no Ford Mustang e BMW);
- g) Compósitos fabricados com Kevlar: assentos desportivos.

Com este trabalho pretende-se fabricar um compósito de resina epóxi reforçada com diferentes teores de percentagem de GNP, de maneira a se poder fazer um estudo o comportamento mecânico e elétrico da matriz compósita, fabricar um compósito laminado com base no melhor compósito reforçado e verificar o seu comportamento eletromecânico.

1.2 Objetivos

Nesta dissertação propôs-se nano reforçar uma resina epóxi com diferentes teores de nanoplaquetas de grafeno (0; 0,25; 0,5; 1 wt. %) e nanoreforçar um laminado com a melhor percentagem de reforço. Avaliar o seu comportamento mecânico à flexão em 3 pontos, sensibilidade à taxa de sollicitação e viscosidade (relaxação de tensões e fluência). Além disso, pretende-se avaliar o efeito do nano reforço na condutividade elétrica, relacionando a resposta elétrica e mecânica do compósito.

1.3 Estrutura da dissertação

Este trabalho está dividido em cinco capítulos.

No presente capítulo é feita uma contextualização de modo a dar a conhecer a importância dos compósitos e suas aplicações, presentes e futuras, e são também indicados os objetivos deste trabalho.

No capítulo 2 é apresentado uma revisão da literatura, introduzindo conceitos fundamentais, onde são descritos os tipos principais de reforços (partículas e fibras), dando exemplos das várias aplicações reportadas.

O capítulo 3 é dedicado ao procedimento experimental, ou seja, como é produzido cada tipo de amostra e como são realizados os vários tipos de testes mecânicos e elétricos.

No capítulo 4 são apresentados os resultados, assim como a respetiva análise e discussão, com os resultados organizados conforme o tipo de teste sendo a sua discussão feita da mesma forma.

No capítulo 5 é apresentado uma visão geral das conclusões retiradas ao longo do trabalho realizado e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Compósitos

De acordo com a literatura [7] define-se um compósito como uma mistura de dois ou mais materiais distintos, com interface, cujas propriedades finais são superiores às propriedades dos constituintes individualmente. O fluxograma da figura seguinte apresenta a taxionomia geral comum nos materiais compósitos, tendo em conta que não estão representados os compósitos estruturais, ou seja, as sanduiches e laminados.

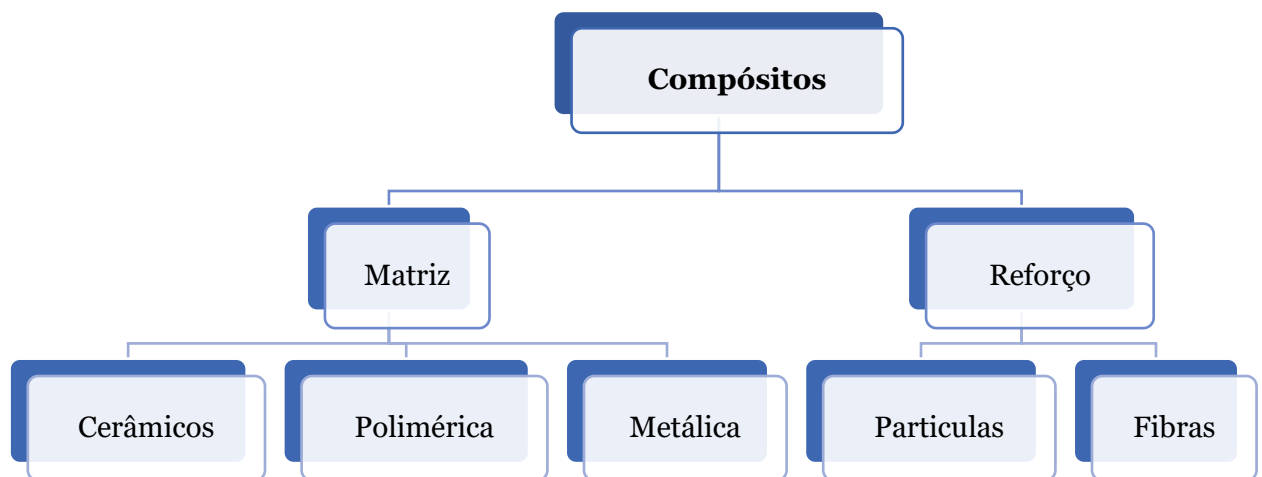


Figura 2.1 - Classificação dos compósitos em função da matriz e do reforço.

Um compósito é constituído por duas partes sendo uma a matriz e a outra o reforço, conforme representado na Figura 2.1. A matriz transmite os esforços mecânicos para o sistema de reforço mantendo-os em posição, contribui com alguma ductilidade (em geral pequena) para o compósito e protege o reforço do meio envolvente (humidade, temperatura, ataques químicos, etc.).

A matriz de um compósito pode ser metálica ou polimérica. As matrizes metálicas mais comuns são ligas leves baseadas em alumínio ou magnésio e a principal característica é melhorar o seu desempenho mecânico e térmico. As matrizes cerâmicas mais comuns são as cimentícias, alumina e zircónica sendo o principal objetivo de melhorar o comportamento à fratura.

A interação química resultante da matriz e do reforço denomina-se de interface. A função da interface é proporcionar uma melhor interação mecânica possível na superfície de contato entre a matriz e o reforço, conforme mostra a Figura 2.2. a). O reforço é o elemento que suporta os esforços no compósito, em geral tem elevada resistência e rigidez, e pode ser na forma de partículas ou de fibras [8]. As interações químicas e físicas ocorrem na interface, razão pela qual é tão importante, pois é decisiva para as propriedades mecânicas

e elétricas dos compósitos. Quando não existe uma boa dispersão, pode levar aos aglomerados que por sua vez cria uma má interface. Este fenômeno irá provocar espaços vazios proporcionado a ocorrência de fissuras, como mostra a Figura 2.2 b) [9].

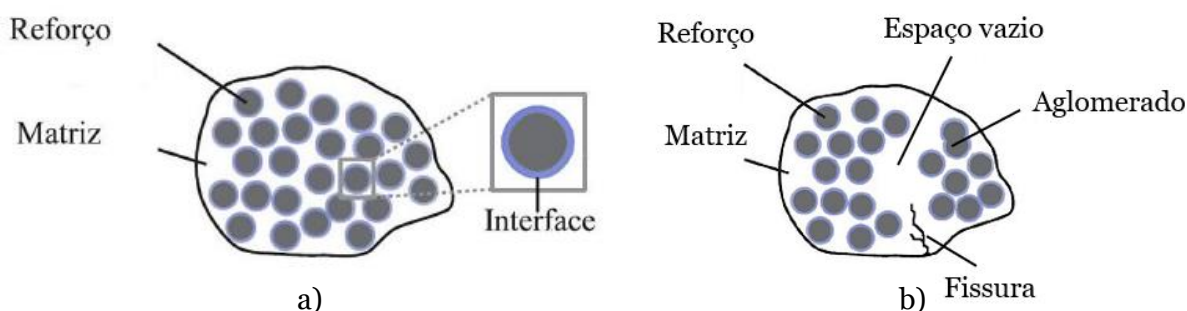


Figura 2.2. - a) Representação de interface num compósito, b) Representação de um espaço vazio num compósito [10].

Este trabalho foca-se no reforço de uma matriz polimérica termoendurecível uma vez que estas têm uma grande importância na indústria da mobilidade, pois possuem uma boa relação resistência-peso, podendo desta forma competitivas com os metais, são fáceis de moldar e dispõem de uma boa resistência à corrosão e baixos coeficientes de atrito [1], [8], [11].

2.1 Matriz Polimérica

Como referido no Capítulo anterior, a matriz polimérica pode ser dividida em matrizes termoplásticas e termoendurecidas.

Os materiais termoendurecíveis mais usados para o fabrico da matriz de compósitos são poliéster, resinas fenólicas de poliamida e poliuretanos, uma vez que são acessíveis. No entanto, a resina epóxi também é muito usada, pois apresenta melhores propriedades mecânicas e melhores resistência à humidade [1], [3].

A resina epóxi é aplicada com abundância em várias áreas a nível industrial, como por exemplo em componentes de hardware, placas de circuito eletrónico, indústria aeroespacial, visto que tem um alto desempenho, alta resistência à tração, alta rigidez, alta estabilidade química, propriedades adesivas e resistividade elétrica superior. Contudo, a alta densidade de reticulação da resina epóxi reduz intrinsecamente a tenacidade e resistência ao impacto, o que a torna vulnerável a microfissuras [4], [12].

No entanto é possível melhorar as propriedades de uma resina epóxi uma vez que esta apresenta uma boa adesão a vários tipos de reforços. O mais comum é o uso de tecidos de fibra de vidro, Kevlar, aramida, carbono e polietileno. Nos últimos anos foram propostos outros tipos de nano aditivos, tal como a argila (*nanoclays*), alumina (Al_2O_3),

nanoplaquetas de grafeno (GNPs), nanotubos de carbono (CNTs) e nanofibras de carbono (CNFs) [4].

A Tabela 2.1 mostra as principais diferenças entre os tipos de matriz poliméricas e a Tabela 2.2 sumariza algumas propriedades particulares de alguns exemplos de matriz termoendurecidas e termoplásticas.

Tabela 2.1 - Principais diferenças entre as matrizes poliméricas termoendurecidas e termoplásticas [13].

Matriz Poliméricas	
Termoendurecidas	Termoplásticas
Rígidos	Macias e dúcteis
Alta resistência à fluência	Baixa resistência à fluência
Alta estabilidade térmica	Baixa estabilidade térmica
Só podem ser moldados uma vez	Podem ser moldados mais do que uma vez
Não recicláveis	Recicláveis

Tabela 2.2 – Propriedades típicas de algumas matrizes poliméricas [14].

Matrizes	Temperatura máxima de serviço (°C)	Tempo de cura (min.)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)
Termoendurecidas				
Fenólicos (PH)	170	>60	47,6	3,8
Epóxis (ER)	180	60 – 240	66,9	2,3
Cianato ésteres (CE)	180	60 – 108	51 – 91	2,6 – 3,1
Bismaleimidadas (IMC)	230	120 – 240	72,4	26,9
Poliamidas (PI)	370	>120	114,5	-
Termoplásticas				
Policarbonato (PC)	120	<20	64,8	2,3
Sulfeto de polifenileno (PPS)	240		93,1	3,5
Polieterimida (PEI)	200		41,4	5,5
Polieteretercetona (PEEK)	250		96,5 – 227,5	4 – 23,4

2.2 Reforço

O reforço é importante para as matrizes poliméricas pois promove a capacidade de estas absorverem a energia de impacto, minimizando o seu eventual dano e alterando o mínimo possível as suas propriedades de fabrico, contribuindo assim para o aumento da sua durabilidade. Por ser tão importante, existe cada vez mais procura por novos e melhorados reforços, havendo nestes últimos anos um grande interesse em materiais biodegradáveis,

por terem uma extensa disponibilidade, segurança, menos riscos para a saúde e processamento mais fácil, pouca necessidade de energia, entre outros aspetos [15], [16].

Mas apesar destas referências positivas em relação aos reforços naturais, os reforços artificiais continuam a ser os mais usados e continuam a ser alvo de numerosos estudos tendo em vista a melhoria de propriedades e a otimização de processos de fabrico.

Neste tema tão abrangente e fascinante, existem ainda muitas possibilidades de reforçar uma matriz polimérica, mas neste trabalho pretende-se dar a conhecer alguns exemplos de reforços de partículas naturais, dando ênfase às partículas artificiais.

2.2.1 Partículas Naturais

Barbosa et al. (2013) [17], estudaram partículas de cortiça como reforço da resina epóxi. Em maior detalhe, analisaram o comportamento de micropartículas de cortiça de tamanho compreendido entre 125-250 μm e concluíram que quando a resina se instala no interior da célula da cortiça, esta não é capaz de absorver energia dado que a resina impossibilita a deformação da célula. Enquanto se o interior da célula da cortiça estiver com ar, então esta irá absorver o impacto e deformar-se. Deste modo, inferiu-se que as partículas de cortiça atuam como uma barreira que vai impedindo o desenvolvimento das fissuras, apresentando uma tensão e deformação maiores, de aproximadamente 4% e 21%, respetivamente, em relação aos provetes de resina sem reforço.

Por sua vez, Chandrakar et al. (2021) [16], investigaram as propriedades físicas e mecânicas da resina epóxi reforçada com cascas de pistácio. Para este estudo, os autores utilizaram várias percentagens de reforço de cascas de pistácio, tendo estas partículas um tamanho aproximado de 70 μm . Observou-se que a distribuição das partículas era praticamente homogénea, uma vez que não foram detetados aglomerados do reforço, o que por sua vez levou à conclusão de que houve uma boa adesão e dispersão entre a matriz e o reforço.

É cientificamente aceite que a densidade de um compósito aumenta em função da percentagem de reforço. Consequentemente, a resistência do compósito à tração aumenta de forma proporcional com a adição de partículas, realçando-se assim que a resistência à tração da epóxi pura é inferior. No que diz respeito a este parâmetro, a epóxi apresentou um valor de 34,6 MPa. É de notar, portanto, que aquando da adição de cascas de pistácio de 5 wt. %, este valor aumenta para 42,8 MPa (incremento de 23,7 % em relação à epóxi pura). Por sua vez, com 30 wt. % averigua-se uma melhoria ainda mais significativa, isto é, o valor de resistência à tração alcança 49,9 MPa (incremento de 44,2% em relação à epóxi pura) [16].

No que toca à resistência à compressão, verificou-se que este parâmetro mecânico aumenta – à semelhança da resistência à tração – de forma diretamente proporcional com o aumento

da percentagem de reforço. Tendo por base o valor de 147 MPa para a epóxi pura, adicionando 10 wt. % de reforço, curiosamente constata-se uma diminuição da resistência à compressão para 105,5 MPa. Contudo, no caso de 30 wt. % de reforço, a resistência à compressão aumenta como esperado para 159,8 MPa (incremento de 8,7 % em relação à epóxi pura) [16].

Por sua vez, a resistência à flexão da epóxi pura é de aproximadamente 35,0 MPa. Este parâmetro é possível melhorar gradualmente com adição de reforço. Por um lado, com 15 wt. % de casca de pistácio, a resistência à flexão aumenta para 60,7 MPa (incremento de 73,4% em relação à epóxi pura); por outro, com 30 wt. % chega-se a 65,5 MPa (incremento de 87,1% em relação à epóxi pura) [16].

Por último, deduziu-se ainda que a epóxi reforçada garante uma dureza melhorada. Com base em dados fornecidos pelos investigadores, sabe-se que com um teor de 30 wt. % de reforço, é possível alcançar uma dureza de 216,4 MPa, o que retrata uma melhoria de 77,3% em relação aos valores de dureza da epóxi pura, que é de aproximadamente 120 MPa [16].

Adicionalmente, em 2021, Paul et al. [18], publicaram um estudo em que os compósitos poliméricos foram otimizados com pó de coco. Nesta análise, usaram resina epóxi como matriz e múltiplas percentagens do reforço natural, variando entre 0 e 12,5 wt.%. É de referir que as partículas do reforço de pó de coco apresentavam um tamanho médio inferior a 100 μm . A partir desta investigação, chegou-se à conclusão de que no caso de as partículas sofrerem previamente um tratamento alcalino, é expectável uma melhor ligação entre a matriz – epóxi – e o reforço – pó de coco. Neste caso específico, quanto menor a percentagem de reforço adicionado, mais favorável o comportamento tribológico do material final obtido. Além disso, as partículas tratadas oferecem uma vantagem adicional relativamente à proteção da superfície do compósito contra o desgaste. Isto é comprovado especialmente nos materiais poliméricos com pequenas quantidades de reforço, ou seja, na gama de 2,5% e 5% e justificado pela distribuição mais uniforme comparativamente aos materiais nos quais as percentagens de reforço são superiores (10% e 12,5%).

Ghazi et al. (2021) [15], estudaram a condutividade térmica da resina epóxi reforçada com partículas de resíduos de tamareira. As percentagens de reforço de tamareira utilizado foram de 10, 20 e 30 wt. % com tamanho na ordem de 200 μm . Considerando que as partículas de tamareira possuem uma baixa condutividade térmica e que a condutividade do reforço é inferior à da matriz pura, é intuitivo que quanto maior a percentagem de reforço menor será a condutividade térmica da resina epóxi. Desta forma, à medida que se aumenta a percentagem em massa de partículas de tamareira, melhor isolante térmico o compósito obtido se torna, pois quando se trata de um compósito reforçado com 30wt. % de semente

de tamareira, a condutividade térmica diminuiu 43,13%. Depreendeu-se assim com este estudo que a transmissão de calor diminui conforme o aumento da percentagem de reforço.

2.2.2 Partículas Sintéticas

2.2.2.1 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é um óxido cerâmico com propriedades catalíticas, dielétricas, eletrônicas, óticas, mecânicas e térmicas únicas [19]. Apresenta três formas minerais (estruturas cristalinas), anatase, rutilo e brookite, que podem ser usadas simultaneamente, como é o caso do estudo de Schadler et al. (1999) [20]. Neste estudo foi usado o reforço de dióxido de titânio (90% anatase e 10% rutilo) em matrizes de resina epóxi, com diferentes percentagens de reforço, mais precisamente, 5, 10, 15 e 20 wt. %, sendo que as partículas tinham um diâmetro médio de 0,24 μm (micropartículas) e 32nm (nanopartículas). Com esta investigação aperceberam-se que há uma boa dispersão das partículas de reforço, apesar da existência de alguns aglomerados. Estes aglomerados podem agir como um defeito, como é o caso da epóxi reforçada com 5 wt. % que apresenta uma menor tensão de rutura, enquanto para o reforço de 10% tal facto já não acontece, ocorrendo um aumento da tensão de rutura, dado que já não se formam aglomerados. A epóxi reforçada com nanopartículas tem uma tensão de rutura 15% maior do que a epóxi pura, mas em contrapartida, quando a epóxi é reforçada com micropartículas a tensão de rutura é menor. Deste modo conclui-se que as nanopartículas de TiO_2 proporcionam melhores resultados em comparação à epóxi pura e à epóxi reforçada com micropartículas de TiO_2 .

Os investigadores Waseem et al. (2020) [19], também estudaram o efeito do tamanho das partículas de TiO_2 como reforço, mais em concreto estudaram um polímero epóxi-copoliamida (EP-PA) reforçado com TiO_2 . Para este estudo, os investigadores usaram nanopartículas de TiO_2 com tamanho <100 nm, em diferentes percentagens (0-1,0 wt. %) e nanopartículas de TiO_2 com tamanho <25 nm (1,0 wt. %). Demonstraram que a distribuição de nanopartículas é melhor quando as partículas são menores, tal como mostra a literatura [21], [22]. Relativamente às propriedades elétricas, o polímero EP-PA puro é um material isolante com elevada resistividade superficial, mas com a adição de nanopartículas a resistividade superficial diminui, passando de um valor superior a $4 \times 10^{14} \Omega/\text{cm}^2$ (puro) para um valor inferior a $2 \times 10^{14} \Omega/\text{cm}^2$ (1 wt. % de nanopartículas com tamanho <25nm), ou seja, a condutividade elétrica aumenta. Esta diminuição da resistividade elétrica pode ser explicada pelo tamanho reduzido das partículas e a sua admirável distribuição. No que diz respeito às propriedades térmicas, o polímero EP-PA apresenta uma boa estabilidade térmica, ainda assim melhora com a adição de nanopartículas de tamanho menor de TiO_2 , já a adição de nanopartículas de tamanho maior de TiO_2 gera o aumento da temperatura de degradação do polímero. Como referido anteriormente, as partículas de tamanho maior não

têm boa dispersão, o que pode gerar aglomerados e desta forma a adição de percentagens elevadas destas partículas faz reduzir a tensão de cedência. No entanto, quando a adição de partículas de tamanho maior é superior a 0,4 wt. % a tensão de cedência melhora de 1,83 para 2,82 MPa, comparativamente ao polímero puro. Já a adição de nanopartículas de tamanho menor faz aumentar a rigidez o que, por sua vez, diminui a deformação plástica e a tensão de rutura. Concluíram assim que as nanopartículas de tamanho menor são mais eficientes e impedem a propagação das fissuras melhorando assim a matriz inicial [19].

A adição de nanopartículas de TiO₂ também foi estudada para a melhoria das propriedades superficiais como a resistência à corrosão. Benea (2021) [23], usou partículas de 100 nm para prolongar a vida útil de estruturas soldadas que se encontram expostas a ambientes marítimos corrosivos. A superfície de aço revestida com epóxi reforçada com TiO₂ apresenta um potencial livre que atingiu um estado estacionário, indicando a formação de um filme protetor, ou seja, maior resistência à corrosão. A resistência à polarização¹ (Rp) vai aumentando conforme o revestimento, a soldadura de aço tem um Rp de 1,04 kΩ.cm², se for revestido só com epóxi então o Rp sobe para 572,15 kΩ.cm², mas se for revestido com epóxi reforçada com TiO₂ então há um crescimento muito superior e chega a 1352,80 kΩ.cm². Desta forma puderam concluir que a adição de nanopartículas de TiO₂ como reforço da epóxi, melhorou a proteção contra a corrosão de aço soldado, como observaram pela mudança da resistência à polarização. As nanopartículas adicionadas à epóxi melhoraram ainda mais o desempenho de proteção contra a corrosão do polímero em relação à resina epóxi não modificada.

2.2.2.2 Sílica

A sílica (SiO₂) é uma cerâmica de natureza não reativa e é muito popular por ser de fácil acesso e apresentar uma boa estabilidade química e térmica, melhorando essas propriedades nos compósitos, podendo mesmo melhorar a resistência ao desgaste [24]–[27].

Ahmed et al. (2021) [24], estudaram o efeito de reforço de sílica em compósitos desenvolvidos a partir de resíduos poliméricos de impressão 3D. Para esse estudo usaram várias percentagens de reforço de sílica, 5, 10, 15 wt. %, sendo que as partículas tinham um tamanho <5 µm, e usaram quatro tipos de polímeros, o polipropileno (PP), álcool polivinílico (PVA), ácido polilático (PLA) e nylon. No caso do PP, a resistência à tração variou com a adição do reforço, diminui de 11,01 MPa (0 wt. %) para 6,96 MPa (5 wt. %), aumentou ligeiramente para 7,15 MPa (10 wt. %) e voltou a diminuir para 5,63 MPa (15 wt.

¹ A resistência à polarização tem como princípio a análise da resistência à corrosão, sendo uma relação entre a diferença de potencial e a corrente aplicada [86].

%). Já no caso do PVA, a resistência à tração sofreu um aumento quando adicionado 5 wt% de reforço, passou de 54 para 76 MPa, mas com percentagens maiores de reforço a resistência à tração foi diminuindo, o mesmo ocorreu com o PLA e com o nylon. Contudo, o nylon apresentou uma diminuição muito brusca, passou de 120 MPa (0 wt. %) para 23 MPa (15 wt. %).

A adição de 15 wt. % de reforço fez diminuir a tenacidade do PP, PVA e nylon, de 95 para 6 MPa, 11 para 2 MPa, e 259 para 50 MPa, respetivamente. No caso do PLA, a adição de 10 wt. % fez aumentar a tenacidade de 3,6 para 5,6 MPa, ou seja, maiores capacidades de absorção de energia.

Em relação à ductilidade, o PP diminuiu 96% com a adição de 15 wt. % de reforço, o mesmo aconteceu com o PVA, que passou de 16 MPa para 10 MPa. Já no caso do nylon, a ductilidade diminuiu constantemente com o aumento de reforço. Para o PLA, a ductilidade aumentou 13% com a adição de 5 wt. % de reforço e quando se adicionou 10 wt. % de reforço aumentou 37,5%, mas quando se adicionou mais reforço ocorreu uma diminuição de 2,1% da ductilidade.

O módulo de elasticidade diminuiu com a adição de 15 wt. % de reforço no caso do nylon e do PP, sendo que este passa de 72 para 41 MPa. No caso do PVA, o módulo de elasticidade e a tensão de cedência diminuíram de 995 e 16 MPa para 167 e 10 MPa com a adição de 15 wt. %. Relativamente ao PVA, a adição de 5 wt. % de reforço fez aumentar o módulo de elasticidade de 885 para 1021 MPa, mas com mais de 5 wt. % de reforço, o módulo de elasticidade diminuiu. Estes valores podem ser explicados com a observação da distribuição das partículas, pois foi verificado que apresentaram uma distribuição não homogênea, o que levou à formação de aglomerados que originaram defeitos, prejudicando as propriedades mecânicas e térmicas do compósito.

Jinhan Chen et al. (2021) [25], estudaram o efeito do tamanho das partículas de sílica como reforço da borracha de silicone. A borracha de silicone reforçada com sílica tem uma vasta área de aplicações, pois tem uma boa estabilidade térmica e química, porém apresenta baixa resistência o que implica uma baixa durabilidade mecânica. Os investigadores usaram partículas de sílica com diâmetros médios diferentes, sendo eles de 20 nm (S20), 50 nm (S50), 100 nm (S100), 200 nm (S200) e 500 nm (S500). Observaram que os valores da resistência à tração, tensão de fratura à tração, tenacidade à fratura por tração, resistência ao corte e tenacidade à fratura, aumentavam em relação à diminuição do tamanho das partículas. Deste modo, S20 destaca-se pelos melhores resultados comparativamente aos outros tipos, exibindo assim uma boa capacidade de transferência de tensão que se pressupõe ser o motivo para uma boa resistência. Puderam verificar que todas as partículas de sílica que foram previamente modificadas, a nível da superfície, demonstraram uma boa dispersão na matriz. As partículas de sílica, como reforço, conseguem agir como barreiras

para impedir o desenvolvimento da fissura, melhorando assim a eficiência na transferência de tensão. Assim concluíram que a adição deste reforço era excelente para a criação de compósitos fortes e flexíveis.

P. Rosso et al. (2006) [26], estudaram a epóxi reforçada com nanopartículas de sílica. Este estudo teve em conta uma só percentagem de reforço (5 vol. %), com tamanho <50 nm. Foi possível observar que houve uma distribuição quase perfeita das partículas, ou seja, sem aglomerados. Analisando os valores da resistência à tração, verificou-se que a adição de partículas de sílica não afetou a tensão de cedência. No entanto, a adição de partículas torna o compósito mais dúctil e simultaneamente a rigidez pode ser melhorada em mais de 20%. A adição de partículas de sílica influencia no aumento da deformação angular do compósito, levando à propagação da fenda.

Sanaa Meer et al. (2016) [27], estudou de igual forma a SiO₂ por considerá-la um reforço que possibilita a melhoria da superfície da maioria dos compósitos e, tal como visto anteriormente, apresentou uma dispersão uniforme. O estudo foi realizado com tamanhos diferentes de partículas e com várias percentagens de reforço. Foi possível constatar que o tamanho das partículas de SiO₂ não influenciou a tensão de cedência nem o módulo de elasticidade. Por outro lado, a quantidade de reforço influenciou, tal como foi possível observar, pois o aumento das percentagens de reforço fez aumentar progressivamente o módulo de elasticidade e tenacidade. Contudo, a tenacidade à fratura foi destacada quando foi reforçada com 10 wt. %. Concluíram assim que para melhorar as propriedades a quantidade é decisiva enquanto o tamanho da partícula não.

2.2.2.3 Carbonato de cálcio

Muitos estudos incidiram não só no tamanho das partículas, como também no seu tratamento, de forma a estas poderem ter uma ligação melhorada com a matriz. J. Cayner-Barrioz et al. (2006) [28], estudaram este assunto no caso particular das partículas de carbonato de cálcio (CaCO₃). Os investigadores usaram partículas tratadas com ácido esteárico (AS) e um agente de aminoácido (AA) e estudaram o seu uso reforçando o polímero de poliamida 66 (PA66), usando uma percentagem de reforço que variava de 3 a 20%, sendo que as partículas de CaCO₃ apresentavam um diâmetro médio de 50 nm. Desta forma puderam constatar que no caso das partículas de CaCO₃ não tratadas, os aglomerados eram muito maiores, chegando a ter o dobro do tamanho dos aglomerados formados quando adicionados 5 wt. % de CaCO₃ tratado (AS ou AA), não havendo diferença no tipo de tratamento. Esses aglomerados vão influenciar o surgimento de fendas, pois deixam espaços vazios à sua volta formando compósitos mais frágeis. De uma forma geral, o módulo de elasticidade em compósitos formados com partículas tratadas aumentou com o aumento da percentagem de reforço, no caso do tratamento AS variou de 2160 MPa (3 wt. %) a 3120

MPa (20 wt. %) e no tratamento AA varou de 2630 MPa (5 wt. %) a 3220 MPa (20 wt. %), atingindo assim valores superiores aos da PA66 pura (2300 MPa). Uma vez que a amostra de PA66 pura apresentou um módulo de elasticidade superior aos compósitos formados com partículas sem tratamento, então concluiu-se que os compósitos com partículas tratadas exibiram melhores resultados. A adição de partículas de CaCO_3 proporcionou a diminuição do alongamento até à rutura, à exceção de percentagens baixas de partículas tratadas com AS, em comparação à amostra PA66 pura. A temperatura de ensaio também influenciou as propriedades mecânicas dos compósitos, como foi possível observar a 353 K, o módulo de elasticidade aumentou 2,5 vezes para um compósito reforçado com 5 wt. % de CaCO_3 comparado com a PA66 pura. A essa temperatura, o compósito PA66 puro e os compósitos reforçados com 5 wt. % de CaCO_3 , independentemente de ter tratamento ou não, apresentaram um comportamento mecânico dúctil. À temperatura ambiente, foi constatado que o compósito reforçado com 5 wt. % de CaCO_3 tratado com AS apresentou uma resistência ao impacto superior à do compósito reforçado com 5 wt. % de CaCO_3 tratado com AA. No entanto os compósitos reforçados com partículas tratadas com AA revelaram uma melhor ligação entre matriz e reforço.

Zhi Cao et al. [29], estudaram o tratamento AS, usando um método a “seco”, “húmido” e “complexo”, reforçando neste caso um termoplástico. Os investigadores, constataram que as partículas que sofreram um processo “húmido” apresentaram uma melhor ligação com a matriz, em comparação com o processo “complexo”. E por sua vez este apresenta uma melhor ligação entre o reforço e a matriz, relativamente ao processo “seco”. Devido à boa ligação entre o reforço e a matriz, os compósitos reforçados com partículas que passaram por um processo “húmido” e “complexo” apresentaram uma resistência à tração superior.

2.2.2.4 Alotrópicos de Carbono

Atualmente a literatura aponta para mais inovações com os alotrópicos de carbono, pois apresentam propriedades físicas únicas que irão ajudar a melhorar as propriedades da matriz, neste caso em concreto, a epóxi [4]. O fulereno, que pode-se observar na figura seguinte, é considerado a terceira forma alotrópica mais estável dos alotrópicos de carbono, podendo ser usado em produtos tais como copos plásticos e garrafas. F. Jeyranpour et al. (2016) [30], estudaram o reforço de resina epóxi com 8,64 wt. % e 15,92 wt. % de fulereno, averiguando que à medida que a concentração de reforço aumentava assim diminuía o coeficiente de expansão térmica, pois com a adição de 8,64 wt. % passou de 18,33 ppm/°K para 15,70 ppm/°K e com 15,92 wt.% passou para 10,66 ppm/°K, levando assim à dedução que estes reforços melhoraram as propriedades da epóxi. O módulo de elasticidade e módulo de corte aumentaram em comparação à epóxi pura, como é possível ver na Tabela 2.3, a qual mostra o melhoramento ocorrido.

Tabela 2.3 - Melhoria das propriedades mecânicas [30].

Propriedade melhorada	Reforço de fulereno	
	8,64 wt. %	15,92 wt. %
Módulo de elasticidade	19,91 %	7,49 %
Módulo de corte	23,03 %	12,72 %

Concluíram ainda que o reforço de 8,64 wt. % de fulereno era o mais adequado para melhorar as propriedades mecânicas da resina epóxi.

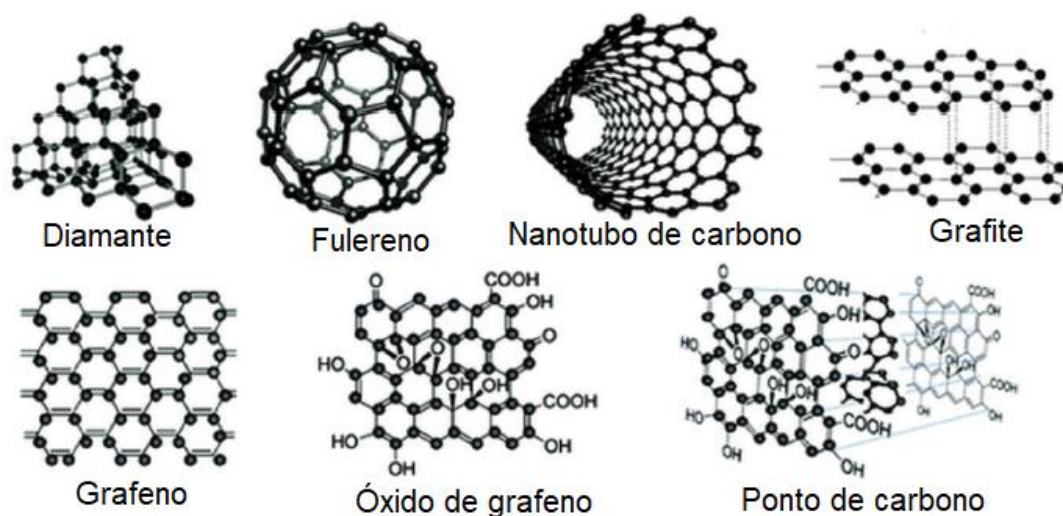


Figura 2.3 - Diferentes alotrópicos de carbono e suas estruturas[4].

Dentre os alotrópicos de carbono, apresentados na Figura 2.3, destacam-se o grafeno e os nanotubos de carbono, que vêm sendo cada vez mais estudados, principalmente para melhorar as propriedades mecânicas e elétricas de compósitos, uma vez que apresentam como característica serem bons condutores elétricos. As propriedades elétricas permitem a sua aplicação em baterias, sensores, entre outras. Para além da sua boa condutividade elétrica, o grafeno também é estudado pela sua alta flexibilidade e resistência mecânica [31]. O grafeno proporciona uma dispersão homogênea na matriz, tornando as interações entre o reforço e a matriz mais fortes, permitindo melhorar as propriedades do compósito [32]. Alguns investigadores usaram simplesmente o grafeno puro, tal como Daniel Wentzel et al. (2017) [33], que o estudaram como reforço de uma resina epóxi. Observaram que a tensão média diminuiu de 52,99 MPa para 47,94 MPa, na presença de 0,5 wt. % e 1,0 wt. %, respetivamente. Estes valores demonstram que não ocorreu melhoramento a nível das propriedades mecânicas, no entanto a resistividade elétrica (inverso da condutividade elétrica) diminuiu de 18 para 13 $\Omega.m$, ou seja, a condutividade elétrica aumenta com o teor

de grafeno, pois quando o reforço forma uma rede leva a um aumento na condutividade elétrica. Alexey Govorov et al. (2018) [34], também estudaram a condutividade elétrica do grafeno concluindo que esta dependia da magnitude das tensões de tração. Outros investigadores estudaram derivados de grafeno, Mao Peng et al. (2016) [32], analisaram o óxido de grafeno (OG) de diferentes formas, juntamente com a matriz epóxi. Observaram que o OG manifestava dificuldades de dispersão, por isso foi adicionado amino, que comprovou ser eficaz. Deste modo a percentagem ideal de OG funcionalizado com amino foi de 4 wt. %, o que aumentou em 30% a resistência à tração e 40% o módulo de *Young*. Já o OG reduzido melhorou as propriedades mecânicas e a condutividade elétrica se o reforço for em pequenas percentagens. Constatou-se de igual forma que o reforço de 0,0375 wt. % de nanofolhas de OG era capaz de aumentar a resistência à compressão em 48,3% e a tenacidade em 1185,2%.

Osman Eksik et al. (2016) [35], constaram que a adição de 0,1 a 0,8 wt. % de nanoplaquetas de grafeno (GNP) em epóxi originava um melhoramento a nível da resistência à tração e do módulo de *Young*, 17 para 33 MPa e 474 para 1700 MPa, respetivamente. Foram obtidos os seguintes resultados representados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Características da resina reforçada com GNP [35].

	Reforço da resina epóxi				
	0 wt. %	0,1 wt. %	0,2 wt. %	0,5 wt. %	0,8 wt. %
Módulo de <i>Young</i> [MPa]	474	---	---	1700	<1660
Resistência à tração [MPa]	17	---	---	33	---
Tensão à rutura [%]	75	---	---	30	---
K_{IC} [MPa.m^{1/2}]	0,7	1,2	---	1,8	---
G_{IC} [J/m²]	900	---	---	1700	---
Módulo de armazenamento 25°C [MPa]	1050	2090±130	1375	1900±114	

A ductilidade diminuiu conforme o aumento do teor de reforço. Com 0,8 wt. % de GNP, o compósito demonstra um comportamento frágil, levando mais facilmente à fratura, enquanto com menor percentagem de reforço, o compósito comporta-se como um material dúctil. Com 0,5 wt. % apresenta uma estabilidade térmica maior. Assim sendo, concluiu-se que a epóxi reforçada com GNP era bom para aplicações de alto desempenho e estruturalmente exigentes [35].

Na literatura constatou-se que se as GNP não são tratamento superficial, demonstram uma ligação reforço-matriz (interface) imperfeita, o mesmo já não acontece quando as GNP são funcionalizadas, contudo a funcionalização afetar negativamente a condutividade elétrica.

Para melhorar as ligações reforço-matriz, e não interferir nas propriedades eletromagnéticas, o tratamento químico demonstrou melhores resultados [36].

As GNP também podem ser usadas como retardante à propagação de chama, mas isso implica que a área de aplicações seja mais reduzida [31], pois as propriedades elétricas e mecânicas são afetadas, diminuindo assim o seu desempenho.

Além do mais, foi investigado o uso de recozimento² de forma a melhorar as propriedades eletromagnéticas da matriz epóxi. A. Plyushch et al. (2016) [36], constaram que com o aumento da percentagem de reforço a permissividade efetiva³ e a condutividade em corrente contínua também aumentavam, podendo mesmo chegar os valores de 300 e 3 mS/m, respetivamente, com um reforço de 4 wt. %. De igual forma, demonstraram que quando o compósito tem uma percentagem de reforço acima do limite de percolação⁴, a temperaturas baixas, a condutividade em corrente contínua não variava. No entanto, com uma temperatura intermédia a condutividade em corrente contínua começou a diminuir. O mesmo já não acontece com temperaturas mais elevadas. Deste modo, concluiu-se que o recozimento melhora significativamente a condutividade em corrente contínua.

As GNP têm atraído a atenção de muitos investigadores pelas boas propriedades elétricas, desta forma, Zhou Wang et al. (2014) [37], estudaram o comportamento de compósitos de epóxi reforçada com várias percentagens de GNP. O estudo concluiu que com 5 wt. % e 10 wt. % de GNP o compósito apresentava vários aglomerados. O mesmo já não aconteceu quando a percentagem de reforço era superior a 15 wt. %, apesar de possuir aglomerados, estes apresentavam uma boa distribuição formando desta forma uma rede contínua. Assim a condutividade era superior quando o reforço era de 15 wt. %, chegando a ser de $1,3 \times 10^{-6}$ S/m, e com 10 wt. % de GNP apresentou uma condutividade de $4,3 \times 10^{-9}$ S/m. Estes valores demonstraram que o reforço de GNP aumentou consideravelmente a condutividade em comparação com a epóxi pura que apresentou $2,4 \times 10^{-12}$ S/m. Esta rápida subida da condutividade, demonstrou que o compósito passou de isolante para condutor. Raj B. Ladani et al. (2016) [38], estudaram a condutividade da GNP e compararam com nanofibras de carbono (CNF). Deste estudo resultou que o compósito que continha um reforço de nanofibras alinhadas, através da indução de um campo elétrico, demonstrou um aumento de condutividade muito significativo, 10 ordens de grandeza no caso do CNF e 7 ordens de

² Recozimento é um tratamento térmico para melhorar as propriedades mecânicas finais do compósito [87].

³ Permissividade efetiva, também conhecida como dielétrica efetiva, é uma constante física na qual descreve como um campo elétrico afeta e é afetado por um meio [88].

⁴ O limite de percolação é o fenómeno do aumento inesperado da condutividade elétrica do compósito devido à concentração de nanopartículas [89].

grandeza no caso do GNP, comparando com a epóxi pura. Contudo, com o aumento da percentagem de reforço no compósito, aumentou assim a energia de fratura, ou seja, existiam mais vazios junto aos aglomerados, endurecendo o compósito nessa zona, mas fragilizando-o ao mesmo tempo. É de notar que as CNF apresentaram mais vazios. Este fenómeno também foi observado por Kamila Kunrath et al. [39] que ao estudarem o reforço da matriz epóxi com GNP constataram que quando o reforço era de 0,5 wt. % promovia o aumento de aglomerados que levavam ao aumento de vazios, reduzindo desta forma a dureza do compósito.

As propriedades elétricas das GNP são tão fascinantes que Sensen Han et al. (2020) [40], estudaram o compósito da resina epóxi reforçada com GNP como um possível sensor. Neste estudo foi possível observar que com o reforço de GNP foi possível aumentar significativamente a condutividade elétrica da epóxi pura. Assim sendo, passou de um compósito não condutor para um semiconductor, que neste caso ocorreu a aproximadamente 1,08 vol. %. Constatou-se que a 10 vol. % o módulo de *Young* era de 26 MPa, aumentando assim em 1344%, enquanto a resistência à tração era de 1 MPa, aumentando em 66,7%. Ainda nas propriedades mecânicas, demonstraram capacidade de resposta à uma força de compressão de 2 N, no qual se verificou um aumento de 71% da variação da resistência elétrica. Os investigadores analisaram também o comportamento do compósito quando submetido a uma variação de temperatura, entre os 20 e os 110°C, onde se analisou a variação da resistividade. Neste intervalo de temperatura, foi calculada a sensibilidade à temperatura, a partir da resistência relativa e da diferença de temperatura, permitindo assim chegar a um valor de 0,63%, demonstrando que este compósito para além de ter a capacidade de se comportar como um sensor de deformação, pode também ser um sensor de temperatura.

Qingshi Meng et al. (2020) [41], também viram a sensibilidade deste tipo de compósitos como um potencial de sensor de deformação. Neste estudo foi possível observar que o aumento do módulo de *Young* foi influenciado pelo aumento de reforço de GNP, demonstrando que com 9 vol.% ocorreu uma melhoria de 172% em relação à epóxi pura, chegando a atingir 4,35 MPa. Em contrapartida, o aumento de reforço provoca o endurecimento e enrijecimento do compósito levando assim a uma diminuição da resistência à tração, chegando a atingir um mínimo de 3,90 MPa, o que representou um decréscimo de 91,7%. A nível das propriedades elétricas, com a mesma percentagem de reforço, apresentou uma condutividade elétrica de 3,3 S/cm. Entretanto o seu limite de percolação foi observado a 0,58 vol. %. Concluiu-se assim que este compósito pode detetar uma falha estrutural e a sua localização.

Posteriormente, Sensen Han et al. (2021) [42] estudaram os compósitos de epóxi reforçado com GNP para o mesmo propósito. A nível das propriedades mecânicas houve uma

melhoria de 93% do módulo de *Young* e 135% da tenacidade à fratura. A condutividade elétrica, foi de igual forma melhorada, passando de 10^{-15} S/cm para 10^{-9} S/cm quando reforçado com 0,5 vol. %. Constatou se que 0,62 vol. % foi o limite de percolação.

Os nanotubos de carbono (CNT) dispõem de uma alta flexibilidade, baixa densidade e possuem um baixo limite de percolação, não sendo necessário o uso de uma grande quantidade de CNT nos compósitos. Desta forma estes podem ser aplicados em dispositivos fotovoltaicos, supercondutores, atuadores eletromecânicos, entre outras aplicações [4], [43], [44]. Os CNT ainda podem ser divididos em dois tipos conforme a sua estrutura: nanotubos de parede simples (SWCNT) e nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT), sendo que este último pode ainda ter uma variante, os nanotubos de parede dupla (DWCNT) [4], como podemos observar na Figura 2.4.

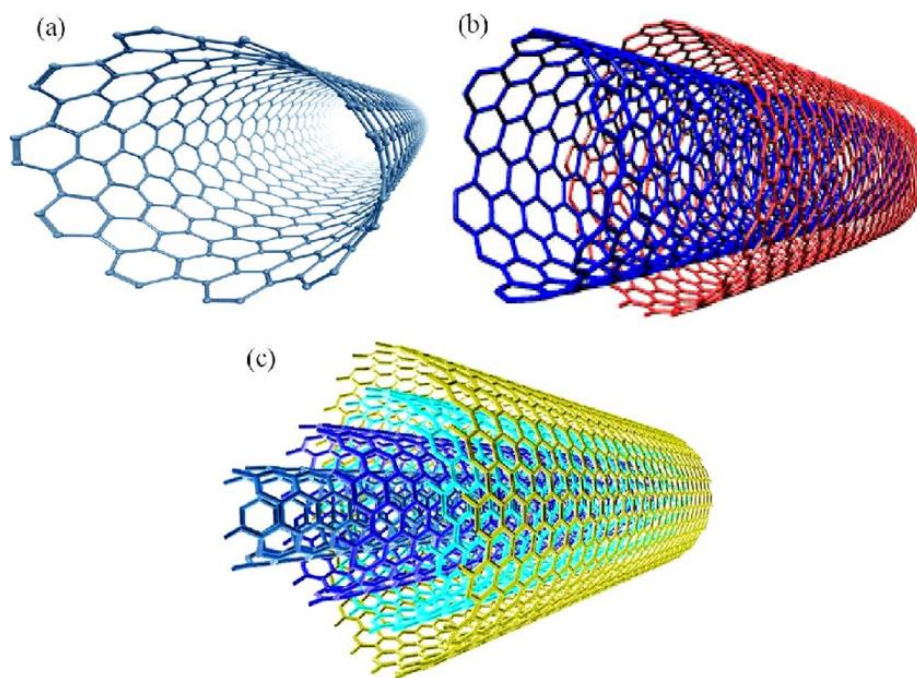


Figura 2.4 - Estrutura de a) SWCNT, b) DWCNT e c) MWCNT [45].

A Spitalsky et al. [43], demonstra que o reforço de CNT apresenta mais eficiência em matrizes dúcteis, enquanto para polímeros frágeis o facto de ser reforçado com CNT não aparenta melhoraria das propriedades mecânicas da matriz.

Este tipo de reforço usado em compósitos pode originar aglomerados, provocando desta forma um defeito no compósito, pois o aumento de reforço, aumenta a viscosidade dificultando a distribuição uniforme do reforço na matriz [46]. De forma a poder diminuir a quantidade ou até mesmo evitar por completo os aglomerados, é necessário fazer estudos de tratamentos mais adequados de forma a haver uma melhor relação entre a matriz e o reforço [43], [44].

Existem 3 processos principais de funcionalização dos CNT, funcionalização não covalente, sendo este o mais cativante por não interferir com as propriedades físicas do CNT, melhorando a solubilidade e a processabilidade; funcionalização covalente, que além de melhorar a solubilidade também permite melhorar a dispersão; funcionalização usando química “Click” que proporciona um melhor rendimento, alta pureza e boas capacidades para uso em condições aquosas. Contudo, a funcionalização usando método químico pode provocar defeitos na estrutura das ligações carbono-carbono, levando à redução de condutividade elétrica [44].

Muitos outros tratamentos foram estudados, tal como Yao Zhao et al. (2010) [46], que estudaram a aplicação da molécula de diamina assimétrica de forma a poder criar ligações covalentes nas paredes dos nanotubos, possibilitando assim uma melhor ligação reforço-matriz. Este estudo permitiu observar a diminuição de aglomerados proporcionando o aumento das propriedades mecânicas. Constatou-se que com apenas 0,5 wt. % de CNT tratado, ocorreu o aumento em 30% na resistência à tração em relação à epóxi pura.

Peng-Cheng Ma (2010) [47] realizou um tratamento de UV/O₃ para facilitar a ligação da molécula de amina orgânica e de silano, formando assim CNTs funcionais, CNT-amina e CNT-silano, respetivamente. Este tratamento permitiu melhorias da resistência à flexão do compósito com reforço até 0,25 wt. %, enquanto para CNT sem tratamento, em valores superiores a 0,05 wt. % observou-se degradação da resistência. Porém, a resina reforçada com 0,5 wt. % de CNT, apresentou melhor resistência à flexão para os CNT com funcionalização de amina do que silano. Deste modo, observaram que a molécula de amina impediu a ocorrência de aglomerados melhorando desta forma as propriedades mecânicas do compósito.

Micah Green et al. (2009) descrevem que os métodos de processamento que provocam o alinhamento dos nanotubos permitirem o aumento do limiar de percolação [48]. Contudo, a literatura [43] demonstra que os compósitos reforçados com os nanotubos apresentam uma subida na sua condutividade elétrica.

Não deixando de parte os SWCNT, que apesar de serem pouco estudados, presume-se que a sua adição resulta em boas propriedades mecânicas, podendo o módulo de *Young* variar entre 0,64 e 1 TPa e a resistência à tração variar entre 150 e 180 GPa, indicando assim que os SWCNT são capazes de suportar grandes deformações de compressão. Para que isto aconteça é necessário que ocorra uma boa dispersão, que normalmente ocorre através do uso de ultrassom, mas a literatura demonstra que a modificação das paredes laterais do SWCNT através do processo químico é mais eficiente. No entanto pode levar à degradação de outras propriedades [48].

Assim sendo, a Tabela 2.5 faz um resumo das propriedades de cada alotrópico de carbono.

Tabela 2.5 - Propriedades dos alotrópicos de carbono [4].

Propriedades	Fulereo	SWCNT	DWCNT	MWCNT	Grafeno
Resistência à tração (GPa)	---	50-500	23-63	10-60	130
Módulo de elasticidade (TPa)	---	1	---	0,3-1	1
Alongamento até rutura (%)	---	5,8	28	---	20
Densidade (g/cm ³)	1,7	1,3-1,5	1,5	1,8-2,0	
Condutividade elétrica (S/m)	10 ⁻³	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁶	6 × 10 ⁵
Condutividade térmica à temperatura ambiente (W/mK)	0,4	6000	3000	2000	5000

2.3 Laminados híbridos

O reforço conhecido como fibra tratasse de várias centenas ou mesmo milhares de filamentos de diâmetro na ordem de micron. Este tipo de filamento pode ser encontrado sob a forma de fibra curta, que se apresentam em frações de milímetros, ou fibra longas, que podem dar origem aos tecidos [49].

As fibras longas podem ser dispostas de diferentes maneiras: unidirecionais, ou seja, as fibras estão todas orientadas na mesma direção, Figura 5 a); bidirecionais, com as fibras orientadas em duas direções perpendiculares, como nos tecidos, Figura 5 b); e tridimensionais, também conhecidas como tecidos multidirecionais, onde as fibras estão orientadas em mais do que duas direções, apresentando uma forma volumétrica, Figura 5 c) [49].

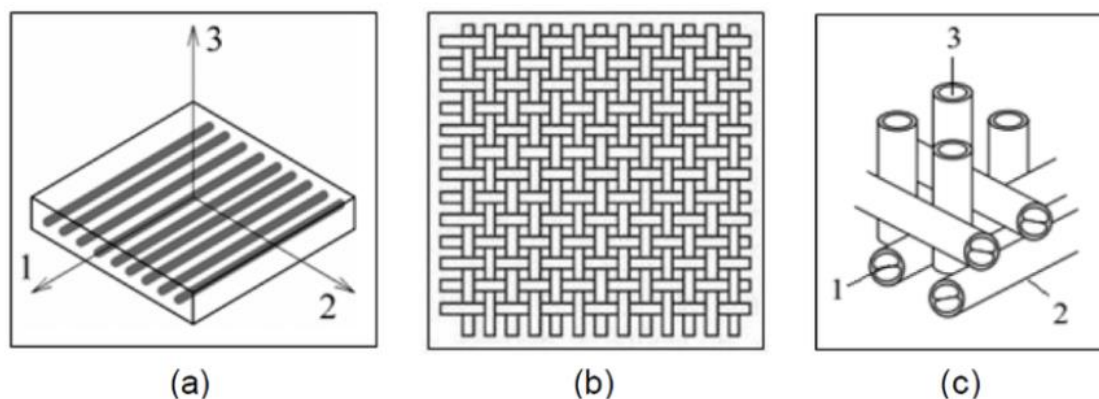


Figura 2.5 - Representação dos diferentes tipos de orientações das fibras [50].

Os tecidos, apesar de serem bidirecionais, ainda podem ser de vários tipos: *plain weave*, *2/1 twill*, *2/2 twill*, *2/2 basket*, *crowfoot satin*, *5-harness satin* e *8-harness satin*, a figura seguinte apresenta os diferentes tipos de tecidos mencionados [51].

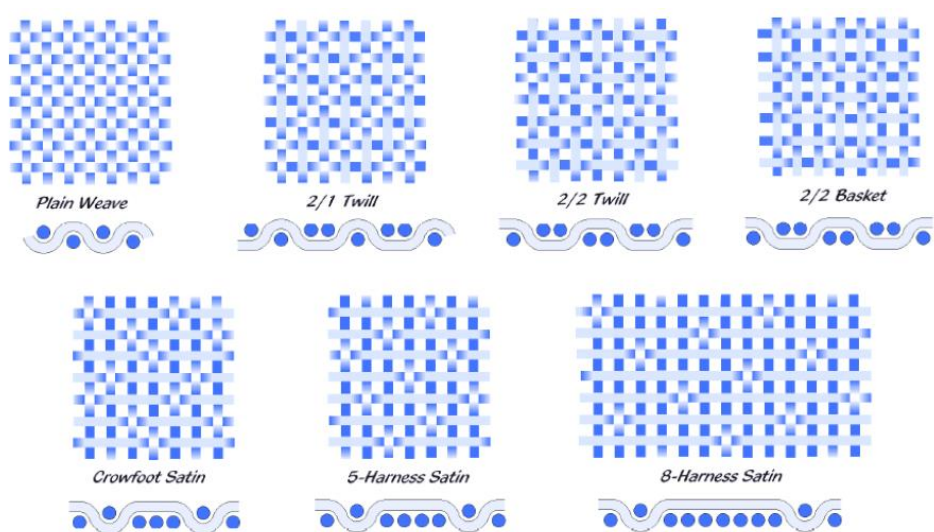


Figura 2.6 - Representação de diferentes tecidos [51].

As fibras, tal como as partículas, podem ser naturais ou sintéticas. As fibras naturais estão a ser estudadas pela sua baixa densidade, por serem um recurso renovável, assim sendo, têm um processo de fabrico de baixo custo, permitindo também uma baixa emissão de fumos tóxicos quando submetidos ao calor e durante a incineração no fim do seu uso. No entanto, o compósito fabricado com este tipo de fibras tem uma durabilidade menor que o compósito fabricado com fibras sintéticas. Ainda assim é possível melhorá-los através de tratamentos, o que irá influenciar nas propriedades do compósito. Por causa destas desvantagens as fibras sintéticas continuam a ser as mais utilizadas [52].

De todos os tipos de fibras sintéticas existentes, os mais usados são as fibras de vidro, Kevlar e carbono. A tabela seguinte mostra as principais características destas fibras.

Tabela 2.6 - Principais características das fibras sintéticas [53].

Fibras	Diâmetro [µm]	Densidade	Módulo de Elasticidade [GPa]	Resistência à tração [GPa]	Deformação [%]
Vidro	9 – 15	2,60	70 – 80	2 – 4	2 – 3,5
Kevlar	10	1,45	65 – 133	3,6	2,1 – 4,6
Carbono	9	1,90	230	2,6	1,0

Muitos investigadores estudam e fabricam laminados com mais do que um tipo de fibra ou com uma matriz previamente reforçada, podendo ser chamados de laminados híbridos.

Qi Chen et al. (2011) [54] estudaram o efeito da adição de nanofibras de carbono (CNF) num laminado de tecido de fibra de carbono (CF) com uma epóxi. Foi fabricado um laminado

composto por 6 camadas de tecido de CF e resina epóxi pura, e um laminado híbrido composto por 6 camadas de tecido CF e CNF para reforçar a matriz. O laminado de CF/epóxi obteve um valor de 27,5 MPa relativamente à resistência ao corte, enquanto o laminado de CF/CNF/epóxi obteve 51,2 MPa, ou seja, um incremento de 86,2%. Visto que o CNF aumenta a matriz, então irá melhorar a resistência à propagação da fissura. Os testes de flexão em 3 pontos demonstraram que a adição de CNF aperfeiçoa a resistência à flexão, o módulo de flexão e o trabalho de fratura do laminado CF/epóxi. A nível da resistência à flexão, o laminado CF/epóxi obteve um valor de 376,9 MPa, enquanto com CNF obteve um valor de 418,5 MPa, ocorreu um incremento de aproximadamente 11%. O módulo de flexão e o trabalho de fratura do CF/epóxi foi de 30,1 GPa e 11,2 kJ/m², respetivamente, enquanto que o laminado CF/CNF/epóxi obteve 32,8 GPa e 13,6 kJ/m². Deste modo o laminado híbrido apresenta um incremento de 8,97% e 21,43% relativamente ao módulo de flexão e ao trabalho de fratura, respetivamente.

Mas não só as propriedades mecânicas são melhoradas, também a condutividade elétrica, uma vez que a resina epóxi não é condutora, o laminado de CF/epóxi tem uma condutividade inferior, tendo o CF/CNF/epóxi uma condutividade de 175,675 S/cm, um incremento aproximado de 20%.

M. T. Kim et al. (2011) [55], estudaram o reforço de um laminado de fibra de carbono com epóxi (CF/epóxi) reforçada com nanotubos de carbono. O laminado híbrido era composto por 8 camadas de tecido de CF e 2 wt. % de CNT a reforçar a matriz, sendo que o CNT sofreu um tratamento com ácido ou com silano. Através do teste de flexão em 3 pontos foi possível determinar o módulo de flexão do laminado híbrido CF/CNT/epóxi tratado com silano, sendo este melhor em 11% relativamente ao laminado CF/epóxi e 5% relativamente ao laminado híbrido CF/CNT/epóxi tratado com ácido. O laminado híbrido CF/CNT/epóxi tratado com silano também demonstrou ser melhor a nível da resistência à flexão, sendo esta superior a 55% relativamente ao laminado FC/epóxi e 15% relativamente ao laminado híbrido CF/CNT/epóxi tratado com ácido.

O laminado híbrido tratado com silano apresentou uma boa dispersão de CNT, o que permitiu uma transferência de tensão efetiva entre a resina epóxi e as fibras de carbono, apresentado assim um resultado melhor que o laminado híbrido tratado com ácido.

K. Karthik et al. (2021) [56], estudaram laminados híbridos com mais do que um tipo de fibra. Os laminados híbridos em análise eram constituídos por 60 vol. % de resina e 40 vol. % de fibras. A amostra 1 apresentava 5 camadas de fibras, tendo a seguinte ordem: vidro, Kevlar, vidro, Kevlar e vidro; a amostra 2 apresentava uma ordem inversa da amostra 1. No caso da amostra 3 apresentava também tem 5 camadas, mas com a seguinte disposição: carbono, Kevlar, carbono, Kevlar e carbono; a amostra 4 apresentava uma ordem inversa à da amostra 3. A amostra 3 exibe uma resistência à tração mais elevada com 385,09MPa,

sendo seguida pela amostra 2 com um valor de 361,71MPa e logo de seguida a amostra 4 com um valor de 357,33 MPa. Ligeiramente abaixo deste valor está a amostra 1 com uma resistência à tração de 234,07 MPa. A análise deste parâmetro demonstrou que o laminado híbrido composto com fibras de carbono-Kevlar-carbono-Kevlar-carbono apresentou melhores propriedades de tração.

2.4 Síntese

Partícula é um termo usado para designar uma porção de matéria com dimensões muito reduzidas, sendo assim discriminadas dependendo do seu tamanho. Um vasto número de investigadores estudaram a influência das partículas como reforço, mas também estudaram a influência do seu tamanho. Deste modo, existem muitos estudos da influência da quantidade e da qualidade das partículas. Da revisão de literatura, conclui-se que as partículas de tamanho reduzido fornecem melhor desenvolvimento nas propriedades das matrizes que estão a ser reforçadas. Já a quantidade de reforço a utilizar vai depender muito do tipo de partícula usada, pois o facto de esta ser natural ou sintética vai influenciar os parâmetros. É essencial também analisar bem o tipo de partícula, pois pode necessitar de um tratamento prévio, por causa de impurezas que possa ter, nomeadamente em partículas naturais. No entanto, também é necessário referir que as partículas sintéticas podem sofrer tratamentos para melhoria da interface e compatibilidade com a matriz, não permitindo ou reduzindo a formação de aglomerados. As técnicas de fabrico, em particular as metodologias de dispersão, cura e pós-cura tem elevada importância e devem ser otimizadas em função da matriz e sistema de reforço a usar.

Para melhorar os compósitos, fortalecendo-os, também se pode adicionar fibras, às matrizes previamente reforçadas, sendo estes compósitos laminados híbridos. Dependendo do tipo de fibra, da disposição e da orientação, assim irá variar as propriedades, quer mecânicas quer elétricas, do laminado híbrido.

Assim, neste trabalho, propõe-se estudar as propriedades mecânicas e elétricas de materiais compósito baseados em epóxi reforçada com GNP pois é o que apresenta boas propriedades elétricas e simultaneamente, desde que com a adição na percentagem otimizada, promove a melhoria da resistência mecânica e redução da rigidez, contribuindo desta forma para o aumento da durabilidade do compósito.

Finalizando propõe-se estudar as propriedades mecânicas e eletromecânicas de um compósito laminado híbrido com tecido de carbono, pois apresenta boas propriedades mecânicas e elétricas, juntamente com uma matriz epóxi reforçada com a melhor percentagem de GNP, analisada previamente.

Capítulo 3

Materiais e procedimentos

Foi usada a resina epóxi SR *GreenPoxy56* que apresenta 56% da sua estrutura molecular de origem vegetal, por ser mais amiga do ambiente e de ser pouco estudada, abrindo assim a possibilidade de inovação; e o endurecedor SD *Surf Clear*, ambos fornecidos pela *Sicomín*, com as propriedades descritas na Tabela 3.1. Para reforçar a resina foi usado grafeno em diferentes percentagens (0,25; 0,5; 0,75 e 1wt. %), Tabela 3.2. Para fabricar laminados foi usado o tecido de fibra [57], [58] de carbono, com as especificações da Tabela 3.3.

Tabela 3.1 - Propriedades da resina e endurecedor [59].

	Aspeto /cor	Viscosidade 20 °C/25 °C [mPa.s ±20%]	% de carbono de base biológica	Densidade 20 °C
Resina SR GreenPoxy 56	Líquido transparente	1400/800	50-58	1.198±0,005
Endurecedor SD Surf Clear	Líquido claro	60/40	0	0.958±0,005

Tabela 3.2 - Tamanho das nanoplaquetas de grafeno [60].

# Camadas	Distribuição de tamanho de partículas			
2-30	<3 µm	3-7 µm	7-15 µm	>15 µm
	64%	26%	8%	8%

Tabela 3.3 - Propriedades e características do tecido de fibra de carbono [57], [58].

Tecido de fibra de carbono 195T				
Propriedades		Características técnicas		
Resistência à tração	3530 MPa	Fio de carbono		HS 3K
Módulo de elasticidade	230 GPa	Massa por unidade de área	Total	196 g/m ² (± 4%)
			Teia	98 g/m ² (± 4%)
			Trama	98 g/m ² (± 4%)
Alongamento	1,5 %	Espessura		0,25 mm (± 15%)
Coeficiente de Poisson	0,25	Fio	Teia	4,9
			Trama	4,9
Densidade	1,76 g/cm ³	Malha		Twill 2/2

A resina epóxi tem uma densidade reduzida (~1,2 g/cm³) as GNP têm um tamanho mais frequente abaixo de 3 µm e tecido de carbono tem uma massa por área inferior a 200 g/m²

3.1 Preparação do compósito padrão

A elaboração dos compósitos foi baseada no estudo de P. Santos et al. (2021) [61]. Estes investigadores estudaram o efeito dos parâmetros de fabricação nas propriedades mecânicas de compósitos laminados. Posteriormente, usaram as conclusões deste estudo para o fabrico de compósitos de resina nano reforçada [62].

Inicialmente para o processo de fabrico foi necessário medir devidamente a massa da resina e do endurecedor com proporção de mistura de 37/100 g. De seguida, foram misturadas por um misturador mecânico de elevada rotação (OS20 series, com rotação máxima de 2200rpm), como apresentado na Figura 3.1 a), a uma velocidade de 300 rpm durante aproximadamente 5 minutos, de forma a obter uma mistura homogénea. Devido à alta rotação a mistura apresentou muitas bolhas de ar. Assim sendo, para minimizar este problema, colocou-se a mistura numa panela de vácuo (BACOENG), Figura 3.1 b), durante aproximadamente 5 minutos.



a)



b)

Figura 3.1 – a) Misturador de alta rotação, b) Panela de vácuo.

Prontamente verteu-se a mistura para um molde de cartão previamente preparado com 3mm de espessura, com dimensões de 140×150 mm de largura e comprimento. Por último, seguindo as indicações do *datasheet* da resina [59], procedeu-se à cura do compósito: 24 horas à temperatura ambiente e posteriormente 24 horas numa estufa a 40 °C.

Nota: devido ao volume reduzido de mistura resina/endurecedor e insuficiente homogeneização da mistura da resina e endurecedor, a placa do compósito ficou com defeitos de bolhas de ar e com resina líquida, tal como mostra a Figura 3.2.

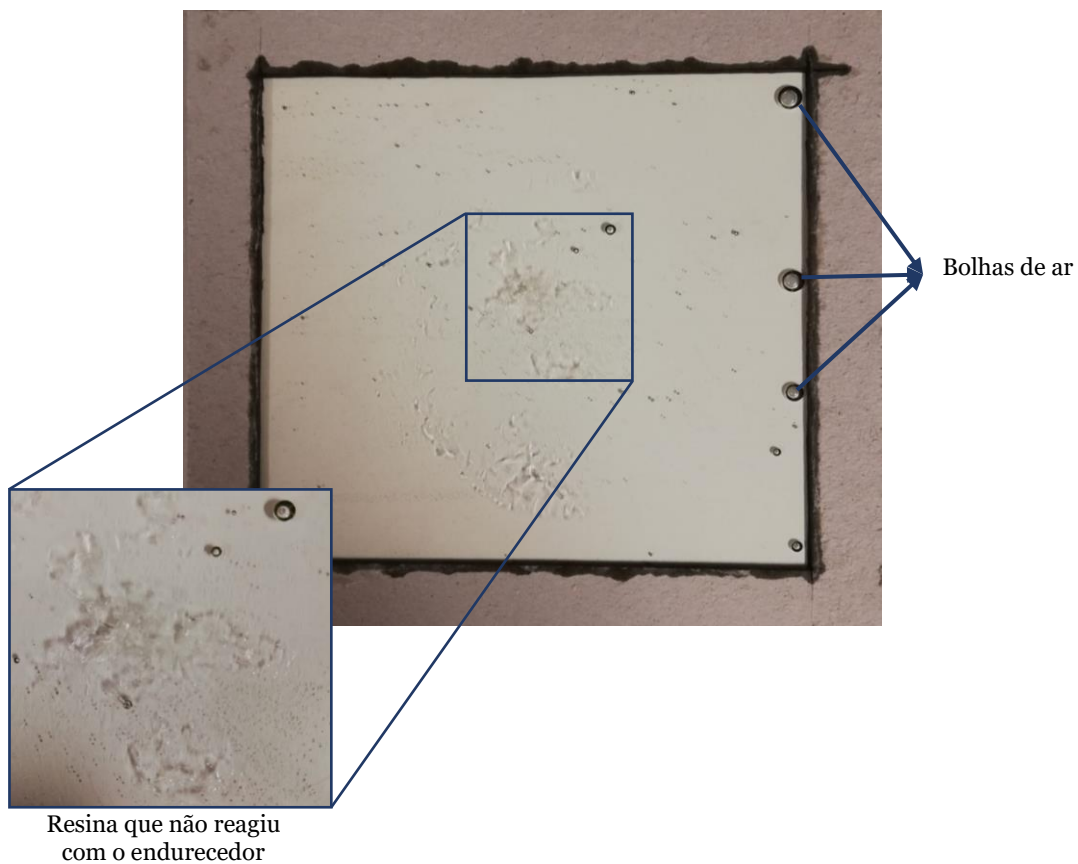


Figura 3.2 - Amostra padrão com defeito.

Deste modo foi necessário refazer o processo anterior, mas desta vez a mistura foi feita com uma vareta, tentando evitar que ocorressem os mesmos defeitos. Com este método obteve-se uma mistura mais homogênea, sem os defeitos descritos anteriormente. Posteriormente ao processo de cura, a amostra padrão foi cortada em provetes tal como mostra a Figura 3.3. Para a realização dos testes mecânicos e elétricos, foi medido 5 vezes a largura e a espessura de cada provete para garantir rigor, de modo a trabalhar em seguida com o valor médio dessas medições.



Figura 3.3 - Provette padrão de resina epóxi, sem reforço.

3.2 Preparação do compósito reforçado com alotrópico de carbono

Inicialmente para o processo de fabrico foi necessário misturar devidamente a resina e o alotrópico de carbono. A mistura foi realizada por um misturador mecânico de elevada rotação, a uma velocidade de 1000 rpm, estando a mistura num banho de ultrassom H da marca *Selecta* (Frequência=50/60 Hz e Potência=1900W) durante 3 horas, tal como mostra a Figura 3.4 a). É importante salientar que é necessário ir verificando a água de modo que está não aqueça.

Posteriormente foi adicionado o endurecedor, misturado igualmente no banho de ultrassom com o misturador mecânico de elevada rotação, a uma velocidade de 300 rpm, durante aproximadamente 5 minutos. De seguida, a mistura é colocada na panela de vácuo para o processo de extração do ar. Para finalizar, a mistura foi vertida no molde previamente preparado. Para concluir, seguindo as indicações do *datasheet* da resina, procedeu-se à cura do compósito, 24 horas à temperatura ambiente e posteriormente 24 horas numa estufa a 40 °C.



a)



b)

Figura 3.4 - Mistura no a) banho de ultrassom b) com o misturador mecânico e com garrafas de gelo.

A água do banho de ultrassom começou a aquecer e isso fez com que o endurecedor começasse a reagir mais rapidamente com a resina. Conseqüentemente, quando o preparado estava na panela de vácuo para o processo de extração de ar, este começou a reagir, não havendo tempo para verter o preparado para o molde. Deste modo, ficou como apresenta a Figura 3.5.



Figura 3.5 - Compósito rígido com 0,5 wt. % de grafeno.

O processo teve de ser refeito e desta vez houve a necessidade de colocar mais gelo na água do banho de ultrassom, como mostra a Figura 3.4 b), de modo a evitar o aquecimento precoce e assim retardar o processo de cura. A mistura do endurecedor foi feita através do uso de uma vareta de vidro. Este novo procedimento é ilustrado na Figura 3.6. Assim sendo obtivemos a amostra como mostra a Figura 3.7.



Figura 3.7 - Amostra com 0.5 wt. % grafeno.

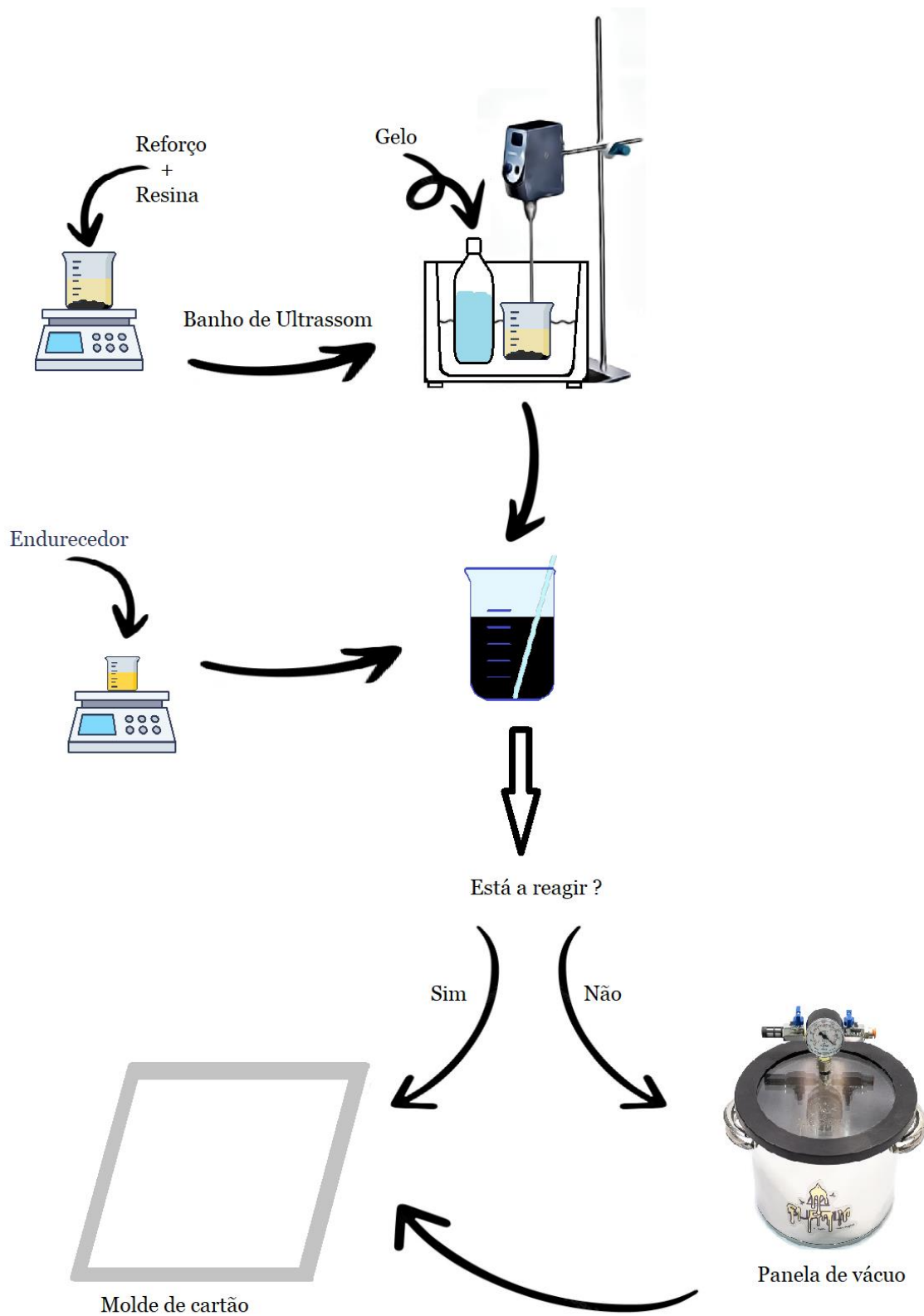


Figura 3.6 - Preparação do compósito reforçado com alotrópico de carbono.

Posteriormente ao processo de cura, a amostra foi cortada em provetes com dimensões aproximadas de 80 mm×10 mm ×espessura média (~3mm) tal como mostra a Figura 3.8. Para a realização dos testes mecânicos e elétricos, foi medido 5 vezes a largura e a espessura de cada provete para manter o rigor, de modo a trabalhar em seguida com o valor médio dessas medições.



Figura 3.8 - Provetes com 0,5 wt. % de grafeno.

3.3 Preparação de laminados

Inicialmente, é necessário cortar o tecido de fibra de carbono em excesso, pois este vai-se desfiando à volta levando à ocorrência de imperfeições e defeitos nessas zonas laterais. De seguida, prepara-se a resina conforme explicado na Seção 3.1., para o laminado padrão, e conforme explicado na Seção 3.2. para os laminados reforçados com grafeno.

O processo de fabrico dos laminado é feito da seguinte forma:

- 1º Preparar um papel Teflon (tecido desmoldante);
- 2º Espalhar 1/9 parte da resina preparada sobre o tecido Teflon, Figura 3.9 a);
- 3º Colocar uma camada de tecido de fibra de carbono, Figura 3.9 b);
- 4º Esticar o tecido de fibras de carbono com o auxílio de uma espátula, Figura 3.9 c);
- 5º Repetir o 2º, 3º e 4º passos até colocar 8 camadas de tecido de fibras de carbono intercaladas com resina, sendo a resina a última camada;
- 6º Dispor o *ultrawave* (tecido absorvente do tipo esponjoso), Figura 3.10 a) (1) em redor do compósito laminado preparado, Figura 3.10 a) (2);
- 7º Colar uma fita de poliamida *Flashbreaker* (fita cola de alta temperatura), Figura 3.10 a) (3), de modo que o *ultrawave* não se desloque;
- 8º Colocar uma folha de Teflon sobre o compósito, Figura 3.10 b) (4).

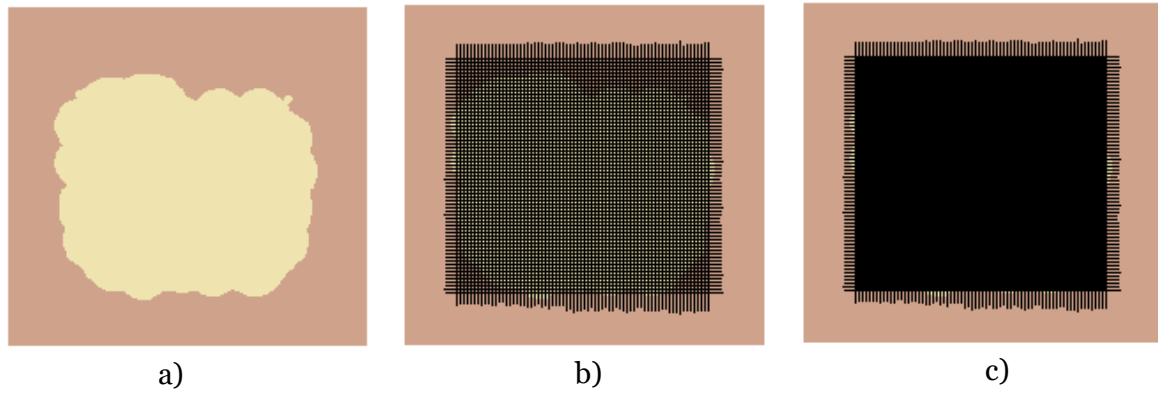


Figura 3.9 - Primeiros passos para o fabrico de laminado.

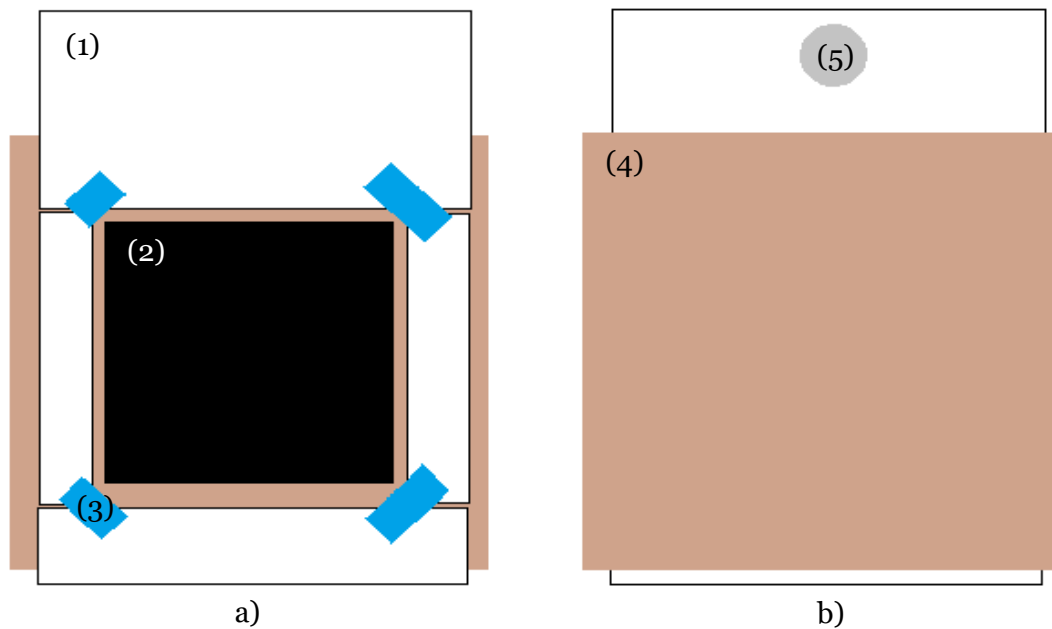


Figura 3.10 - Últimos passos do processo de fabrico do laminado.

O círculo cinzento que se encontra na Figura 3.10 b) (5) representa o local onde ficou a válvula para fazer a ligação da bomba de vácuo, de modo a retirar o ar quando a amostra estiver na prensa. A Figura 3.11 mostra a ligação da bomba de vácuo usada sendo que a peça representada na Figura 3.11 a) ficou dentro do saco e a peça representada na Figura 3.11 b) encaixou na peça anterior, ficando como mostra a Figura 3.12.

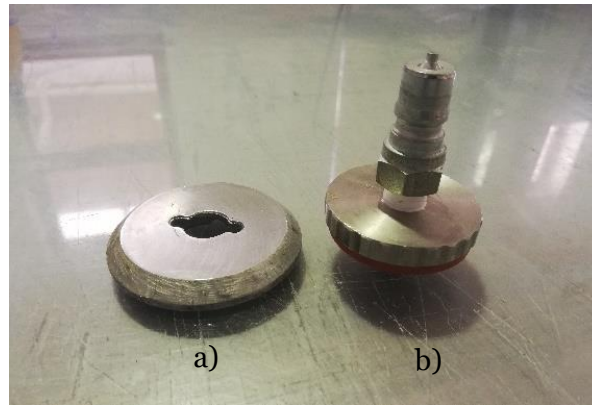


Figura 3.11 - Válvula de vácuo.

Quando o laminado estiver entre as folhas de Teflon, este é colocado dentro de um saco de nylon (poliamida) que posteriormente é colocado numa prensa, a uma pressão de compactação unidirecional (aproximadamente a 3,5 MPa psi pressão do fluido hidráulico), Figura 3.12 a bomba de vácuo é ligada durante aproximadamente 30 minutos. Ao fim desse tempo o vácuo é desligado e o laminado fica na prensa 24 horas, sendo depois colocado na estufa a 40 °C durante 24 horas, procedimento idêntico efetuado nos compósitos.

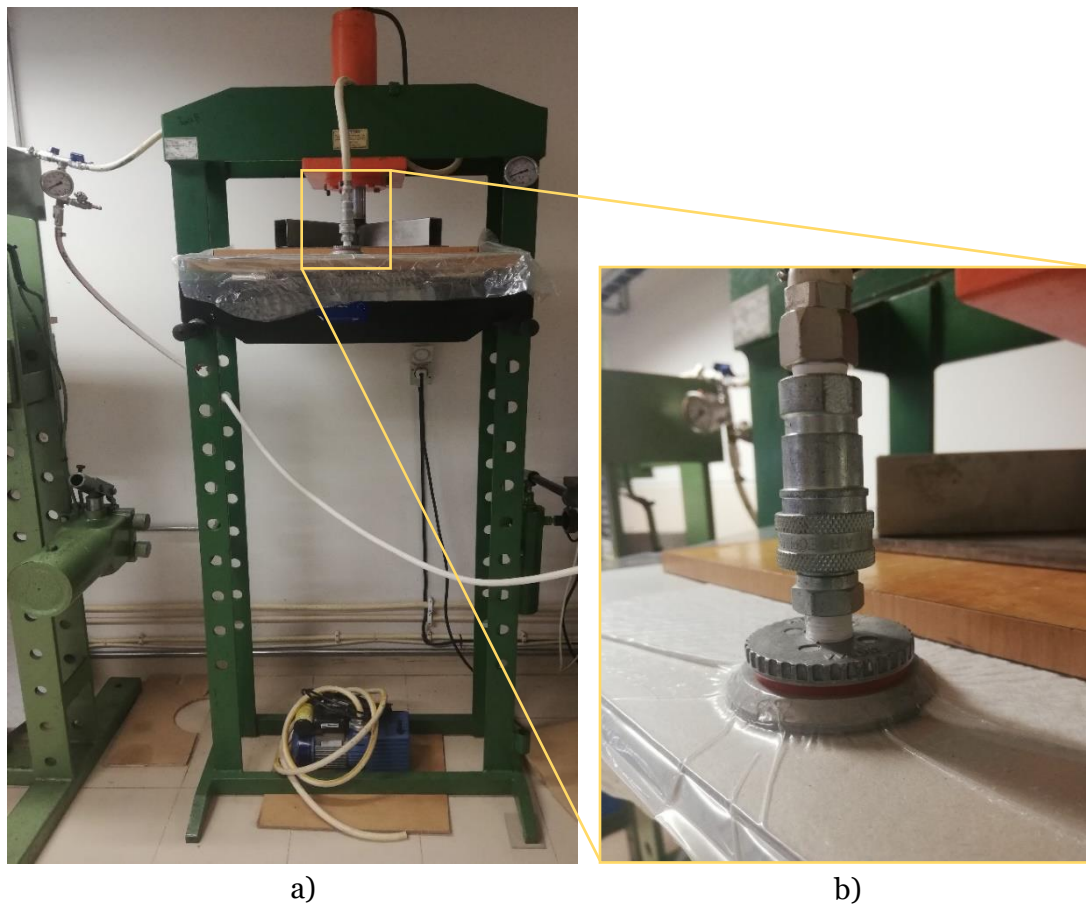


Figura 3.12 – Fase de cura do compósito: a) prensa; b) detalhe da válvula de vácuo.

3.4 Preparação do disco de nanoplaquetas de grafeno

O fabrico dos discos de GNP foi baseada no estudo de D. F. Macedo et al. (2022) [63]. Este disco foi elaborado para análise das propriedades elétricas e possui aproximadamente 13 mm de diâmetro e 3 mm de espessura.

O disco foi fabricado utilizando uma matriz de compactação com diâmetro de 13 mm (*Specac*, Reino Unido), Figura 3.13 e para prensar foi usado a máquina de teste universal *Shimadzu*, Figura 3.15 a). O disco foi obtido a partir de 0,25 g de massa de GNP com pressão uniaxial de 50 MPa durante 10 s, ficando conforme mostra a Figura 3.14.

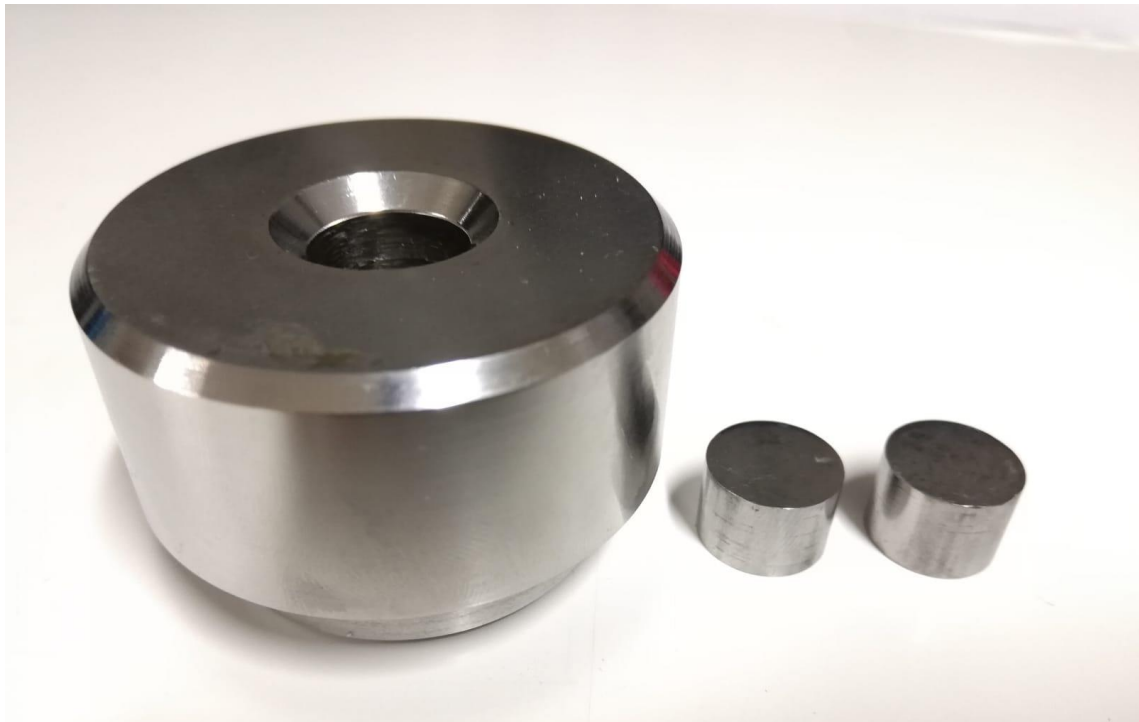


Figura 3.13 - Matriz de compactação.



Figura 3.14 - Disco de GNP.

3.5 Ensaio mecânicos

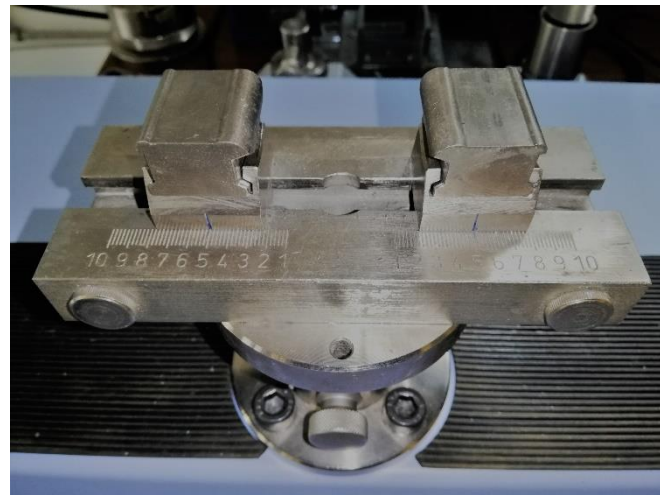
Todos os ensaios mecânicos foram realizados na máquina de teste universal (*Shimadzu*, AGS-X, Japão) com célula de carga de 10 KN, Figura 3.15 (a), e foram seguidas as recomendações da norma europeia EN ISO 178:2003 [64]. Desta forma todos os testes mecânicos forma realizados à temperatura ambiente e usando um *span*, isto é, uma distância entre apoios (L_s) de 50 mm, conforme a Figura 3.15 (b), por forma a assegurar o previsto na norma, isto é, pelo menos 16 vezes a espessura do corpo de prova:

$$L_s = (16 \pm 1) \bar{h} \quad (3.1)$$

Sendo \bar{h} a média da espessura de cada provete.



a)



b)

Figura 3.15 - a) Máquina de teste universal *Shimadzu*, b) detalhe da mesa de suporte.

3.5.1 Ensaio de flexão em 3 pontos

O teste de flexão em 3 pontos é um teste destrutivo, quando usado até à rutura do provete, que serve para determinar as propriedades de flexão dos plásticos rígidos, servindo de controlo de qualidade [65]. É a partir destes ensaios que se pode analisar o módulo de elasticidade e o comportamento da relação entre a tensão e deformação. Estes testes foram realizados com diferentes velocidades com base na norma europeia EN ISO 178:2003 [64], sendo elas, 0,2 mm/min, 2 mm/min e 20 mm/min. Para cada teste foi necessário no mínimo três provetes de forma a garantir a repetibilidade e obter um intervalo de resultados

confiáveis com erro inferior a 5%. O cálculo da tensão e deformação, de acordo com as seguintes expressões, respetivamente:

$$\sigma = \frac{3PL}{2bh^2} \text{ [MPa]} \quad (3.2)$$

$$\varepsilon = \frac{600 s\bar{h}}{L^2} \text{ [%]} \quad (3.3)$$

Sendo:

P, a força aplicada a cada provete em N;

L, o *span* em mm;

b, a largura em cada provete em mm;

\bar{h} , a espessura média de cada provete em mm;

s, o deslocamento ocorrido em cada provete em mm.

Posteriormente analisando-se os gráficos de tensão-deformação e através da expressão da norma europeia EN ISO 178:2003 [64] foi possível calcular o módulo de elasticidade (módulo de *Young*):

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \text{ [MPa]} \quad (3.4)$$

Sendo

σ_1 e ε_1 , a tensão e deformação, respetivamente, de um deslocamento s_1 ;

σ_2 e ε_2 , a tensão e deformação, respetivamente, de um deslocamento s_2 .

A norma possibilita o uso de um *span* adequado de forma que os provetes não exerçam compressão desnecessária no sítio onde a força é exercida. Quando se trabalha com um *span* maior, podemos estar perante um corte limpo no instante da rutura do provete, como demonstrado na Figura 3.16 a). No entanto, quando o *span* é menor, o provete sofre uma tensão de compressão concentrada na face de contacto que aumenta o esforço de corte antes de chegar ao ponto de rutura, por tração como demonstrado na Figura 3.16 b).

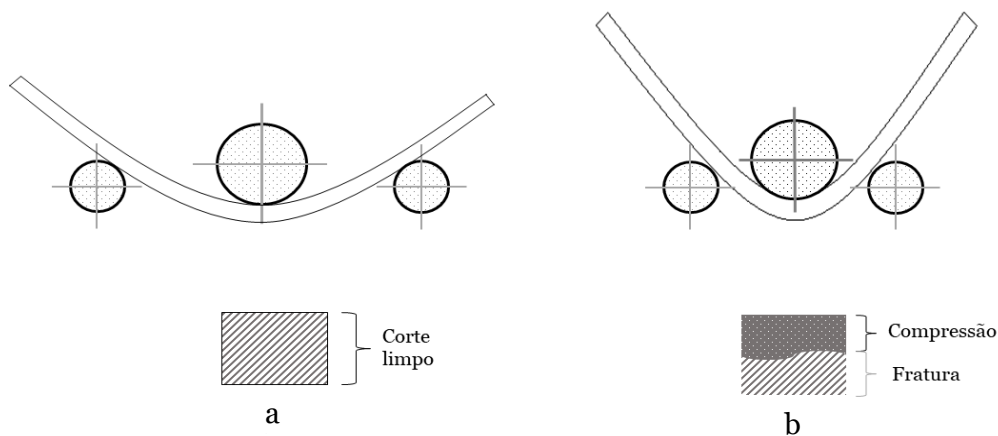


Figura 3.16 - Exemplo de fratura com diferente *span*.

3.5.2 Ensaio de viscoelasticidade

Este tipo de teste é não destrutivo e permite observar o comportamento elástico do compósito quando este sofre uma deformação. Para a realização dos testes de viscoelasticidade procedeu-se à análise da tensão limite de elasticidade.

Para tal foi necessário recorrer à análise do gráfico de flexão em 3 pontos com uma velocidade de 2 mm/min em que a zona considerada de regime elástico apresenta um declive menos acentuado. Com esse intuito, inicialmente, elaborou-se uma equação linear do tipo $y=mx+b$, sabendo que $m=E$, pois, o módulo de elasticidade é retratado pelo declive da zona elástica do compósito.

Seguidamente, sobrepondo a equação linear anteriormente obtida ao gráfico de flexão em 3 pontos foi possível observar a tensão limite de elasticidade. Essa verificação foi feita aquando do afastamento da reta do gráfico de flexão em 3 pontos, como exemplificado na Figura 3.17.

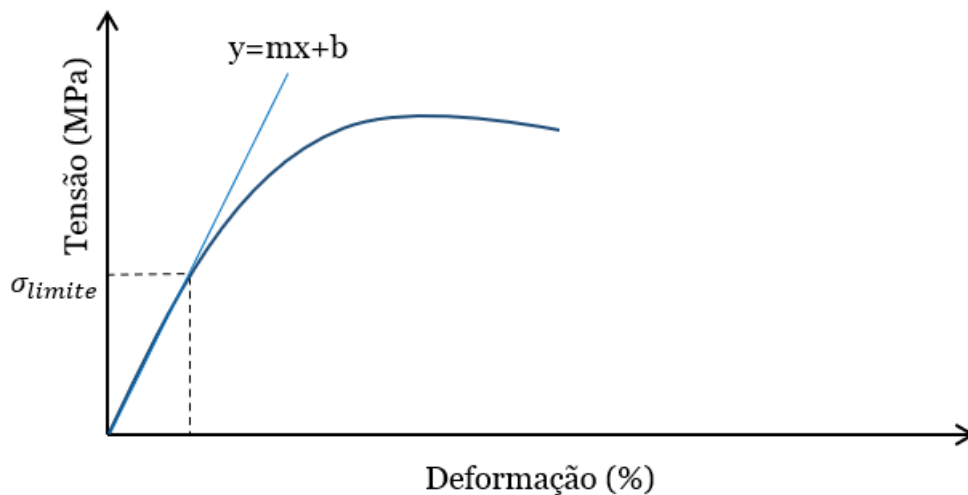


Figura 3.17 - Gráfico tensão-deformação.

Obtendo-se assim a tensão limite de elasticidade e de forma a certificar que os testes realizar-se-iam na zona elástica foi aplicado 80% do valor observado. No entanto, no caso dos laminados, uma vez que não apresentaram muita elasticidade, os ensaios realizaram-se com 50% do valor da tensão limite de elasticidade.

Deste modo, este ensaio retrata a deformação elástica não permanente, ou seja, quando deixa de existir uma força aplicada no provete, este retoma à sua posição original [66].

3.5.2.1 Ensaio de fluência

Neste tipo de testes analisa-se a deformação plástica que ocorre no provete. Este é sujeito a uma tensão constante de 80% da tensão limite de elasticidade, no caso dos compósitos e 50% no caso dos laminados. Este valor é abaixo da tensão limite de elasticidade de modo a garantir que o provete não entre em rutura ao longo do ensaio. No entanto, apesar de o provete não entrar em regime plástico, pode ficar ligeiramente deformado por algum tempo. Os testes de fluência são influenciados sobretudo pela temperatura. Neste caso, os ensaios foram realizados à temperatura ambiente [67].

O gráfico exemplo de fluência mostrado na Figura 3.18 mostra 3 regiões, sendo elas:

- I – Denominada de fluência primária, em que a variação decresce com o tempo provocado pela carga aplicada. A taxa de fluência diminui com o aumento da deformação.
- II – Denominada de fluência secundária ou fluência em estado estacionário, apresenta uma taxa sensivelmente constante.
- III – Denominada de fluência terciária, que leva à ocorrência da fratura. A velocidade de deformação começa a aumentar gradualmente levando à fratura [68].

Os ensaios foram realizados num ciclo de 3 horas, de modo a representar as regiões I e II. A observação destas regiões é suficiente para fazer uma análise de relação entre a deformação e o tempo, de forma a poder caracterizar o comportamento do provete.

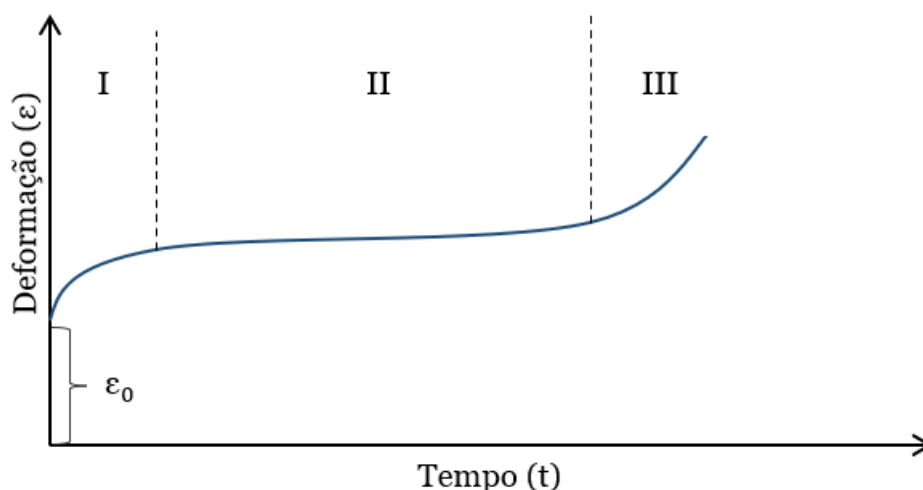


Figura 3.18 – Gráfico exemplo da evolução típica do comportamento à fluência de um polímero [68].

O software usado para este ensaio tinha como parâmetro o deslocamento, deste modo determinou-se a deformação e com a expressão 3.3 calculou-se o deslocamento. Os resultados são apresentados de forma adimensional, isto é, “deslocamento atual/deslocamento inicial”.

3.5.2.2 Ensaio de relaxação de tensões

Neste tipo de testes a deformação é mantida constante, enquanto se observa o comportamento da tensão ao longo do tempo. A deformação será correspondente à tensão usada nos ensaios de fluência, ou seja, 80% da tensão limite de elasticidade, no caso dos compósitos e 50% no caso dos laminados. Assim, existe a confiança de que se trabalha na zona elástica do provete, prevenindo desta maneira que este não entre em rutura, ficando deformado durante alguns instantes, voltando posteriormente à sua posição original [67], [69], [70].

Neste caso, os ensaios foram executados por meio de monitorização contínua do provete durante um ciclo de 3 horas.

Geralmente a tensão sofre uma diminuição gradual ao longo do tempo para a deformação constante, conforme ilustra a Figura 3.19.

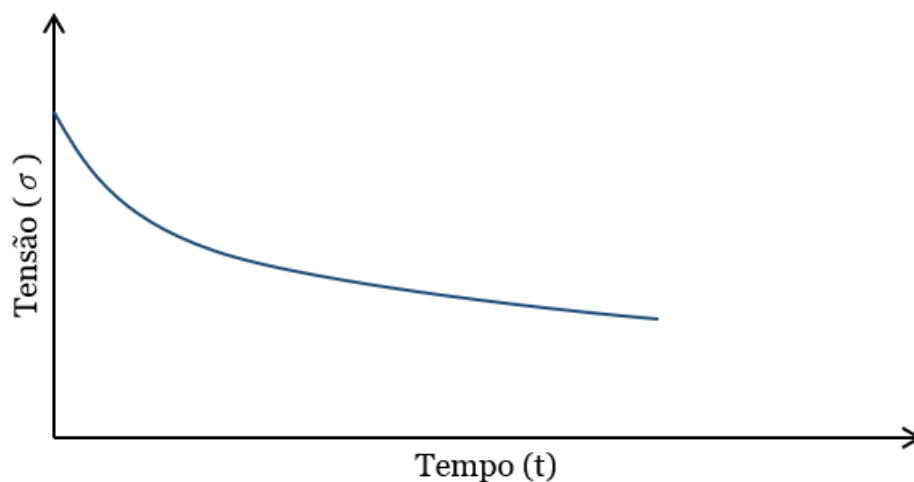


Figura 3.19 – Gráfico exemplo de relaxação de tensões.

O software usado para este ensaio tinha como parâmetro a força, de modo que determinou-se a tensão e com a expressão 3.2 calculou-se a força. Os resultados são apresentados de forma adimensional, isto é, “força atual/ força inicial”.

3.5.3 Ensaio de dureza

Para determinar a dureza recorreu-se ao método de Vickers. Este método tem como base a resistência que o material da amostra oferece perante a força da penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136° , sob uma determinada força, como mostra a Figura 3.20 [71], [72]. Normalmente este método é usado em materiais cerâmicos ou metálicos, mas Rajabi et al. (2014) [73] também aplicou em materiais compósitos.

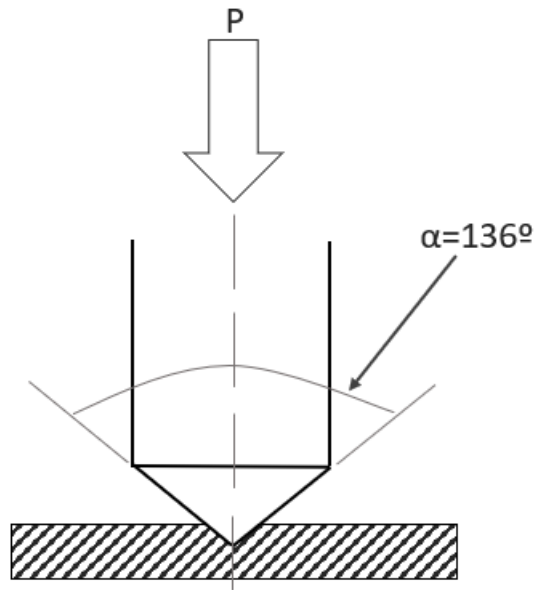


Figura 3.20 - Representação da pirâmide de diamante de base quadrada.

Em termos analíticos o valor de Vickers é o quociente entre carga aplicada e a área impressa pela pirâmide de diamante. O microdurómetro Vickers (*Mitutoyo*, AVK-C2) representado na Figura 3.21 utilizado nos testes de Vickers, não fornece a área provocada pela pirâmide de diamante, no entanto, fornece as medidas das diagonais (d_1 e d_2), representadas na Figura 3.22, e desta forma indica automaticamente o valor da força de Vickers [71]. Analiticamente, para determinar o valor de Vickers seria a partir das seguintes expressões:

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (3.5)$$

$$HV = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (3.6)$$

Onde,

d , comprimento médio das duas diagonais em mm;

HV , força de Vickers em kgf/mm^2 ;

P , força aplicada na amostra em kgf .

Para a realização deste teste foi realizada uma força de 5 kgf durante 30 segundos.



Figura 3.21 - Microdurómetro Vickers.

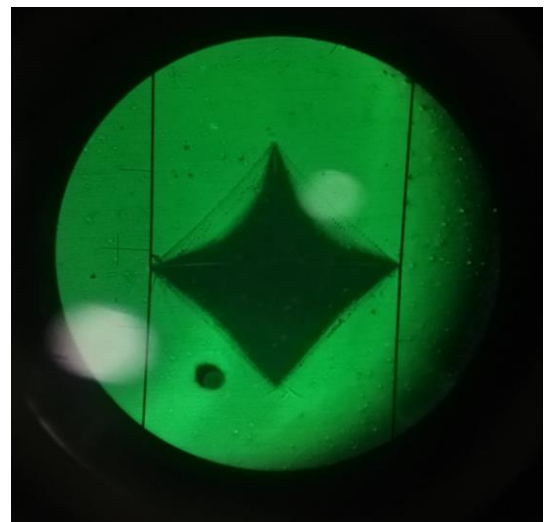
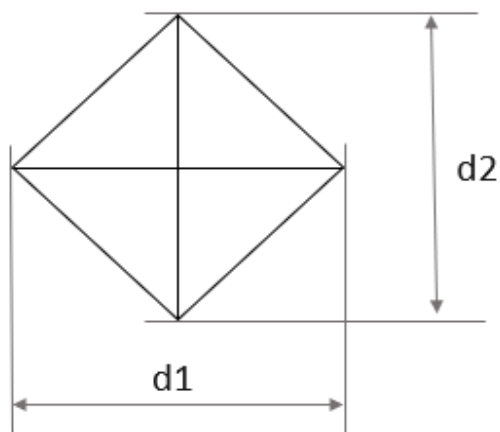


Figura 3.22 - Representação e imagem microscopia de d1 e d2.

3.6 Ensaios eletromecânicos

Nesta Seção determinou-se a gama de condutividade em que as amostras estavam ficando-se a saber a condutividade de cada provete. Para tal, determinou-se de antemão a resistividade dos provetes, recorrendo ao uso de elétrodos. Posteriormente, efetuaram-se os ensaios eletromecânicos para avaliar a piezoresistividade.

3.6.1 Ensaios de resistividade

A resistividade é o inverso aritmético da condutividade elétrica, o que significa que quanto maior o valor da resistividade menor será o valor da condutividade elétrica [66] sendo que a resistividade é influenciada negativamente pela impurezas e defeitos microestruturais [7]. Para determinar a resistividade é necessário a colocação de elétrodos no provete, pois estes têm como propósito a condução da corrente elétrica. Existem duas configurações possíveis (A e B). A configuração A, Figura 3.23, é para determinar a resistividade superficial, e consiste na colocação de um par de elétrodos na mesma face da amostra de forma a estes estarem paralelos [74].

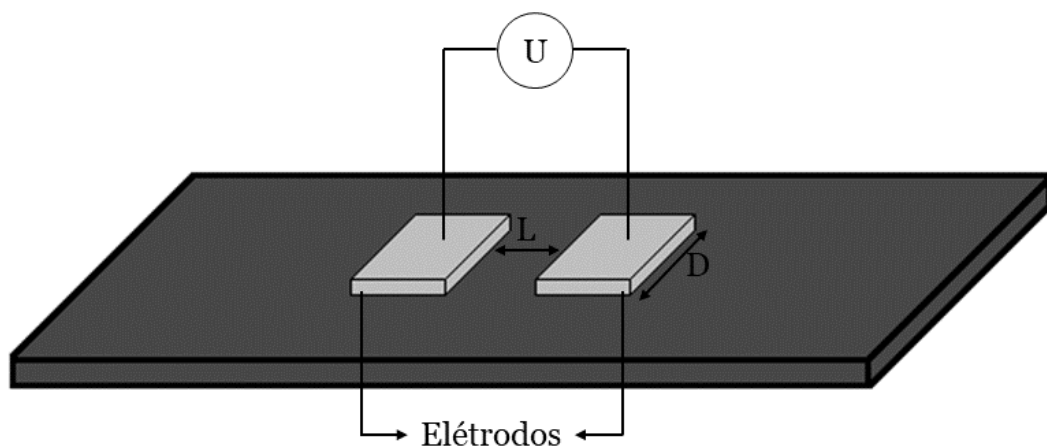


Figura 3.23 – Ensaio com a configuração A.

A seguinte expressão permite obter a resistividade superficial, em Ohm *per square* [Ω/sq]:

$$\rho_s = R \times \frac{D}{L} \quad (3.7)$$

Sendo:

R, a resistência [Ω];

D, a largura dos elétrodos [cm];

L, a distância entre os elétrodos [cm].

A configuração B, Figura 3.24, é para determinar a resistividade volumétrica, e consiste na colocação de um elétrodo, 4×5 mm, numa face e o outro elétrodo na face oposta, de forma a estes estarem diametralmente opostos[74].

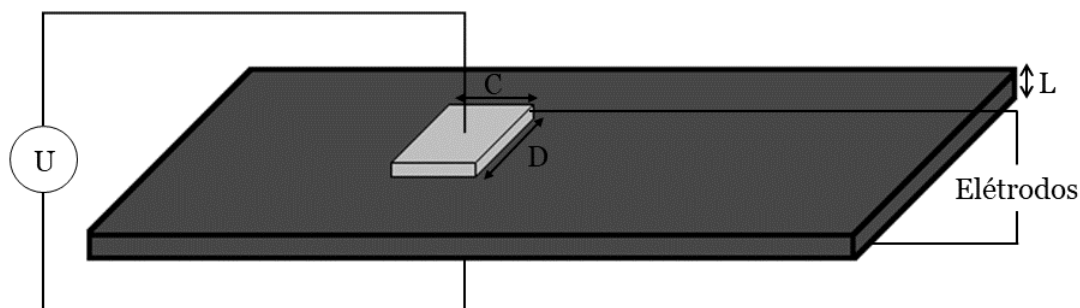


Figura 3.24 – Ensaio com a configuração B.

A seguinte expressão permite-nos obter a resistividade volumétrica, em [Ω .cm]:

$$\rho_v = R \times \frac{A}{L} = R \times \frac{C \times D}{L} \quad (3.8)$$

Sendo

R, a resistência em Ω ;

A, a área dos eléttodos em cm^2 ;

C, o comprimento dos eléttodos em cm;

D, a largura dos eléttodos em cm;

L, a distância entre os eléttodos em cm.

Uma vez que a condutividade, o inverso aritmético da resistividade, temos que:

$$\sigma_s = \frac{1}{\rho_s} \text{ e } \sigma_v = \frac{1}{\rho_v} \quad (3.9)$$

Sendo

σ_s , a condutividade superficial em $1/(\Omega/\text{sq})$;

ρ_s , a resistividade superficial em Ω/sq ;

σ_v , a condutividade volumétrica em $1/\Omega$.cm;

ρ_v , a resistividade volumétrica em Ω .cm.

Para a realização destes ensaios, os eléttodos foram pintados com tinta condutora, com a ajuda de moldes, conforme a configuração B, como mostra a Figura 3.25. Neste caso foi usado tinta de prata (RS 186-3600).

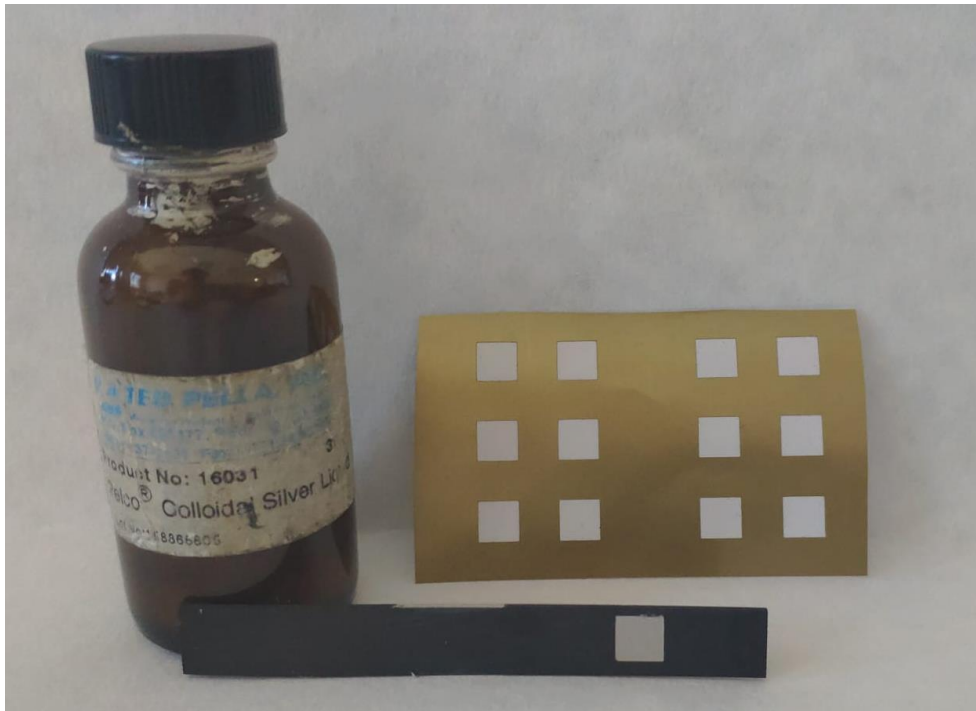


Figura 3.25 - Tinta de prata, molde para o fabrico de elétrodos e provete preparado.

A Figura 3.26 mostra a base de suporte utilizada durante as medições, com um peso para ajudar a manter o provete estável, de forma a obter medidas mais precisas.

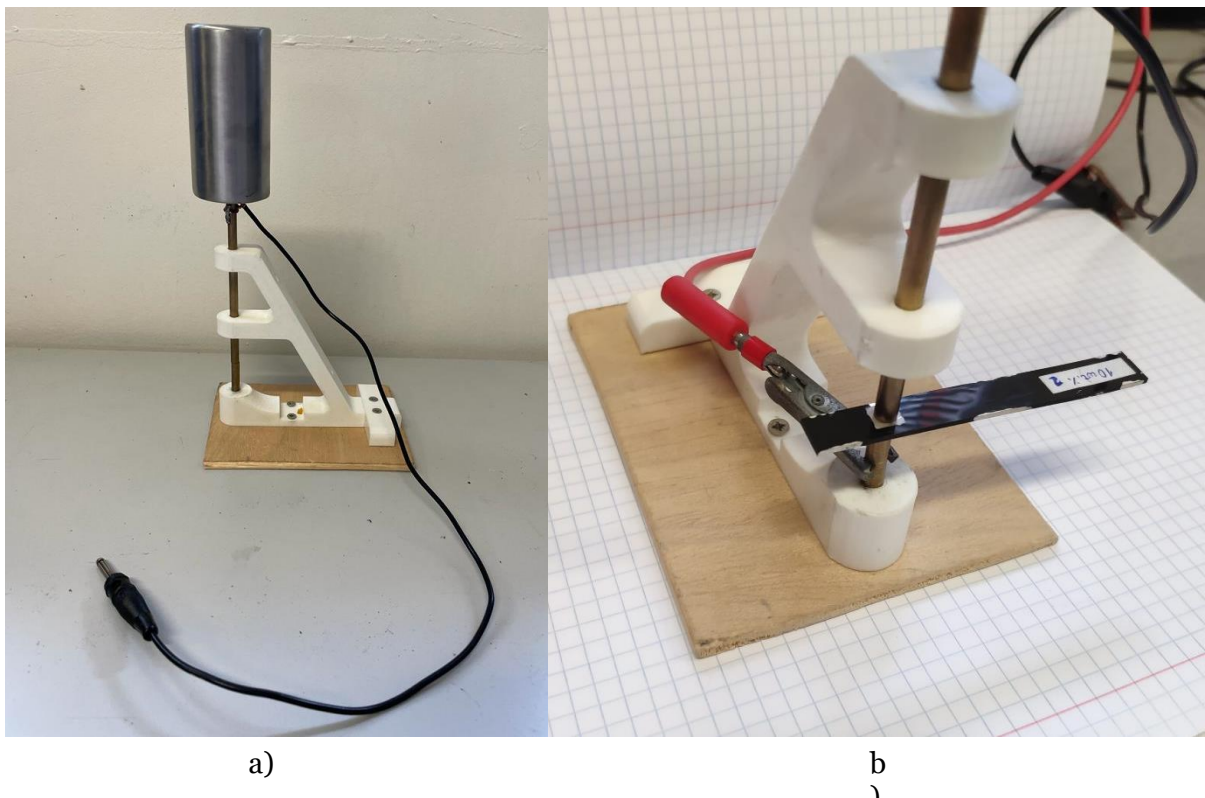


Figura 3.26 – a) Ilustração da base de suporte com um peso para garantir a estabilidade da amostra; b) amostra estável para o ensaio.

Foi utilizado um picoamperímetro/fonte de tensão digital (*Keithley 6487*), para impor a tensão e registrar as curvas IV e com o auxílio do software LabVIEW foi possível definir as condições de ensaio, conforme mostra a Figura 3.27.



Figura 3.27 – Setup experimental para medição da resistividade.

3.6.2 Ensaio de piezoresistividade

A piezoresistividade é um fenômeno eletromecânico, no qual um material que é sujeito a um esforço mecânico sofre uma variação da resistência elétrica [75]–[78]. Esta descoberta foi realizada pelo Engenheiro Lord Kelvin em 1856 [77], [79].

Esta propriedade do material irá provocar uma alteração reversível a nível estrutural proveniente da deformação, ou seja, ocorre uma variação de flexibilidade e da densidade de cargas livres nos materiais. Esta alteração influencia no grau de continuidade elétrica do material [75], [78].

É de notar que piezoelectricidade é diferente de piezoresistividade, a primeira remete para o comportamento dielétrico, por outras palavras, quando submetidos a uma deformação, os materiais em vez de sofrerem uma variação da resistência, como no caso da piezoresistividade, geram uma tensão elétrica. Conseqüentemente, os materiais piezoresistivos são utilizados para fins de sensores de pressão enquanto os materiais piezoelétricos são mais aptos para sensores de vibração e atuadores [76], [78].

Para a realização dos ensaios de piezoresistividade utilizou-se a máquina de teste universal (*Shimadzu, AGS-X, Japão*), Figura 3.15 (a), para provocar deformações mecânicas,

realizando ensaios cíclicos de flexão em 3 pontos entre uma tensão máxima de 50% da tensão limite de elasticidade e uma tensão mínima próxima de zero. Cada ensaio foi composto por quatro ciclos. O uso do multímetro digital (*Keysight 34461A*) possibilita o registo das alterações de resistência do provete ao longo dos ciclos, para isso é fundamental haver uma ligação entre os cabos associados aos eléctrodos e os crocodilos, como mostra a Figura 3.28. O computador recolhe os dados associados às deformações mecânicas.

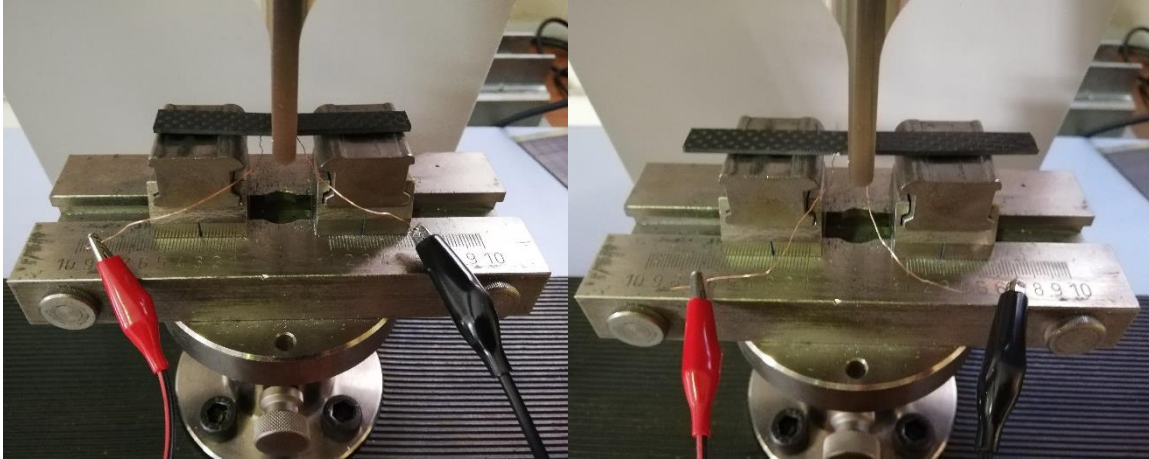


Figura 3.28 - Ligação dos cabos com os crocodilos, lado esquerdo provete sem grafeno, lado direito provete com grafeno.

A Figura 3.29 mostra a montagem dos equipamentos para a realização dos ensaios de piezoresistividade.



Figura 3.29 - Montagem dos equipamentos para os testes de piezoresistividade.

Os provetes utilizados nestes testes possuem elétrodos com a configuração A, como mostra a Figura 3.30, virados para baixo de modo a não serem danificados com o punção (“cabeça” da máquina de teste universal *Shimadzu*), como mostra a Figura 3.30.

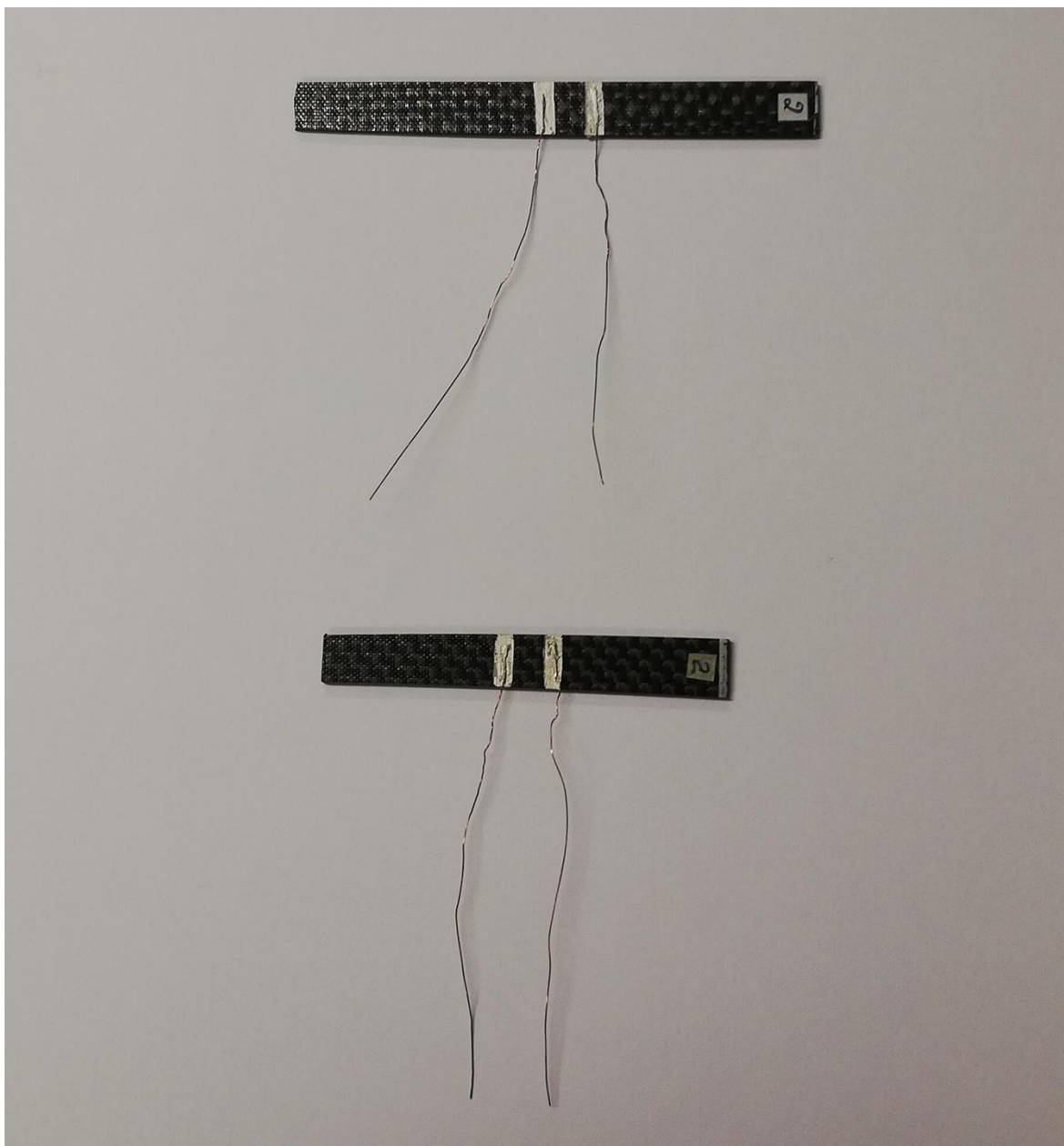


Figura 3.30 - Provetes com elétrodos segundo a configuração A.

3.7 Métodos analítico de cálculo do módulo de elasticidade

3.7.1. Método Voigt

A partir do método de Voigt [80] é possível determinar o módulo de elasticidade teórico do compósito através da expressão que a seguir se apresenta:

$$E_c^n = V_m \times E_m^n + V_f \times E_f^n \quad (3.10)$$

Sendo:

E_c , o módulo de elasticidade do compósito;

V_m , a fração volumétrica da matriz;

E_m , o módulo de elasticidade da matriz;

V_f , a fração volumétrica de reforço;

E_f , o módulo de elasticidade de reforço.

Tendo por base que o módulo de elasticidade do reforço é muito superior ao da matriz, ou seja, $E_m \ll E_f$, então estamos perante um caso particular, em que n assume o valor de zero. Este parâmetro está compreendido entre limites, considerando o limite superior como $n=0,001$ e o limite inferior como $n=-0,001$.

Uma vez estando o compósito no seu estado ótimo, por outras palavras, sem qualquer tipo de aglomerados ou bolhas, nem defeito de natureza diferente da mencionada, temos que:

$$V_m + V_f = 1 \quad (3.11)$$

3.7.2. Método Hashin

Para termos outro ponto de vista e podermos comparar, usou-se outro método analítico, neste caso de Hashin [80]. Este consiste na seguinte expressão:

$$E_c = \left[\frac{(E_m + E_f) + (E_f - E_m) \times V_f}{(E_m + E_f) - (E_f - E_m) \times V_f} \right] \times E_m \quad (3.12)$$

Sendo:

E_c , o módulo de elasticidade do compósito;

V_m , a fração volumétrica da matriz;

E_m , o módulo de elasticidade da matriz;

V_f , a fração volumétrica de reforço;

E_f , o módulo de elasticidade de reforço.

Capítulo 4

Apresentação e discussão dos resultados

4.1 Compósitos

4.1.1 Ensaio mecânicos

4.1.1.1 Flexão em 3 pontos

Primeiramente, foi realizado um compósito de epóxi pura, a amostra padrão, servindo assim de comparação para observar a evolução das propriedades quando reforçada com grafeno.

Após a análise dos primeiros testes mecânicos, flexão em 3 pontos, foi observado uma incongruência nos valores obtidos, uma vez que não iam de encontro aos valores indicados pelo fabricante no *datasheet* [59]. Os valores de tensão obtidos eram muito superiores aos valores relatados na literatura e no próprio *datasheet*. A Tabela 4.1 mostra a média das tensões máximas obtidas experimentalmente comparadas com a tensão máxima indicada pelo fabricante.

Tabela 4.1 - Valores de tensão nos testes de flexão a 3 pontos a diferentes velocidades. [59]

Tensão [MPa]			
0,2 mm/min	2 mm/min	20 mm/min	<i>Datasheet</i>
112,10	126,35	144,71	114

Para despistar algum erro ocorrido durante o procedimento anterior, foram produzidas novas amostras de epóxi pura, nas quais, uma foi fabricada sem recorrer à aplicação de técnica do banho de ultrassons, ou seja, exatamente igual ao primeiro procedimento, e a outra foi realizada recorrendo ao uso do banho de ultrassons, ou seja, conforme a Figura 3.6, mas sem a adição de grafeno.

Procedeu-se à comparação dos resultados dos testes de flexão em 3 pontos, obtidos à velocidade de 2 mm/min, através do gráfico presente na Figura 4.1. Desta forma, é possível averiguar que o compósito produzido pelo procedimento de fabrico com ultrassom (linha azul) apresenta o melhor resultado. Este valor será utilizado como amostra padrão, pois apresenta um valor de tensão máxima (102,94 MPa) mais consonante, tendo em conta valores para outras resinas epóxis comerciais, e apresenta um módulo de elasticidade (2,95

GPa) superior, uma vez que a zona elástica apresenta uma inclinação mais acentuada do que o compósito com o procedimento de fabrico sem ultrassom. Consequentemente, todos os resultados dos compósitos reforçados serão comparados com os dados desta resina (0 wt. %).

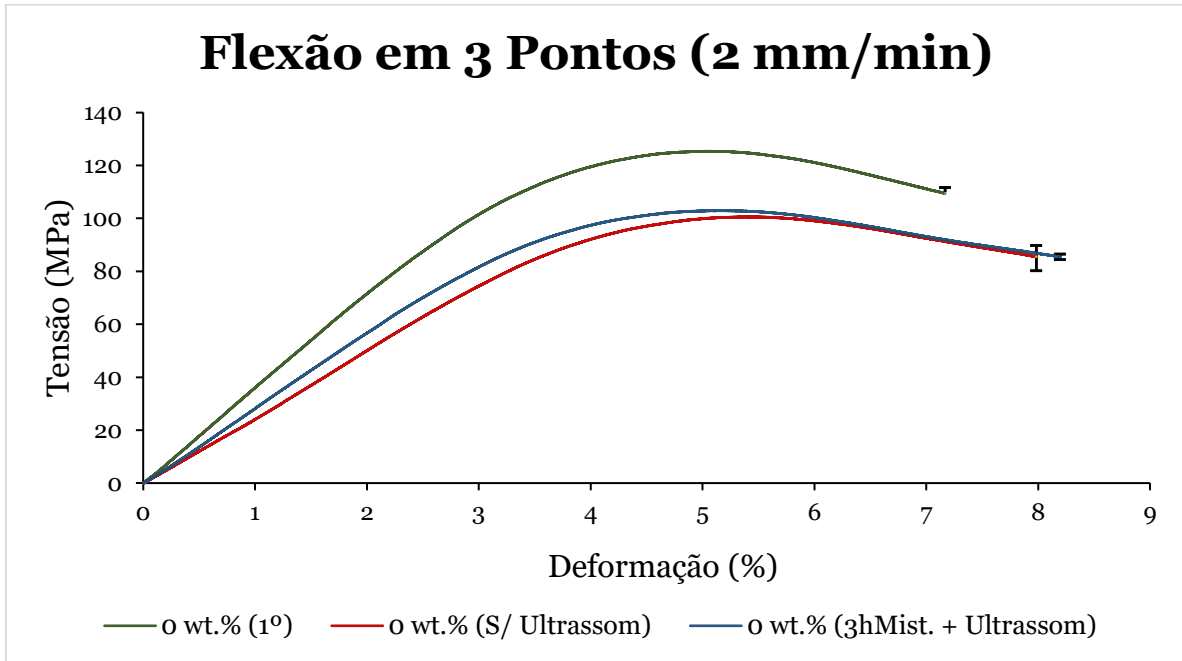


Figura 4.1 – Comportamento em tensão-deformação das amostras de epóxi pura.

A Figura 4.2 mostra a comparação da tensão em função da deformação durante um teste de flexão em 3 pontos a uma velocidade de 0,2 mm/min. Neste gráfico é possível observar que a deformação tem tendência para diminuir com o aumento da percentagem de reforço, enquanto a tensão máxima tem tendência para subir, exceto quando o compósito apresenta 1 wt. % GNP. Este fenómeno pode ser explicado pelo facto de haver saturação de GNP na amostra aumentando a probabilidade de haver formação de aglomerados, como se verifica na literatura [1], [3], e outros defeitos que prejudicam as propriedades mecânicas do compósito, como por exemplo imperfeições na interface [36]. Contudo, podemos considerar estes resultados fiáveis, pois apresentam uma margem de erro baixa, inferior a 5 %.

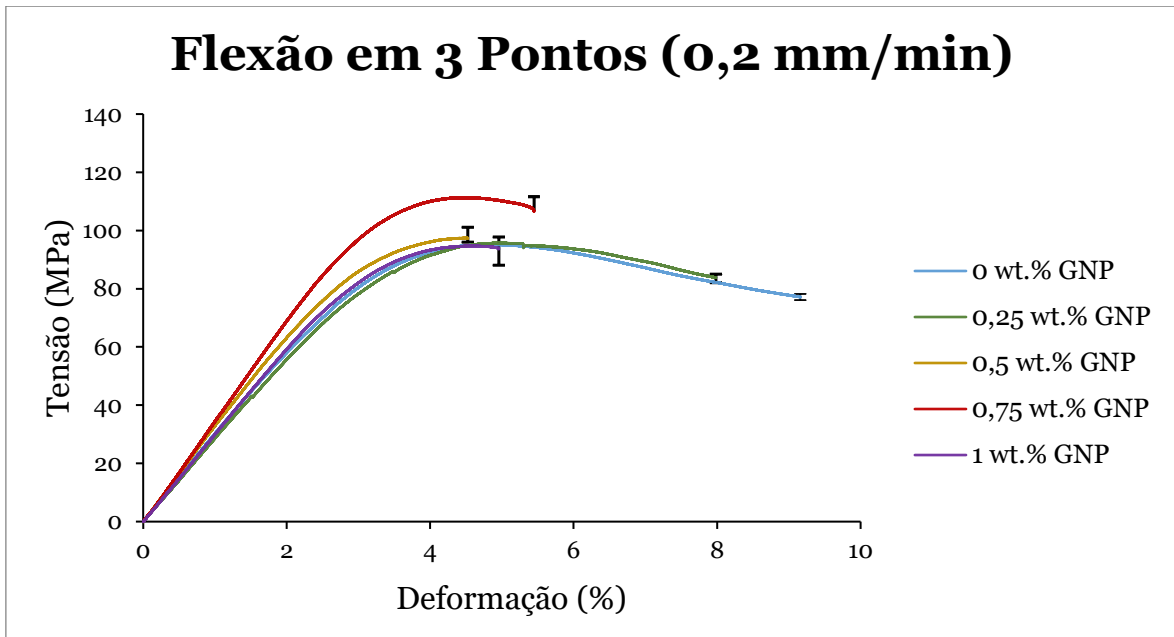


Figura 4.2 - Comportamento em tensão-deformação dos compósitos (0,2 mm/min).

A Figura 4.3 mostra a média da tensão máxima para cada compósito, assim como os respectivos limites superior e inferior para os ensaios realizados à velocidade de 0,2 mm/min.

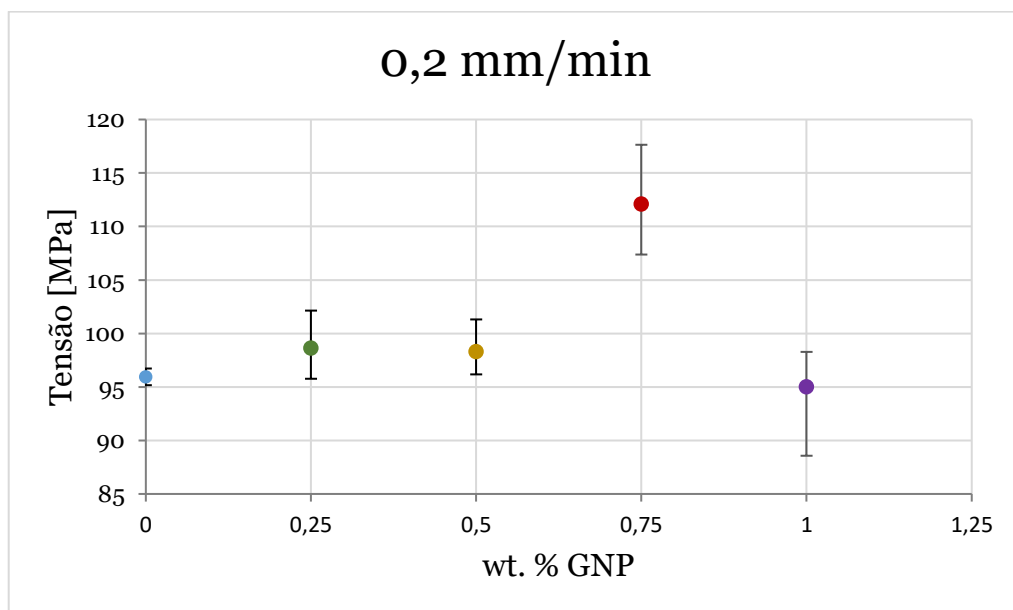


Figura 4.3 – Valores médios da tensão máxima e respectivos limites superior e inferior para cada compósito (0,2 mm/min).

A Tabela 4.2 apresenta a média da tensão máxima com os respectivos limites superior e inferior, completando a informação fornecida pelo gráfico da Figura 4.3.

Tabela 4.2 - Tensão máxima dos compósitos em ensaios de flexão em 3 pontos a 0,2 mm/min.

Tensão máxima [MPa]	Reforço de GNP (wt. %)				
	0	0,25	0,5	0,75	1
Limite superior	96,72	102,14	101,31	117,64	98,28
Média	95,95	98,64	98,30	112,11	95,01
Limite inferior	95,17	95,77	96,18	107,38	88,57

Analisando os dados da tabela e do gráfico, pode constatar-se que a amostra padrão apresenta uma média da tensão de 95,95 MPa, sendo o compósito reforçado com 0,75 wt. % o que apresenta a média da tensão máxima mais alta de 112,11 MPa, possuindo um limite superior de 117,64 MPa e inferior de 107,38 MPa. Por outro lado, o compósito reforçado com 1 wt. % apresenta a média da tensão máxima mais baixa de 95,01 MPa.

O processo descrito anteriormente foi repetido para outras velocidades de modo observar a influência deste parâmetro nas propriedades mecânicas, isto é, a resposta viscoelástica dos compósitos em função da taxa de sollicitação.

A Figura 4.4 mostra o comportamento da tensão em função da deformação durante um teste de flexão em 3 pontos à velocidade de 2 mm/min. Neste gráfico é possível observar que a deformação tem tendência para diminuir com o aumento da percentagem de reforço, enquanto a tensão máxima tem tendência para subir. Podemos considerar estes resultados fiáveis, pois apresentam uma margem de erro baixa, inferior a 5 %.

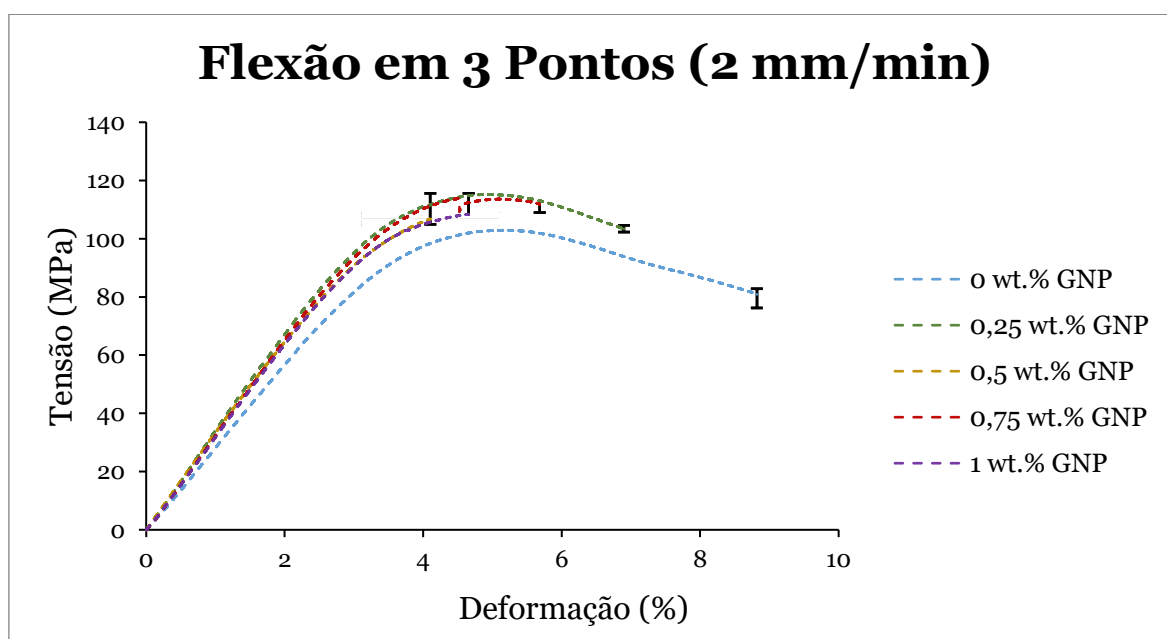


Figura 4.4 - Comportamento em tensão-deformação dos compósitos (2 mm/min).

A Figura 4.5 mostra a média da tensão máxima para cada amostra com os respectivos limites superior e inferior para os ensaios realizados à velocidade de 2 mm/min.

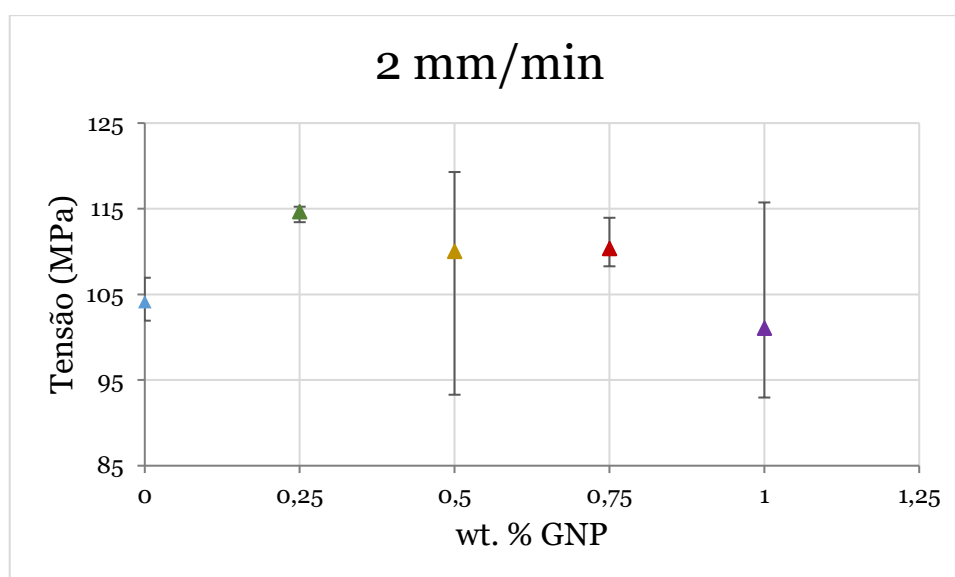


Figura 4.5 - Valores médios da tensão máxima e respectivos limites superior e inferior para cada compósito (2 mm/min).

A Tabela 4.3 apresenta em maior detalhe a média da tensão máxima com os respectivos limites superior e inferior, completando a informação fornecida pelo gráfico da Figura 4.5.

Tabela 4.3 - Tensão máxima dos compósitos em ensaios de flexão em 3 pontos a 2 mm/min.

Tensão máxima [MPa]	Reforço de GNP (wt. %)				
	0	0,25	0,5	0,75	1
Limite superior	106,94	115,24	119,29	113,94	115,73
Médio	104,15	114,64	110,02	110,35	101,05
Limite inferior	101,93	113,43	93,29	108,28	92,96

A amostra de epóxi pura apresenta uma média da tensão máxima de 104,15 MPa, sendo o compósito reforçado com 0,25 wt. % o que apresenta a média da tensão mais alta de 114,64 MPa. Contudo o limite superior da média da tensão máxima do compósito reforçado com 0,5 wt. % GNP é de 119,29 MPa. Por outro lado, o compósito reforçado com 1 wt. % apresenta a média de tensão mais baixa de 101,05 MPa.

Com o aumento da velocidade de ensaio (2 mm/min) é possível observar que de uma forma geral os compósitos apresentam uma resistência superior, o compósito reforçado com 0,25

wt. % GNP apresenta uma melhoria de 16,22 %. Uma vez que os compósitos suportam uma tensão maior, é plausível que a deformação seja menor, o compósito reforçado com 0,5 wt. % GNP apresenta a maior redução, passando de 5,57 % para 4,38 % (redução de 21,42 %), enquanto a amostra de epóxi pura apresenta a menor redução, passando de 9,11 % para 8,58 % (redução de 5,82 %).

Sendo este o ensaio com a velocidade intermédia (2 mm/min), procedeu-se ao cálculo do módulo de elasticidade através da expressão 3.4 da Secção 3.5.1. Desta forma obteve-se os seguintes resultados: 2,64 GPa para a amostra de epóxi pura, 3,35 GPa para o compósito com 0,25 wt. % GNP, 3,43 GPa para o compósito com 0,5 wt. % GNP, 3,35 GPa para o compósito com 0,75 wt. % GNP e 3,21 GPa para o compósito com 1 wt. % GNP.

A Figura 4.6 mostra o comportamento da tensão em função da deformação durante um teste de flexão em 3 pontos a uma velocidade de 20 mm/min. Neste gráfico é possível observar que a deformação tem tendência para diminuir com o aumento da percentagem de reforço, enquanto a tensão máxima tem tendência para subir, exceto para os compósitos de 0,25 e 1 wt. % GNP. A redução da tensão para o compósito 0,25 wt. % GNP poderá ser explicada pela baixa percentagem de grafeno, que acaba por se manifestar como um defeito e não como reforço, não sendo adequada para uma solicitação em velocidade mais elevada, não conseguindo suportar muita força. No caso do compósito reforçado com 1 wt. % GNP, pode ser explicado pelo facto de haver uma saturação do reforço levando a uma pior distribuição das nanopartículas, consequentemente maior número de defeitos [1], [3], [36]. Pode-se considerar estes resultados fiáveis, pois apresentam uma margem de erro baixa, inferior a 5 %, há exceção do compósito reforçado com 0,5 wt. % GNP, que apresenta uma margem de erro superior ao esperado, no entanto inferior a 10%.

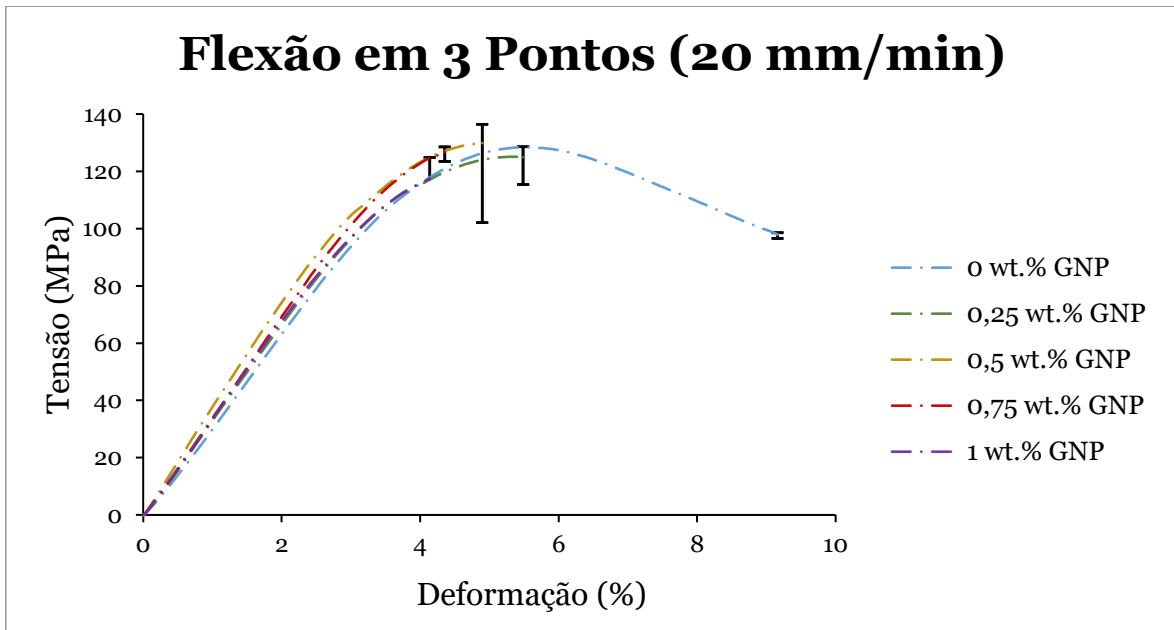


Figura 4.6 - Comportamento em tensão-deformação dos compósitos (20 mm/min).

A Figura 4.7 mostra a média da tensão máxima para cada compósito assim como os respectivos limites superior e inferior para os ensaios realizados à velocidade de 20 mm/min.

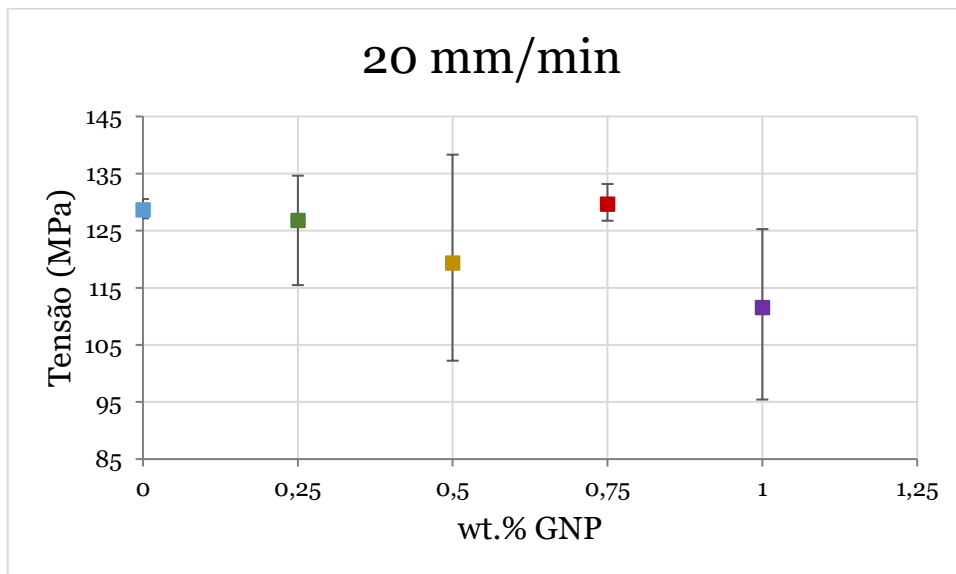


Figura 4.7 - Valores médios da tensão máxima e respectivos limites superior e inferior para cada compósito (20 mm/min).

A Tabela 4.4 apresenta em detalhe a média da tensão máxima com os respectivos limites superior e inferior, completando a informação fornecida pelo gráfico da Figura 4.7.

Tabela 4.4 - Tensão máxima dos compósitos em ensaios de flexão em 3 pontos a 20 mm/min.

Tensão máxima [MPa]	Reforço de GNP (wt. %)				
	0	0,25	0,5	0,75	1
Limite superior	130,54	134,63	138,32	133,18	125,28
Médio	128,67	126,83	119,33	129,67	111,57
Limite inferior	127,17	115,47	102,22	126,74	95,43

A amostra de epóxi pura apresenta uma tensão média de 128,67 MPa, sendo o compósito reforçado com 0,75 wt. % o que apresenta a média da tensão máxima mais alta de 129,67 MPa. Os restantes compósitos apresentam uma média da tensão máxima mais baixa que o compósito de epóxi pura. Contudo, o limite superior da tensão para o compósito reforçado com 0,5 wt. % é de 138,32 MPa.

Analisando os gráficos de tensão-deformação pode-se concluir que para uma taxa de solitação mais alta os compósitos apresentam uma resistência mecânica mais elevada. Este fenómeno pode ser originado pelo facto de as cadeias poliméricas das amostras não terem tempo de absorver a energia, deformando-se menos.

4.1.1.2 Ensaios de viscoelasticidade de fluência

A Figura 4.8 mostra o gráfico de deslocamento adimensional em função do tempo, isto é, a partir deste gráfico pode-se observar a percentagem de deformação do provete em função do tempo. No gráfico observa-se que ao longo do tempo os compósitos têm tendência para se deformarem, ou seja, durante as 3 horas com a mesma força o compósito irá sofrer um deslocamento.

Na Figura 4.8 observa-se que os compósitos com 0,25 e 1 wt. % GNP manifestam um deslocamento adimensional maior, ou seja, possuem uma deformação maior. O compósito de epóxi pura apresenta o maior resultado relativamente ao descolamento adimensional, exibindo uma deformação de 33,7 %. Os compósitos com 0,5 e 0,75 wt. % GNP apresentam a menor deformação, com 19,9% e 21,3%, respetivamente.

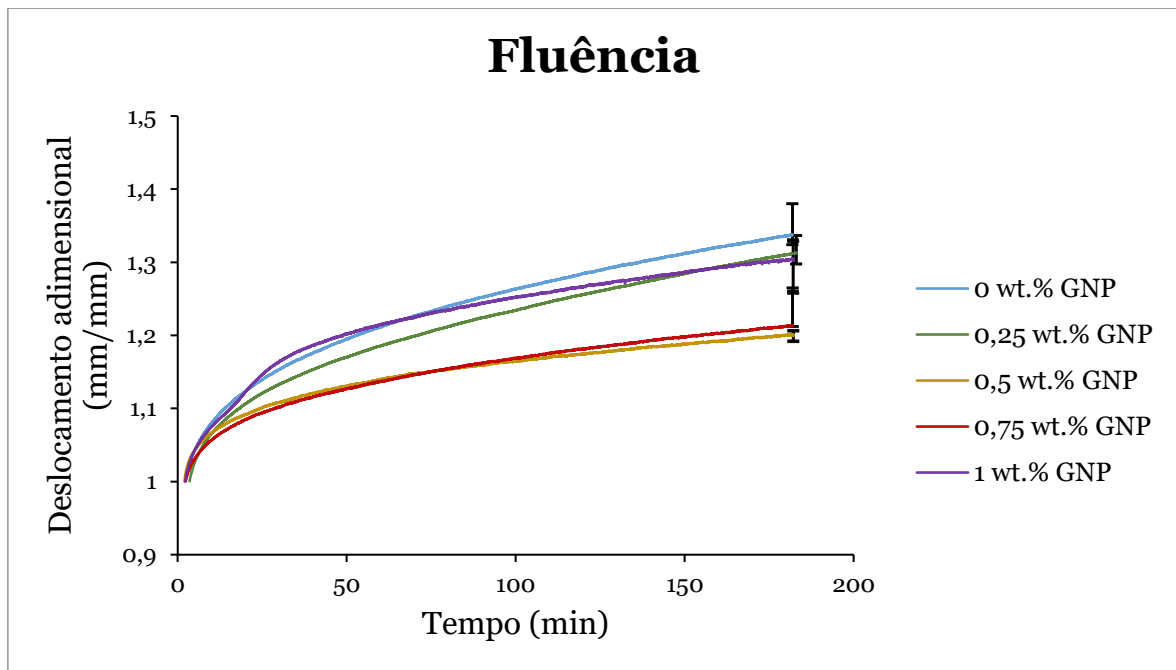


Figura 4.8 – Comparação do comportamento à fluência dos compósitos.

4.1.1.3 Ensaio de viscoelasticidade de relaxação de tensões

A Figura 4.9 mostra o gráfico de força adimensional em função do tempo, isto é, a partir deste gráfico pode-se calcular a percentagem de perda da resistência em função do tempo. Observa-se que ao longo do tempo a força exercida no compósito diminui, ou seja, durante as 3 horas é necessário diminuir a força aplicada para o compósito permanecer com o mesmo deslocamento.

Numa observação geral é possível constatar que os compósitos apresentam uma força adimensional mais próxima de 1 N/N, ou seja, demonstram melhores resultados. A amostra de epóxi pura apresenta uma força adimensional baixa, com uma perda de resistência de 30,13%. O compósito com 0,75 wt. % GNP apresenta a menor redução com 20,33%, seguido pelos compósitos com 0,5 wt. % GNP, 1 wt. % GNP e 0,25 wt. % GNP, com uma perda de resistência de 21,05 %, 22,46 % e 23,35%, respetivamente.

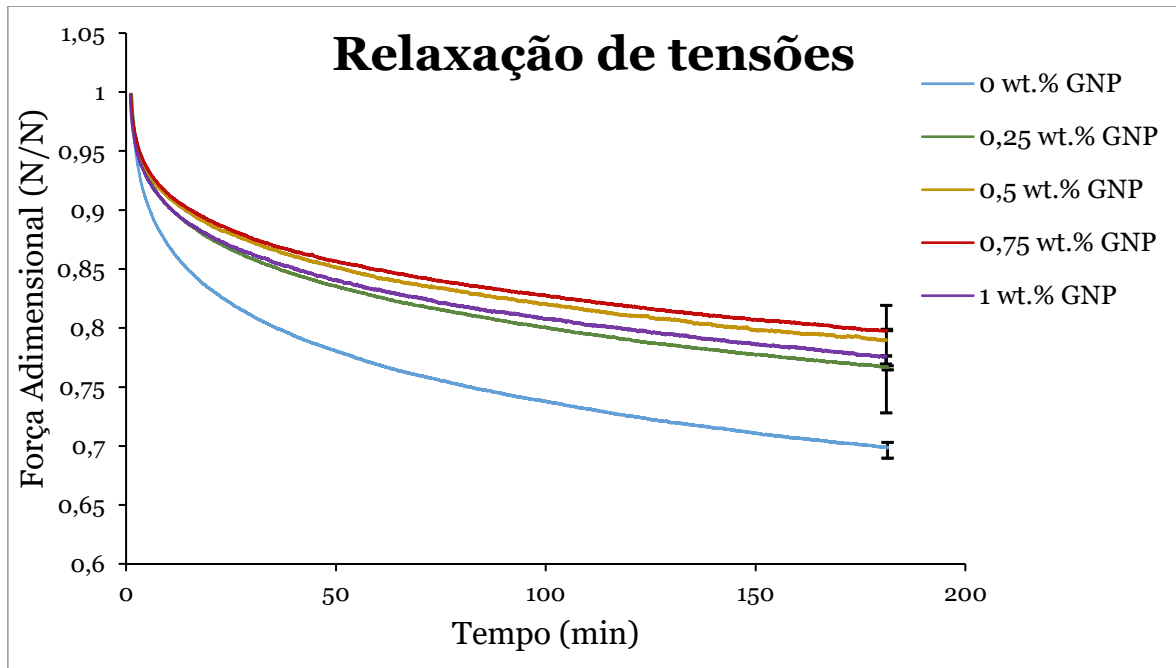


Figura 4.9 – Comparação de relaxação à tensões nos compósitos.

4.1.1.4 Ensaio de dureza

A Figura 4.10 mostra os valores de dureza, onde se observa um aumento de dureza com o aumento de reforço de GNP, à exceção do compósito com 0,25 wt. % GNP. Apesar da dureza do compósito com 1 wt. % GNP ser menor do que da amostra com 0,75 wt. % GNP, esta apresenta um valor superior ao compósito com 0,5 wt. % GNP.

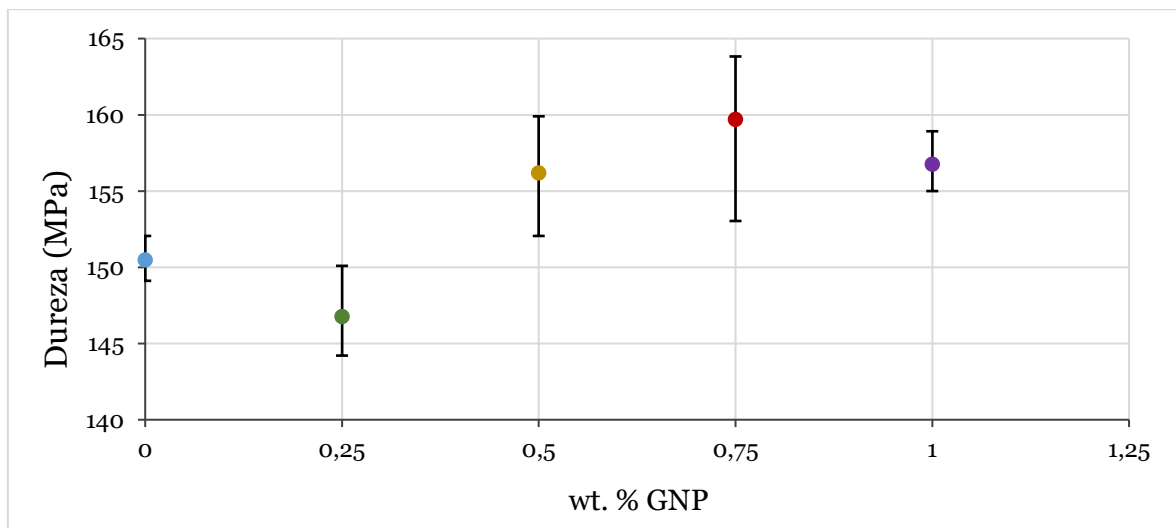


Figura 4.10 – Gráfico com os valores de dureza para cada compósito.

O melhor resultado, como é possível observar pelo gráfico, é o compósito com 0,75 wt. % GNP que apresenta uma dureza de 159,71 MPa. De seguida, o compósito com 1 wt.% GNP com uma dureza de 156,76 MPa, valores próximos aos do compósito com 0,5 wt.% GNP, que possui um valor de 156,18MPa. A epóxi pura e o compósito com 0,25 wt.% GNP apresentam os valores mais baixos de dureza, sendo eles respetivamente de 150,449 MPa e 146,76 MPa.

4.1.2 Ensaio eletromecânicos

4.1.2.1 Ensaio de resistividade

Inicialmente foi medida a resistividade elétrica (ρ_v) dos compósitos apresentados, tendo-se obtido valores elevados na ordem dos 10^{10} a 10^{12} $\Omega.cm$. Sendo a condutividade elétrica (σ_v) o inverso da resistividade, então a condutividade dos compósitos é baixa, numa gama típica de materiais isoladores conforme ilustra a Figura 4.12 [81].

Neste trabalho pretende-se analisar a possibilidade de monitorizar as deformações mecânicas, tirando partido do fenómeno da piezoresistividade, e para tal a condutividade das amostras deve estar na gama dos semicondutores (Figura 4.12). Em virtude dos resultados obtidos, foi essencial fazer novos compósitos com percentagens de GNP mais altas (5, 6 e 10 wt. %), com vista a atingir valores de resistividade mais baixos.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Resultados da resistividade elétrica (ρ_v) e da condutividade elétrica (σ_v) dos compósitos.

	Percentagem de reforço de GNP							
	0	0,25	0,5	0,75	1	5	6	10
ρ_v [$\Omega.cm$]	$8,0 \times 10^{11}$	$1,6 \times 10^{12}$	$2,5 \times 10^{12}$	$9,5 \times 10^{11}$	$7,5 \times 10^{11}$	$4,2 \times 10^{11}$	$2,2 \times 10^{11}$	$2,0 \times 10^{10}$
σ_v [$\frac{1}{\Omega.cm}$]	$1,2 \times 10^{-12}$	$6,2 \times 10^{-13}$	$4,0 \times 10^{-13}$	$1,1 \times 10^{-12}$	$1,3 \times 10^{-12}$	$2,4 \times 10^{-12}$	$4,6 \times 10^{-12}$	$5,0 \times 10^{-11}$

A Figura 4.11 apresenta o gráfico com a evolução da condutividade elétrica com as diferentes percentagens de GNP. Observa-se que a condutividade tende a aumentar com o aumento da quantidade de reforço de GNP.

Pela literatura [7], [81], e através da Figura 4.12, pode-se verificar se os compósitos são isoladores, semicondutores ou condutores.

Observando em conjunto a Tabela 4.5 e as Figuras 4.11 e 4.12, conclui-se que os compósitos são isoladores. Considerando a literatura referida [37], [38], [40] na subseção 2.2.2.4 estes valores são inesperados.

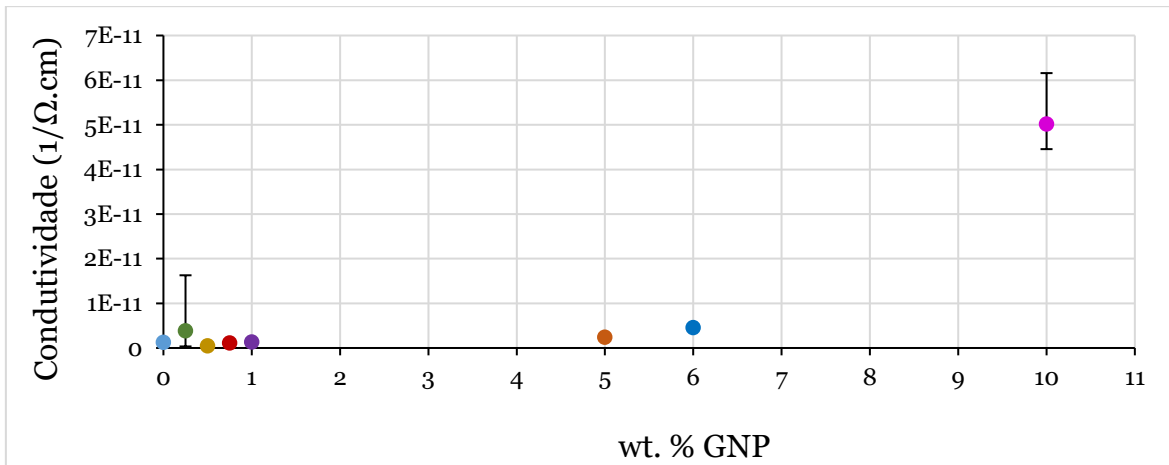


Figura 4.11 – Condutividade elétrica dos compósitos.

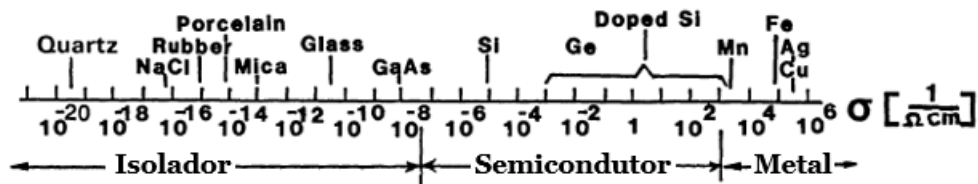


Figura 4.12 – Classificação do comportamento dos materiais em função da condutividade (isolador, semicondutor e condutor) [81].

Para uma melhor compreensão destes resultados procedeu-se à determinação da resistividade e condutividade do disco de GNP, de acordo com o procedimento descrito na seção 3.6.1.

A resistividade obtida para o GNP foi de $29,6 \pm 4,5$ [$\Omega \cdot \text{cm}$], o que significa que a sua condutividade é de $0,034 \pm 0,005$ [$1/\Omega \cdot \text{cm}$], ou seja, de acordo com a Figura 4.12 o GNP é semicondutor. Desta forma, pode-se assumir que as percentagens de GNP usadas são insuficientes para que se possa manifestar na condutividade do compósito, não atingindo assim o limite de percolação.

Uma vez que os provetes são isoladores, apresentam uma condutividade numa gama de valores muito baixa onde não é possível medir com precisão as suas variações da resistência, ou seja, não é possível realizar os ensaios de piezoresistividade.

4.1.3 Métodos analíticos do módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade da epóxi pura pode ser calculado a partir dos gráficos de flexão em 3 pontos com uma velocidade de 2 mm/min, como explicado na subseção 3.5.2. Assim, observou-se que o E_m apresenta um valor médio de 2,952 GPa. Por outro lado, o módulo de elasticidade do grafeno foi retirado da Tabela 2.5 [4], onde $E_f = 1000$ GPa.

Método Voigt

Aplicando o modelo do módulo de elasticidade explicado na subseção 3.7.1, mais propriamente, utilizando a equação 3.10, por exemplo no compósito reforçado com 0,5 wt. % de GNP, tem-se:

$$V_f = 0,005, \text{ logo } V_m = 0,995$$

$$E_c^{0,001} = 0,995 \times 2,952^{0,001} + 0,005 \times 1000^{0,001}$$

$$E_c^{-0,001} = 0,995 \times 2,952^{-0,001} + 0,005 \times 1000^{-0,001}$$

Pelo que o módulo de elasticidade teórico do compósito será dado por:

$$\frac{(0,995 \times 2,952^{0,001} + 0,005 \times 1000^{0,001})^{\frac{1}{0,001}} + (0,995 \times 2,952^{-0,001} + 0,005 \times 1000^{-0,001})^{\frac{1}{-0,001}}}{2}$$

Deste modo, teoricamente calculou-se que $E_{c_{teórico}} = 3,039$ GPa, enquanto experimentalmente obteve-se um módulo de elasticidade de $E_{c_{experimental}} = 3,430$ GPa.

$$\%erro = \frac{|E_{c_{experimental}} - E_{c_{teórico}}|}{E_{c_{teórico}}} \times 100 = \frac{|3,430 - 3,039|}{3,039} \times 100 = 12,866\%$$

Método Hashin

Aplicando o modelo do módulo de elasticidade explicado na subseção 3.7.2, mais propriamente, utilizando a equação 3.12, por exemplo no compósito reforçado com 0,5 wt. % de GNP, tem-se:

$$V_f = 0,005, \text{ logo } V_m = 0,995$$

Pelo que o módulo de elasticidade teórico do compósito será dado por:

$$\left[\frac{(2,952 + 1000) + (1000 - 2,952) \times 0,005}{(2,952 + 1000) - (1000 - 2,952) \times 0,0075} \right] \times 2,952$$

Deste modo, teoricamente calculou-se que $E_{c_{teórico}} = 2,989$ GPa, enquanto experimentalmente obteve-se um módulo de elasticidade de $E_{c_{experimental}} = 3,430$ GPa.

$$\%erro = \frac{|E_{c_{experimental}} - E_{c_{teórico}}|}{E_{c_{teórico}}} \times 100 = \frac{|3,430 - 2,989|}{2,989} \times 100 = 14,754\%$$

A tabela seguinte mostra os valores teóricos, do módulo de elasticidade dos compósitos, o erro relativo entre o módulo de elasticidade teórico e prático, e o melhoramento teórico em relação ao compósito de epóxi pura.

Tabela 4.6- Resultados do módulo de elasticidade com o Método Voigt e Hashin.

	Reforço de GNP (wt. %)				
	0	0,25	0,5	0,75	1
V_f	0	0,0025	0,005	0,0075	0,01
V_m	1	0,9975	0,995	0,9925	0,99
E_{experimental} [GPa]	2,952	3,348	3,430	3,351	3,206
Método Voigt					
E_{teórico} [GPa]	---	2,995	3,039	3,084	3,129
Erro [%]	---	11,772	12,870	8,676	2,459
Melhoramento [%]	---	1,467	2,955	4,466	5,998
Método Hashin					
E_{teórico} [GPa]	---	2,967	2,981	2,996	3,011
Erro [%]	---	12,850	15,056	11,849	6,467
Melhoramento [%]	---	0,498	0,999	1,502	2,008

Analisando os dados da Tabela 4.6, podemos ver que apesar de os compósitos reforçados apresentarem um módulo de elasticidade superior aos da amostra de epóxi pura, não apresentam uma evolução constante, como os valores teóricos. No entanto, os valores do módulo de elasticidade teórico são reduzidos que os valores do módulo de elasticidade experimental, apresentando um erro que varia entre 2,5 a 12,9% no caso do método de Voigt, contudo o método Hashin obtém-se um erro ligeiramente mais elevado, que varia entre 6,5 a 15,1%.

4.1.4 Resumo das propriedades dos compósitos reforçados

A tabela seguinte exhibe todos os resultados obtidos nos ensaios mecânicos, onde estão expostas as percentagens de melhoramento das propriedades mecânicas dos compósitos reforçados em relação à amostra padrão (epóxi pura). A melhoria da tensão mecânica foi calculada a partir dos ensaios de flexão em 3 pontos (Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4). Os valores de deformação e a perda da resistência foram obtidos a partir da análise dos gráficos de

fluência e relaxação de tensões (Figuras 4.8 e 4.9), respectivamente. O cálculo da melhoria da dureza teve por base a Figura 4.10.

Tabela 4.7 - Tabela resumo das propriedades mecânicas dos compósitos reforçados

Propriedades		Reforço de GNP (wt. %)			
		0,25	0,5	0,75	1
Melhoria da tensão [%]	0,2 mm/min	2,81	2,45	16,85	-0,97
	2 mm/min	10,08	5,64	5,96	-2,98
	20 mm/min	-1,43	-7,26	0,77	-13,30
Deformação [%]		31,25	19,93	21,33	30,20
Perda da resistência [%]		23,35	21,05	20,33	22,46
Melhoria [%]	Dureza	-2,48	3,78	6,13	4,17
	Módulo de elasticidade	13,41	16,19	13,52	8,60

Analisando a Tabela 4.7 podemos ver os resultados de todos os ensaios mecânicos e tendo em conta as explicações dos gráficos anteriores podemos concluir que o compósito reforçado com 0,75 wt. % é o que apresenta melhores resultados a nível mecânico. Apesar de não ser sempre o melhor em todas as propriedades mecânicas é o que apresenta mais coerência.

Por outro lado, é possível constatar que de uma forma global o compósito reforçado com 1 wt. % é o pior compósito, apesar de não exibir os piores resultados a nível da perda resistência e da dureza.

4.2 Laminados

4.2.1 Ensaios mecânicos

4.2.1.1 Flexão em 3 pontos

A Figura 4.13 mostra o gráfico da tensão em função da deformação durante um teste de flexão em 3 pontos à velocidade de 2 mm/min. Neste gráfico é possível observar que o compósito laminado reforçado com 0,75 wt. % GNP apresenta uma deformação menor, enquanto a tensão entre os compósitos laminados parece não alterar muito. Contudo podemos considerar estes resultados fiáveis, pois apresentam uma margem de erro baixa, inferior a 5 %.

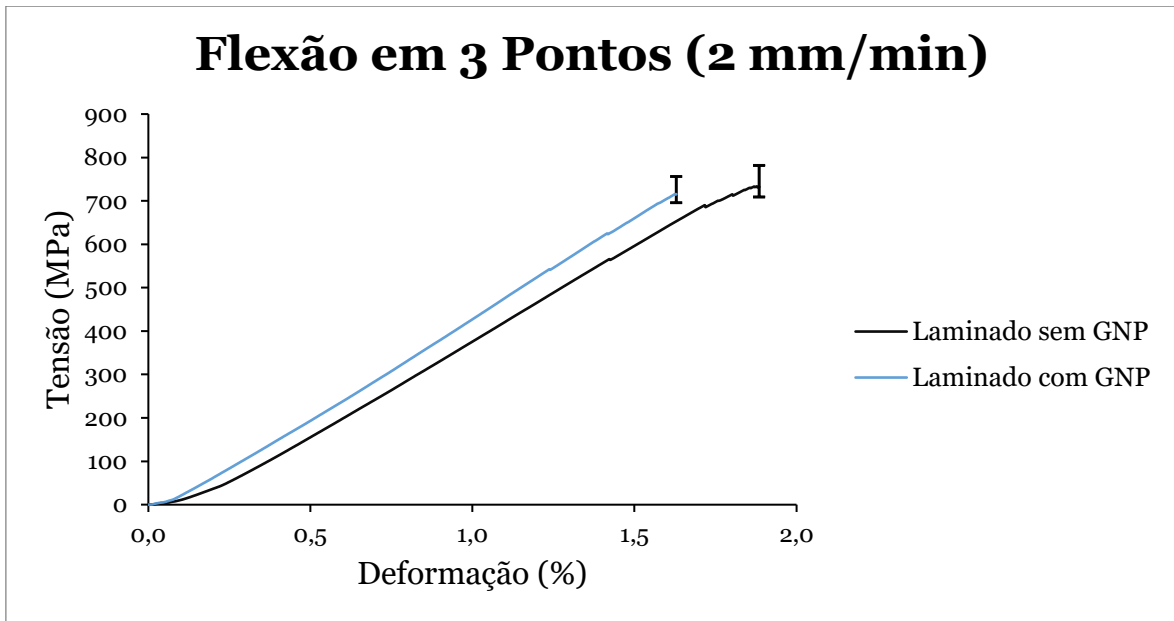


Figura 4.13 – Comparação em tensão-deformação dos compósitos laminados a 2 mm/min.

A partir da Figura 4.13 pode-se dizer com segurança que os compósitos não apresentam muita deformação, uma vez que não possuem um vasto regime plástico.

A Figura 4.14 mostra a média da tensão máxima para cada compósito laminado assim como os respectivos limites superior e inferior para os ensaios realizados à velocidade de 2 mm/min.

Com a adição de reforço aumenta a resistência e a deformação e aparentemente passa a existir um regime plástico antes da falha catastrófica.

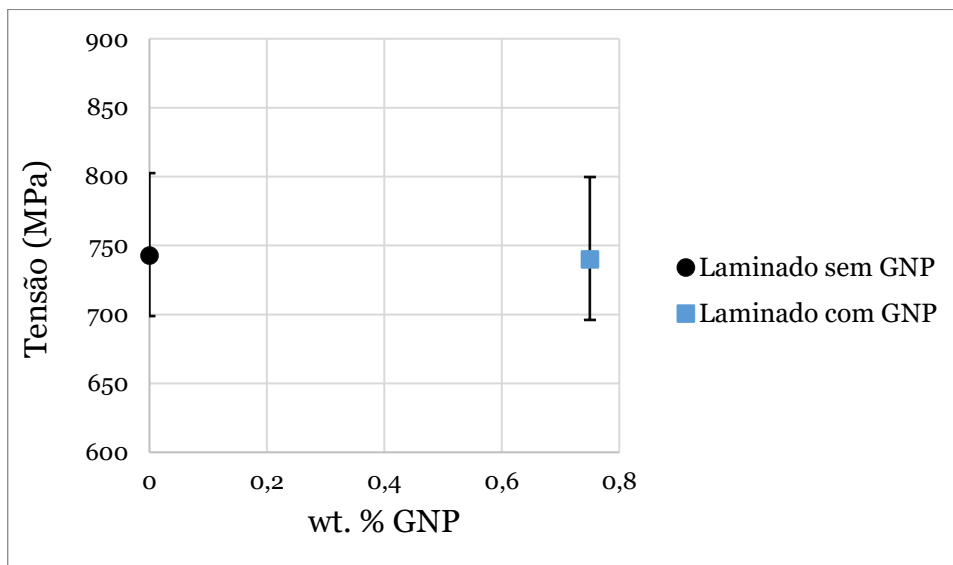


Figura 4.14 – Valor médio da tensões máximas e respectivos limites superior e inferior para cada laminado (2 mm/min).

Analisando a Figura 4.14, observa-se que o compósito laminado sem reforço apresenta uma média de tensão máxima de 742,67 MPa, enquanto o compósito laminado reforçado possui uma média de tensão máxima de 739,85 MPa, ou seja, apresenta uma redução de 0,38%. No entanto o laminado reforçado chegou a atingir o limite superior de tensão de 799,71 MPa, enquanto o laminado sem reforço atingiu o limite superior de tensão de 781,76 MPa. A tensão dos laminados encontra-se desta forma na mesma ordem de grandeza, não havendo uma variação significativa de resultados. Contudo, os compósitos laminados possuem melhores resultados que os compósitos reforçados (sem fibras).

4.2.1.2 Ensaio de viscoelasticidade de fluência

A Figura 4.15 mostra o gráfico de deslocamento adimensional em função do tempo. A partir deste gráfico podemos determinar a percentagem de deformação do provete ao longo do tempo. No gráfico observa-se que ao longo do tempo os compósitos têm tendência para se deformarem (entram em fluência), ou seja, durante as 3 horas sujeito à mesma força o compósito irá sofrer um deslocamento, não muito grande, uma vez que os laminados quase que não apresentam deformação plástica. O laminado sem GNP apresentou um deslocamento máximo de 0,78 mm e o laminado com GNP apresentou um deslocamento máximo de 0,85 mm.

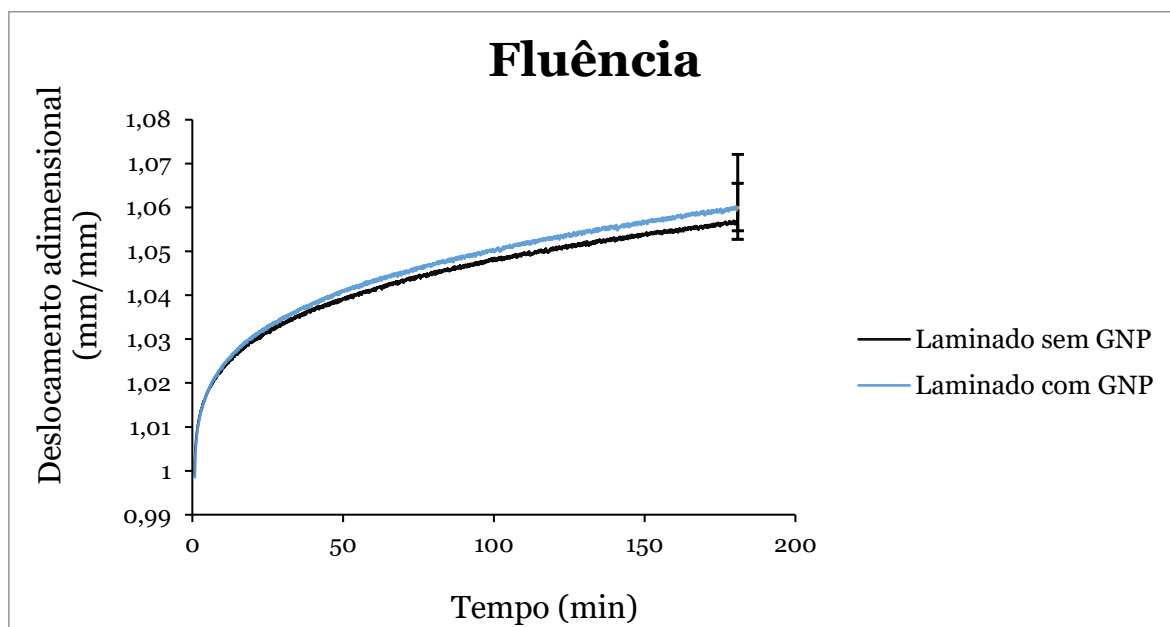


Figura 4.15 – Comparação do comportamento à fluência para os compósitos laminados.

Observando o gráfico da Figura 4.15 pode ver-se que o laminado com grafeno apresenta um deslocamento adimensional ligeiramente maior. Assim o laminado reforçado apresenta uma deformação de 0,060% enquanto o laminado sem grafeno apresenta uma deformação

de 0,057%, ou seja, não existe grande alteração estando ambos na mesma ordem de grandeza.

4.2.1.3 Ensaio de viscoelasticidade de relaxação de tensões

A Figura 4.16 mostra um gráfico força adimensional em função do tempo, a partir do qual se pode determinar a percentagem de perda da resistência ao longo do tempo. No gráfico observa-se que ao longo do tempo a força exercida no compósito irá diminuir, ou seja, durante as 3 horas é necessário diminuir a força aplicada ao compósito para este permanecer com a mesma deformação.

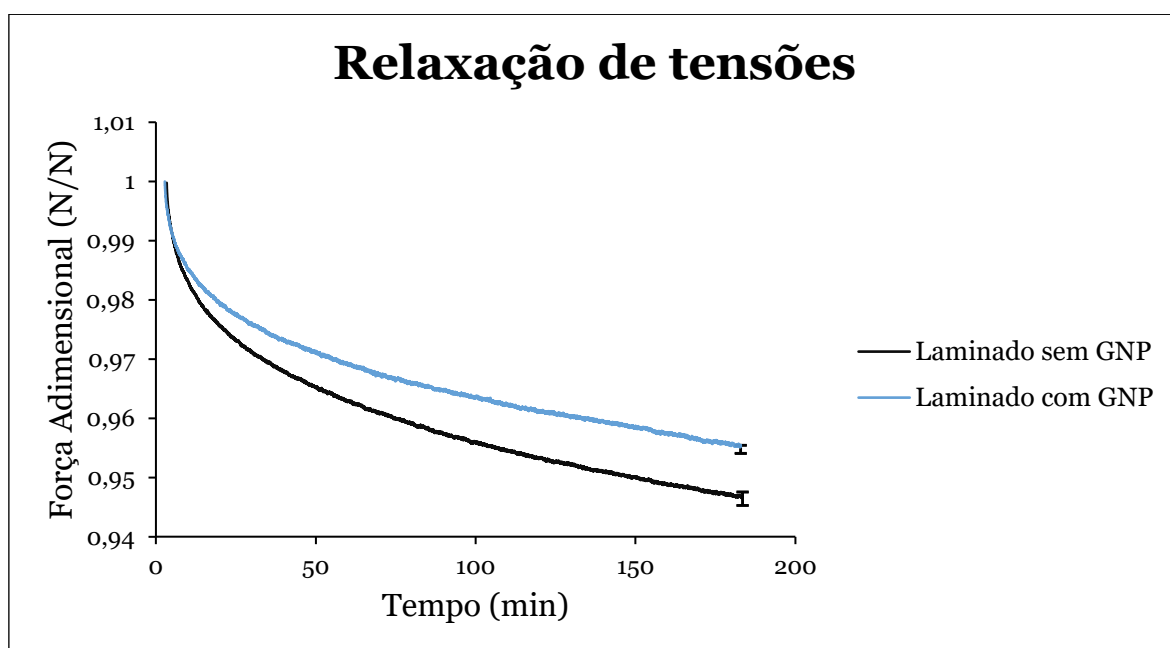


Figura 4.16 – Comparação do comportamento à relaxação de tensões para os compósitos laminados.

Observando o gráfico da Figura 4.16 pode ver-se que o laminado reforçado com 0,75 wt. % GNP apresenta uma força adimensional menor, ou seja, menor perda da resistência.

O laminado sem reforço apresenta uma perda de resistência de 0,054%, enquanto o laminado reforçado apresenta uma perda de resistência de 0,045%, ou seja, não existe grande alteração estando ambos na mesma ordem de grandeza.

4.2.2 Ensaio eletromecânicos

4.2.2.1 Ensaio de resistividade elétrica

Os ensaios de resistividade elétrica dos laminados resultaram em valores muito diferentes dos resultados dos compósitos de GNP. Uma vez que os laminados contêm fibras de

carbono, com condutividade elétrica relativamente elevada, era esperado que os resultados fossem mais apropriados para ensaios piezoresistivos.

A Tabela 4.8 mostra os resultados da resistividade e da condutividade dos laminados.

Tabela 4.8 - Resultados da resistividade e da condutividade elétrica dos laminados.

	Reforço de GNP no laminado	
	0 wt. %	0,75 wt. %
Resistividade [$\Omega \cdot \text{cm}$]	26,35 \pm 4,00	12,06 \pm 0,28
Condutividade [1/ $\Omega \cdot \text{cm}$]	3,795 $\times 10^{-2} \pm 0,006$	8,293 $\times 10^{-2} \pm 0,002$

Analisando os valores da Tabela 4.8, e com base na informação da Figura 4.12 podemos concluir que os laminados são semicondutores. Como a resina é isoladora, estes resultados mostram que as fibras estão bem impregnadas na matriz polimérica.

Assim sendo, e perante a gama de valores apresentados, foi possível a realizar os testes de piezoresistividade.

4.2.2.2 Ensaios de piezoresistividade

Os ensaios de piezoresistividade foram realizados com quatro velocidades diferentes, 1, 5, 10 e 20 N/seg. Verificou-se que a maior diferença entre eles era o ruído elétrico apresentado na variação relativa da resistência ($\Delta R/R_0$) na mudança de ciclo, principalmente nos ensaios de menor velocidade. No entanto, de uma forma geral as tendências observadas são idênticas para todos eles.

Por essa razão, apresentam-se de seguida apenas os gráficos de piezoresistividade obtidos nos ensaios realizados à velocidade de 10 N/seg, pois são representativos do comportamento geral das amostras.

A Figura 4.17 mostra a relação entre a força e a variação relativa da resistência relacionadas com o tempo, para a mostra de laminados sem grafeno. É possível observar que à medida que a força aumenta a variação relativa da resistência vai diminuindo, ou seja, estamos perante uma variação negativa. Tipicamente, neste tipo de ensaios com a configuração A de elétrodos para compósitos reforçados com nanoreforços condutores, quando o provete começa a fletir os elétrodos afastam-se, fazendo aumentar a resistência [82].

Neste caso, trata-se de um compósito laminado com um tecido de carbono de condutividade relativamente mais elevada, o que altera os mecanismos de condução. Durante a flexão, as

camadas do tecido de carbono aproximam-se devido à compressão no centro da amostra, o que possivelmente está na origem da diminuição da resistência.

Neste gráfico também é possível constatar que na variação relativa da resistência existe ruído e interferência, aquando da inversão de cada ciclo, e é possível verificar que $\Delta R/R_0$ apresenta uma amplitude máxima de $\approx 0,030$.

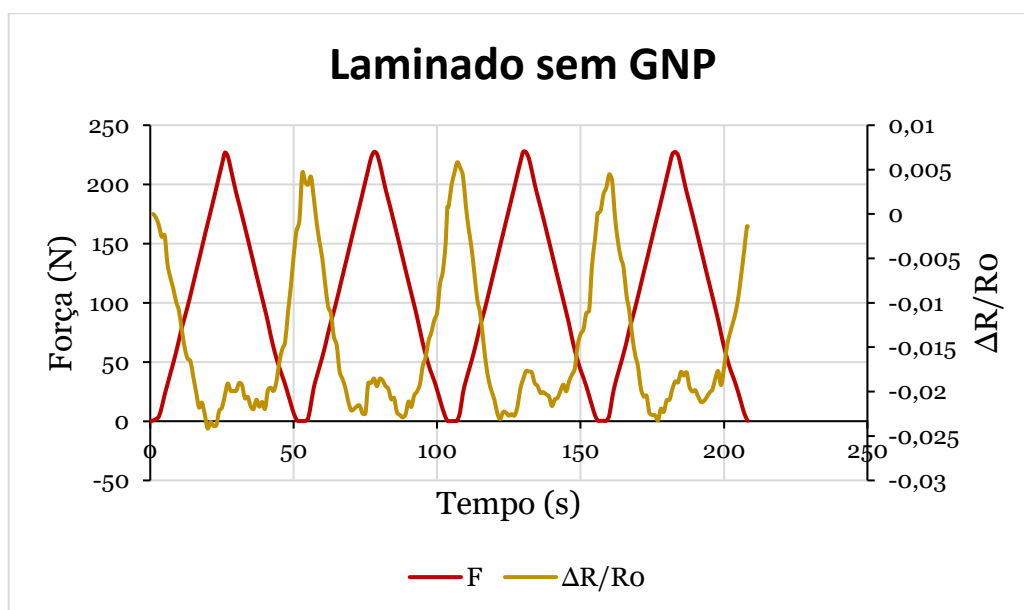


Figura 4.17 - Gráfico de força-tempo e variação relativa da resistência-tempo, em laminados sem GNP.

A Figura 4.18 mostra a relação entre a força e a variação relativa da resistência relacionadas com o tempo para o laminado com grafeno (0,75 wt. % GNP). Observa-se que à medida que a força aumenta a variação relativa da resistência elétrica aumenta, ou seja, estamos perante uma variação positiva, mais comumente observada na literatura [83], [84].

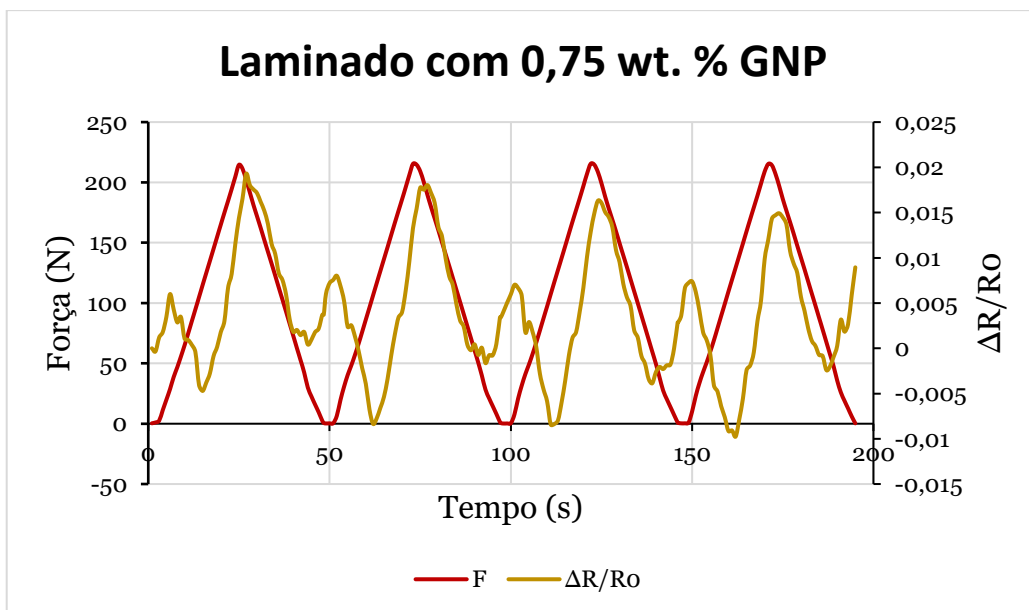


Figura 4.18 - Gráfico de força-tempo e variação relativa da resistência-tempo, em laminados com GNP.

Neste gráfico é possível constatar que quando a força diminui existe uma tendência de descida da variação relativa da resistência, que é interrompida ao meio da descida por um aumento de $\Delta R/R_0$. Este fenómeno pode estar relacionado com o facto de este laminado possuir GNP como reforço da matriz. Verifica-se que $\Delta R/R_0$ apresenta uma amplitude máxima de $\approx 0,044$.

Em suma, foi possível realizar os ensaios piezoresistivos em flexão em 3 pontos nos compósitos laminados, no entanto, como foi possível observar, a variação relativa da resistência é muito baixa, e desta forma o ruído da medição sobrepõe-se para os valores mais baixos. Este fenómeno foi registado para diferentes velocidades, embora mais acentuado nas velocidades mais baixas.

É necessário realçar o facto de estes gráficos não serem os mais usuais, na literatura [83], [84] é recorrente ler-se que em ensaios piezoresistivo em flexão em 3 pontos, quando a força (ou deformação) aumenta a relação $\Delta R/R_0$ aumenta, e quando a força (ou deformação) ou diminui $\Delta R/R_0$ também diminui. No entanto, o comportamento também já foi reportado na literatura para sistemas compósitos semelhantes ao estudo de Wang et al. [85].

É de notar que será preciso um estudo mais aprofundado de modo a compreender todos os fenómenos observados.

Capítulo 5

Conclusões

5.1 Considerações finais

Os compósitos reforçados apresentam maior resistência relativamente às propriedades mecânicas da resina não reforçada usada como padrão. O compósito reforçado com 0,75 wt. % GNP destaca-se dos restantes pois apresenta maior coerência nos resultados, mostrando de um modo geral os melhores resultados. Apresenta um módulo de elasticidade de 3,35 GPa e uma dureza de 159,71 MPa e uma resistência mecânica de 112 MPa para uma velocidade de ensaio de 0,2mm/min, isto é um aumento de 17% em relação à epóxi não reforçada.

O compósito com 1 wt. % GNP tem as piores propriedades mecânicas, eventualmente por conter reforço em excesso, aumentando a probabilidade de formação de aglomerados e conseqüentemente um aumento do número de defeitos.

A nível das propriedades elétricas, os compósitos apresentam uma resistividade elétrica elevada na ordem dos 10^{10} a 10^{12} Ω .cm. Deste modo, a condutividade elétrica é baixa, os compósitos são isoladores. Assim, não foi possível realizar os testes eletromecânicos piezoresistivos.

Os compósitos laminados com tecido de fibra de carbono apresentam melhores resultados comparativamente aos compósitos, tanto nas propriedades mecânicas como nas propriedades elétricas. Estes laminados apresentando valores de resistência elétrica na ordem dos 10^2 Ω .cm, sendo assim possível a realização de ensaios piezoresistivos. No entanto, a nível das propriedades mecânicas, os compósitos laminados com e sem reforço não mostram grandes diferenças, apresentando valores na mesma ordem de grandeza, tendo o laminado sem reforço uma média de tensão máxima de 742,67 MPa, enquanto o laminado com reforço tem uma média de tensão máxima 739,85 MPa.

A maior diferença entre os laminados é no comportamento eletromecânico, pois os compósitos laminados reforçados com GNP apresentam uma variação relativa da resistência elétrica positiva, enquanto os compósitos laminados sem reforço apresentam uma variação relativa da resistência elétrica negativa. Em ambos os casos a amplitude máxima de $\Delta R/R_0$ foi pequena na ordem de 0,01 e 0,02, respetivamente.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Após a revisão bibliográfica, da realização deste trabalho e tendo em conta a análise dos resultados obtidos, diversos trabalhos podem surgir gerando novas linhas de investigação, nomeadamente:

- Melhorar o processo de dispersão das partículas de reforço na matriz polimérica, estudando detalhadamente os eventuais defeitos por microscopia, de forma a aperfeiçoar as ligações na interface do compósito.
- Reforçar a resina epóxi com outro tipo de partículas, como por exemplo usar nanotubos de carbono (CNT).
- Um estudo mais aprofundado dos laminados híbridos, realizando uma caracterização mecânica e eletromecânica do laminado híbrido com várias percentagens de diferentes partículas.
- Estudar de forma aprofundada os fenómenos ocorridos nos ensaios de piezoresistividade dos compósitos laminados.
- Otimizar os contactos dos eléctrodos de modo a diminuir ou eliminar o ruído eléctricos nas medições.
- A construção de um modelo numérico do trabalho experimental realizado.

Referências

- [1] A. M. F. M. Ventura, “Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas,” *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, vol. 21, pp. 10–18, 2009.
- [2] M. N. Sakib and A. A. Iqbal, “Epoxy Based Nanocomposite Material for Automotive Application- A Short Review,” *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, vol. 18, no. 3, pp. 9127–9140, Sep. 2021, doi: 10.15282/ijame.18.3.2021.24.0701.
- [3] I. L. A. da Silva, “Propriedades e estruturas de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas de juta,” Doutorado em Engenharia e Ciências de Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2014.
- [4] S. Liu, V. S. Chevali, Z. Xu, D. Hui, and H. Wang, “A review of extending performance of epoxy resins using carbon nanomaterials,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 136. Elsevier Ltd, pp. 197–214, Mar. 01, 2018. doi: 10.1016/j.compositesb.2017.08.020.
- [5] S. Modi and A. Vadhavkar, “Technology Roadmap: Materials and Manufacturing.”
- [6] J. C. H. Gutiérrez, J. C. Campos Rubio, P. E. de Faria, and J. P. Davim, “Usinabilidade de Materiais Compósitos Poliméricos para Aplicações Automotivas,” *Polímeros*, vol. 24, no. 6, pp. 711–719, Nov. 2014, doi: 10.1590/0104-1428.1582.
- [7] D. R. Askeland, P. P. Fulay, and W. J. Wright, *The Science and Engineering of Materials*, Cengage Learning. Stamford: Christopher M.Shortt, 2010.
- [8] M. F. Ashby, “Materials Selection in Mechanical Design,” 2005. [Online]. Available: <http://books.elsevier.com>
- [9] J. C. dos Santos, “Compósitos laminados têxteis de vidro e carbono em matriz epóxi reforçada com micro e nano sílica,” Dissertação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, 2013.
- [10] R. R. M. B. Carvalho, “Degradação mecânica em compósitos de vidro/epóxico sujeitos a soluções cimentícias,” Dissertação em Engenharia Mecânica, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2015.
- [11] Donald. R. Askeland, P. P. Fulay, and W. J. Wright, “The Science & Engineering of Materials,” 2010.
- [12] D. Wentzel and I. Sevostianov, “Electrical conductivity of unidirectional carbon fiber composites with epoxy-graphene matrix,” *Int J Eng Sci*, vol. 130, pp. 129–135, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.ijengsci.2018.05.012.
- [13] S. S. Gomes, “Processos de materiais compósitos de matriz polimérica para aplicações em aeronaves,” Faculdade de Tecnologia de São Paulo, São Paulo, 2020.
- [14] L. C. R. Coelho, “Estudo de matrizes poliméricas em materiais compósitos avançados,” Universidade de Taubaté, Taubaté, 2017.

- [15] I. F. Ghazi and R. I. Jaddan, "Thermal Conductivity Characterization of Epoxy Based Composites Reinforced with Date Palm Waste Particles," in *Journal of Physics: Conference Series*, Aug. 2021, vol. 1973, no. 1. doi: 10.1088/1742-6596/1973/1/012144.
- [16] S. Chandrakar, A. Agrawal, P. Prakash, I. A. Khan, and A. Sharma, "Physical and mechanical properties of epoxy reinforced with pistachio shell particulates," in *AIP Conference Proceedings*, May 2021, vol. 2341. doi: 10.1063/5.0049949.
- [17] A. Barbosa, J. Abenojar, J. Carlos, and D. Real, "Utilization of microparticles of cork as reinforcing material for fragile structural adhesives," 2013. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/259791157>
- [18] R. Paul, K. Gouda, and S. Bhowmik, "The effect of filler treatment on the frictional performance of coir dust reinforced polymeric composite," in *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 46, pp. 9079–9083. doi: 10.1016/j.matpr.2021.05.391.
- [19] F. Ali, M. Waseem, R. Khurshid, and A. Afzal, "TiO₂ reinforced high-performance epoxy-co-polyamide composite coatings," *Prog Org Coat*, vol. 146, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105726.
- [20] C. B. Ng, L. S. Schadler, and R. W. Siegel, "Synthesis and mechanical properties of TiO₂-Epoxy nanocomposites," 1999.
- [21] J. Cho, M. S. Joshi, and C. T. Sun, "Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles," *Compos Sci Technol*, vol. 66, no. 13, pp. 1941–1952, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.compscitech.2005.12.028.
- [22] H. Y. Liu, G. T. Wang, Y. W. Mai, and Y. Zeng, "On fracture toughness of nano-particle modified epoxy," in *Composites Part B: Engineering*, Dec. 2011, vol. 42, no. 8, pp. 2170–2175. doi: 10.1016/j.compositesb.2011.05.014.
- [23] L. Mardare and L. Benea, "Effects of TiO₂ nanoparticles on the corrosion protection ability of polymeric primer coating system," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 4, pp. 1–16, Feb. 2021, doi: 10.3390/polym13040614.
- [24] W. Ahmed, S. Siraj, and A. H. Al-Marzouqi, "Comprehensive characterization of polymeric composites reinforced with silica microparticles using leftover materials of fused filament fabrication 3D printing," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 15, Aug. 2021, doi: 10.3390/polym13152423.
- [25] J. Chen, J. Liu, Z. Peng, Y. Yao, and S. Chen, "The microscopic mechanism of size effect in silica-particle reinforced silicone rubber composites," *Eng Fract Mech*, vol. 255, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.engfracmech.2021.107945.
- [26] P. Rosso, L. Ye, K. Friedrich, and S. Sprenger, "A toughened epoxy resin by silica nanoparticle reinforcement," *J Appl Polym Sci*, vol. 100, no. 3, pp. 1849–1855, May 2006, doi: 10.1002/app.22805.

- [27] S. Meer, A. Kausar, and T. Iqbal, "Attributes of Polymer and Silica Nanoparticle Composites: A Review," *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, vol. 55, no. 8. Taylor and Francis Inc., pp. 826–861, May 23, 2016. doi: 10.1080/03602559.2015.1103267.
- [28] J. Cayer-Barrioz, L. Ferry, D. Frihi, K. Cavalier, R. Séguéla, and G. Vigier, "Microstructure and mechanical behavior of polyamide 66-precipitated calcium carbonate composites: Influence of the particle surface treatment," *J Appl Polym Sci*, vol. 100, no. 2, pp. 989–999, Apr. 2006, doi: 10.1002/app.22826.
- [29] Z. Cao, M. Daly, L. Clémence, I. Major, C. L. Higginbotham and D. M. Devine, "Chemical surface modification of calcium carbonate particles with stearic acid using different treating methods," *Appl Surf Sci*, vol. 378, pp. 320–329, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.03.205.
- [30] F. Jeyranpour, G. Alahyarizadeh, and A. Minucmehr, "The thermo-mechanical properties estimation of fullerene-reinforced resin epoxy composites by molecular dynamics simulation - A comparative study," *Polymer (Guildf)*, vol. 88, pp. 9–18, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2016.02.018.
- [31] S. Liu, H. Yan, Z. Fang, and H. Wang, "Effect of graphene nanosheets on morphology, thermal stability and flame retardancy of epoxy resin," *Compos Sci Technol*, vol. 90, pp. 40–47, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.compscitech.2013.10.012.
- [32] M. Peng, X. Tang, and Y. Zhou, "Fast phase transfer of graphene oxide from water to triglycidyl para-aminophenol for epoxy composites with superior nanosheet dispersion," *Polymer (Guildf)*, vol. 93, pp. 1–8, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2016.03.016.
- [33] D. Wentzel, S. Miller, and I. Sevostianov, "Dependence of the electrical conductivity of graphene reinforced epoxy resin on the stress level," *Int J Eng Sci*, vol. 120, pp. 63–70, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.ijengsci.2017.06.013.
- [34] A. Govorov, D. Wentzel, S. Miller, A. Kanaan, and I. Sevostianov, "Electrical conductivity of epoxy-graphene and epoxy-carbon nanofibers composites subjected to compressive loading," *Int J Eng Sci*, vol. 123, pp. 174–180, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.ijengsci.2017.11.014.
- [35] O. Eksik, A. Maiorana, S. Spinella, A. Krishnamurthy, S. Weiss, R. A. Gross and N. Koratkar, "Nanocomposites of a Cashew Nut Shell Derived Epoxy Resin and Graphene Platelets: From Flexible to Tough," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 4, no. 3, pp. 1715–1721, Mar. 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01684.
- [36] A. Plyushch, J. Macutkevic, P. Kuzhir, J. Banys, Dz. Bychanok, Ph. Lambin, S. Bistarelli, A. Cataldo, F. Micciulla and S. Belluci, "Electromagnetic properties of

- graphene nanoplatelets/epoxy composites,” *Composites Science Technology*, vol. 128, pp. 75–83, May 2016, doi: 10.1016/j.compscitech.2016.03.023.
- [37] Z. Wang, J. Luo, and G. L. Zhao, “Dielectric and microwave attenuation properties of graphene nanoplatelet-epoxy composites,” *AIP Adv*, vol. 4, no. 1, Jan. 2014, doi: 10.1063/1.4863687.
- [38] R. B. Ladani, S. Wu, A. J. Kinloch, K. Ghorbani, J. Zhang, A. P. Mouritz and C. H. Wang, “Multifunctional properties of epoxy nanocomposites reinforced by aligned nanoscale carbon,” *Materials and Design*, vol. 94, pp. 554–564, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.01.052.
- [39] K. Kunrath, A. Cláudia Kleinschmidt, and S. Campos Amico, “Estudo preliminar de nanocompósitos de matriz epóxica reforçada com nanoplaquetas de graafeno.”
- [40] S. Han, A. Chand, S. Araby, R. Cai, S. Chen, H. Kang, R. Cheng and Q. Meng, “Thermally and electrically conductive multifunctional sensor based on epoxy/graphene composite,” *Nanotechnology*, vol. 31, no. 7, 2020, doi: 10.1088/1361-6528/ab5042.
- [41] Q. Meng, S. Araby, J. Oh, A. Chand, X. Zhang, V. Kenelak, J. Ma, T. Liu, J. Ma, “Accurate self-damage detection by electrically conductive epoxy/graphene nanocomposite film,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, no. 20, May 2021, doi: 10.1002/app.50452.
- [42] S. Han, X. Zhang, P. Wang, J. Dai, G. Guo, Q. Meng and J. Ma, “Mechanically robust, highly sensitive and superior cycling performance nanocomposite strain sensors using 3-nm thick graphene platelets,” *Polym Test*, vol. 98, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.polymertesting.2021.107178.
- [43] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, “Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 35, no. 3. pp. 357–401, Mar. 2010. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003.
- [44] N. G. Sahoo, S. Rana, J. W. Cho, L. Li, and S. H. Chan, “Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 35, no. 7. pp. 837–867, Jul. 2010. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.03.002.
- [45] I. Rafique, A. Kausar, Z. Anwar, and B. Muhammad, “Exploration of Epoxy Resins, Hardening Systems, and Epoxy/Carbon Nanotube Composite Designed for High Performance Materials: A Review,” *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, vol. 55, no. 3, pp. 312–333, Feb. 2016, doi: 10.1080/03602559.2015.1070874.
- [46] Y. Zhao and E. v. Barrera, “Asymmmetric diamino functionalization of nanotubes assisted by BOC protection and their epoxy nanocomposites,” *Adv Funct Mater*, vol. 20, no. 18, pp. 3039–3044, Sep. 2010, doi: 10.1002/adfm.201000942.

- [47] P. C. Ma, S. Y. Mo, B. Z. Tang, and J. K. Kim, “Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites,” *Carbon N Y*, vol. 48, no. 6, pp. 1824–1834, May 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2010.01.028.
- [48] M. J. Green, N. Behabtu, M. Pasquali, and W. W. Adams, “Nanotubes as polymers,” *Polymer*, vol. 50, no. 21. Elsevier BV, pp. 4979–4997, Oct. 09, 2009. doi: 10.1016/j.polymer.2009.07.044.
- [49] D. Gay, *Matériaux composites*, 3^o Edição. Paris: Hermès, 1991.
- [50] J. A. A. Sousa, “Melhoramento e Testes da Máquina de Ensaios de Fadiga,” Dissertação em Engenharia Mecânica, Universidade de Aveiro, 2013.
- [51] A. Zanchetta, “Materiais Compósitos: Características, Propriedades e Aplicações.” Accessed: Sep. 13, 2022. [Online]. Available: <http://graduacao.iqsc.usp.br/files/Materiais-Comp%C3%B3sitos-2.pdf>
- [52] K. L. Pickering, M. G. A. Efendy, and T. M. Le, “A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 83. Elsevier Ltd, pp. 98–112, Apr. 01, 2016. doi: 10.1016/j.compositesa.2015.08.038.
- [53] L. K. de Sousa, “Produção e caracterização mecânica de compósitos de resina poliuretana à base de óleo de mamona e fibras de rami, sisal e bucha vegetal,” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- [54] Q. Chen, L. Zhang, A. Rahman, Z. Zhou, X. F. Wu, and H. Fong, “Hybrid multi-scale epoxy composite made of conventional carbon fiber fabrics with interlaminar regions containing electrospun carbon nanofiber mats,” *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 42, no. 12, pp. 2036–2042, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.compositesa.2011.09.010.
- [55] M. T. Kim, K. Y. Rhee, J. H. Lee, D. Hui, and A. K. T. Lau, “Property enhancement of a carbon fiber/epoxy composite by using carbon nanotubes,” *Compos B Eng*, vol. 42, no. 5, pp. 1257–1261, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.compositesb.2011.02.005.
- [56] K. Karthik, D. Rajamani, A. Manimaran, and J. Udayaprakash, “Evaluation of tensile properties on Glass/Carbon/Kevlar fiber reinforced hybrid composites,” in *Materials Today: Proceedings*, 2020, vol. 39, pp. 1655–1660. doi: 10.1016/j.matpr.2020.06.049.
- [57] Rebelco, “Características técnicas das fibras.” Accessed: Sep. 13, 2022. [Online]. Available: <http://www.rebelco.pt/tecidosC.html>
- [58] Rebelco, *Ficha Técnica - 195T*. Accessed: Sep. 13, 2022. [Online]. Available: <http://www.rebelco.pt/tecidosC.html>
- [59] Sicomin, “SR GreenPoxy 56 Clear epoxy resin High bio-based content,” 2015. Accessed: Feb. 26, 2022. [Online]. Available: <http://sicomin.com/datasheets/product-pdf1152.pdf>

- [60] GRAPHENEST, “High Performance Quality Graphene.” <https://graphenest.com/graphene/> (accessed Jul. 22, 2022).
- [61] P. Santos, A. Maceiras, and P. N. B. Reis, “Influence of manufacturing parameters on the mechanical properties of nano-reinforced CFRP by carbon nanofibers,” *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 1126, no. 1, p. 012012, Mar. 2021, doi: 10.1088/1757-899x/1126/1/012012.
- [62] P. Santos, A. Maceiras, S. Valvez, and P. N. B. Reis, “Mechanical characterization of different epoxy resins enhanced with carbon nanofibers,” *Frattura ed Integrità Strutturale*, vol. 15, no. 55, pp. 198–212, 2021, doi: 10.3221/IGF-ESIS.55.15.
- [63] D. F. Macedo, A. F. Cunha, J. F. Mano, M. B. Oliveira, and A. P. Silva, “Tricalcium phosphate doped with Mg²⁺ and combinations of Mn²⁺, Zn²⁺ and Fe³⁺: A DoE study on sintering, mechanical, microstructural and biological properties,” *Ceram Int*, vol. 48, no. 14, pp. 20467–20477, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.04.004.
- [64] “European Standard EN ISO 178 : 2003 has the status of a DIN Standard,” 2003.
- [65] M. F. S. F. Moura, A. B. Morais, and A. G. Magalhães, *Materiais compósitos - Materiais, Fabrico e Comportamento Mecânico*.
- [66] W. D. , Jr. Callister and D. G. Rethwisch, *Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução*, 9^o Edição. LTC, 2016.
- [67] C. A. G. de M. Branco, *Mecânica dos Materiais*, 5^o Edição. Fundação Calouste Gulbenkian, 2011.
- [68] M. E. Kassner and T. A. Hayes, “Creep cavitation in metals,” 2003. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/ijplas
- [69] S. C. M. Macêdo, “Identificação de um modelo viscoelástico para o comportamento de relaxação de tensões do PTFE sob compressão e em temperatura ambiente,” Dissertação em Ciência e Engenharia de Materiais, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2019.
- [70] N. M. G. Almeida, “Efeito de sobrecargas no comportamento viscoelástico de um compósito GFRP,” Dissertação em Engenharia Mecânica, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2021.
- [71] “Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics 1.” [Online]. Available: www.astm.org,
- [72] “Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials 1.”
- [73] L. Rajabi, M. Marzban, and A. A. Derakhshan, “Epoxy/alumoxane and epoxy/boehmite nanocomposites: Cure behavior, thermal stability, hardness and fracture surface morphology,” *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, vol. 23, no. 3, pp. 203–215, Mar. 2014, doi: 10.1007/s13726-013-0216-5.

- [74] J. Nunes-Pereira, “Efeito piezoresistivo em polímeros condutores em substrato flexível,” Universidade do Minho, 2009.
- [75] C. J. Magon, “Conceitos básicos da Eletrônica: teoria e prática,” 2019.
- [76] L. F. Patsko, “TUTORIAL Aplicações, Funcionamento e Utilização de Sensores,” 2006. [Online]. Available: <http://www.maxwellbohr.com.br><http://www.automato.com.br>
- [77] G. P. S. Lima and L. A. Rasia, “Desenvolvimento de estrutura piezoresistivas para monitorar a frequência respiratória,” Oct. 2021.
- [78] D. D. L. Chung, “A critical review of piezoresistivity and its application in electrical-resistance-based strain sensing,” *Journal of Materials Science*, vol. 55, no. 32. Springer, pp. 15367–15396, Nov. 01, 2020. doi: 10.1007/s10853-020-05099-z.
- [79] L. F. Souza and R. M. Ribeiro, “Sensores Piezoresistivos e Sensores Piezoelétricos,” *Encontro Internacional de Produção Científica*, Paraná, Oct. 22, 2013.
- [80] J. M. Alwan, A. E. Naaman, and / Member, “New Formulation for Elastic Modulus of Fiber-Reinforced, Quasibrittle Matrices,” *Journal of Engineering Mechanics*, vol. 120, no. 11, 1994.
- [81] R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials*. Springer Berlin Heidelberg, 1993. doi: 10.1007/978-3-662-02954-1.
- [82] V. H. P. da S. Braga, “Monitorização de estruturas de betão a partir de varões inteligentes em material compósito,” Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Braga, 2017.
- [83] J. N. Pereira, P. Vieira, A. Ferreira, A. J. Paleo, J. G. Rocha, and S. Lanceros-Méndez, “Piezoresistive effect in spin-coated polyaniline thin films,” *Journal of Polymer Research*, vol. 19, no. 2, Feb. 2012, doi: 10.1007/s10965-011-9815-z.
- [84] A. J. Paleo, F. W. J. Hattum, J. Pereira, J. G. Rocha, J. Silva, V. Sencadas and S. L. Méndez, “The piezoresistive effect in polypropylene-carbon nanofibre composites obtained by shear extrusion,” *Smart Mater Struct*, vol. 19, no. 6, 2010, doi: 10.1088/0964-1726/19/6/065013.
- [85] S. Wang and D. D. L. Chung, “Piezoresistivity in Continuous Carbon Fiber Polymer-Matrix Composite,” *Polym Compos*, vol. 21, pp. 13–19, Feb. 2000.
- [86] M. C. de Sousa, R. C. de O. Duarte, M. Queiroz, and E. O. Vilar, “Comparação da resistência de polarização do aço 1020 galvanizado com depósitos metálicos de níquel e de ZnNi,” Pós-Graduação, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2018. [Online]. Available: <http://www.ppgem.ufcg.edu.br/sipgem2018>

- [87] Spectru Instrumental Científico Ltda, “Tratamento Térmico dos aços : Recozimento, Normalização, Têmpera e Revenido.” [Online]. Available: www.spectru.com.br
- [88] M. L. Michalkiewicz, A. A. Mariano, and C. A. Dartora, “Estudo sobre permissividade efetiva e atenuação em guias de onda SIW,” Brasil, 2019.
- [89] B. Ribeiro, E. C. Botelho, and M. L. Costa, “Estudo das propriedades elétricas e térmicas de compósitos nanoestruturados de poli(sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono,” *Polimeros*, vol. 25, no. 1, pp. 94–100, Jan. 2015, doi: 10.1590/0104-1428.1728.