CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
LUIZ HENRIQUE CAVALCANTE DAMACENA

PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE COMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 CONTENDO FIBRAS CURTAS DE CARBONO RECOBERTAS COM ÓXIDO DE GRAFENO

São Bernardo do Campo
2021

LUIZ HENRIQUE CAVALCANTE DAMACENA

PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE COMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 CONTENDO FIBRAS CURTAS DE CARBONO RECOBERTAS COM ÓXIDO DE GRAFENO

Dissertação de Mestrado, apresentada ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica com Ênfase em Materiais e Processos, orientada pela Prof.ª Drª. Adriana Martinelli Catelli de Souza.

São Bernardo do Campo

2021

Cavalcante Damacena, Luiz Henrique.
Propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de poliamida 6 contendo fibra curta de carbono recobertas com óxido de grafeno / Luiz Henrique Cavalcante Damacena. São Bernardo do Campo, 2021.
103 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.
Orientadora: Prof.ª Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza.

1. Poliamida 6. 2. Fibras de carbono. 3. Óxido de grafeno. 4. Agente de acoplamento. 5. Compósitos.. I. Martinelli Catelli de Souza, Adriana, orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

centro universitário FEI

APRESENTAÇÃO DE DISSETAÇÃO

ATA DA BANCA EXAMINADORES

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Mecânica

Mestrado

PGM-10

Aluno: Luiz Henrique Cavalcante Damacena **Matrícula:** 219104-7

Título do Trabalho: Propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de Poliamida 6 contendo fibras curtas de carbono recobertas com óxido de grafeno.

Área de Concentração: Materiais e Processos

Orientador: Prof.ª Dr.ª Adriana Martinelli Catelli de Souza

Data da realização da defesa: 17/09/2021

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

O candidato apresentou sua dissertação de forma clara, objetiva e respondeu aos questionamentos da banca com conhecimento sobre o assunto e critério científico. O texto apresentado é bom, mas sugere-se que a versão final deste contenha as correções e sugestões propostas pela banca. O tema da dissertação é atual e de relevância na área de polímeros, contribuindo com discussões importantes sobre a influência de nanopartículas na compatibilização de compósitos de matriz termoplástica reforçadas com fibras.

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA	
Prof.ª Dr.ª Adriana Martinelli Catelli de Souza	Ass.:
Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse	Ass.:
Prof. Dr. Guilhermino José Macêdo Fechine	Ass.:

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Dedico esta pesquisa científica ao meu Deus, à minha mãe, aos meus amigos e colegas de trabalho que sempre estiveram ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, porque sem Ele nada disso seria possível.

À minha mãe dona Marlene, por ser uma mulher maravilhosa que me apoia em todas as áreas da minha vida.

Aos meus irmãos de consideração Douglas e Natália, que me aconselharam e apoiaram em todo período antes e durante o mestrado.

Aos pais da Natália, senhor Wladimir e Eliana por terem orado por mim nessa trajetória.

Ao meu amigo Rodrigo Freitas por me aconselhar a fazer o curso de Mestrado na FEI.

Aos meus colegas de trabalho da empresa Krisoll Resinas Plásticas Ltda, Louise, Débora, Danielle, Carolina, Nilson e Antônio por todo o apoio e motivação para com o mestrado.

Aos meus colegas da pós-graduação, Rafael e Graziela.

Ao meu amigo Augusto, por me ajudar e aconselhar nessa etapa da minha vida.

Aos meus amigos William, Téddy, Cléverson, Lucas, Bruno e Wallace.

À minha professora Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza, a minha orientadora, responsável pela realização deste trabalho, tal como, pela dedicação, paciência, auxílio, motivação e todos os ensinamentos aplicados ao longo do curso do mestrado.

Aos professores do curso do Mestrado em Engenharia Mecânica com Ênfase em Materiais e Processos, que contribuíram diretamente com a minha formação e desenvolvimento desta pesquisa científica.

Aos técnicos dos laboratórios da FEI, em especial ao Fabricio Piedade que me ajudou na realização de todos os ensaios.

Aos Me. Prof. Carlos e Me. Prof. Sandro Oliveira, por terem permitido a utilização do DSC da FATEC-Mauá.

À empresa Krisoll Resinas Plásticas Ltda, pela doação da resina Sollamid B2700 Natural (PA6), e aos senhores diretores, Aurélio Mosca, Alexandre Pastro, Vanderson Barbosa, Vladimir Oliveira e Anderson Handy.

À Parabor pela doação da fibra de carbono Tenax®-E/J HT C261 3mm.

Ao MackGraphe do Instituto Mackenzie de Pesquisas em Grafeno e Nanotecnologias e principalmente Carolina Silva, Professor Hélio Ribeiro e ao Professor Guilhermino Fachine.

Ao Centro Universitário FEI, por toda infraestrutura e disponibilidade de recursos essenciais no desenvolvimento deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Ó profundidade da riqueza, tanto da sabedoria como do conhecimento de Deus! Quão insondáveis são os seus juízos, e quão inescrutáveis, os seus caminhos. Quem, pois, conheceu a mente do Senhor? Ou quem foi o seu conselheiro? Ou quem primeiro deu a ele para que lhe venha a ser restituído? Porque dele, e por meio dele, e para ele são todas as coisas. A ele, pois, a glória eternamente. Amém!”

Romanos 11:33-36.

RESUMO

Os compósitos poliméricos com fibras de carbono (CF) são utilizados em diversos segmentos industriais e as suas propriedades e desempenho são estudados pela comunidade científica, com a finalidade de desenvolver novas tecnologias e suas aplicabilidades. Neste contexto, agentes de acoplagem têm sido utilizados para melhorar a interação entre as fibras e a matriz polimérica, contribuindo para o aumento das propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e outras. Geralmente são utilizados organossilanos como agente de acoplagem. Entretanto, nanopartículas de óxido de grafeno (GO) vêm sendo aplicadas com esta finalidade, pois apresentam grande área superficial e grupos funcionais. Nesta pesquisa estudou o comportamento do compósito de poliamida 6 (PA6) com a adição de 7,5% de CFs sem e com recobrimento com GO, variando-se a concentração de GO entre 0,05 e 0,5%. Os compósitos foram preparados pelo processo de extrusão e os corpos de prova foram obtidos pelo processo de injeção. As propriedades mecânicas foram caracterizadas pelos ensaios de tração, flexão, impacto e fadiga em flexão. As propriedades térmicas foram observadas pelas análises de DSC e HDT. As morfologias dos compósitos foram observadas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) e os comprimentos das CFs foram medidos por meio de microscópio óptico. A incorporação das CFs na PA6 proporcionou aumento da resistência à tração e à flexão (197 e 106%), do módulo de elasticidade em tração e em flexão (123 e 160%) e diminuição do alongamento na ruptura, na tenacidade em tração e na resistência ao impacto (96, 91 e 37%, respectivamente) e diminuição da resistência à fadiga por flexão. Somente a maior composição de GO incorporada à CF (0,5%) apresentou efetividade como agente de acoplagem, resultando num aumento da resistência à tração e à flexão (4 e 11%), do módulo de elasticidades em tração e em flexão (9 e 5%) e diminuição do alongamento na ruptura, na tenacidade em tração e na resistência ao impacto (38, 48, e 30%, respectivamente) e da resistência à fadiga por flexão. Os resultados de DSC demonstraram que não houve alterações significativas na temperatura de fusão (Tm) e de cristalização (Tc) dos compósitos com a incorporação das CFs e do GO. As micrografias de MEV mostraram que houve acoplagem das CFs sem e com GO na estrutura da PA6, dessa forma o GO pode ser utilizado como agente de acoplagem entre as CFs e a PA6.

Palavras-chaves: Poliamida 6, Fibras de carbono, Óxido de grafeno, Agente de acoplagem, Compósitos.

ABSTRACT

Polymeric composites with carbon fibers (CF) are used in several industrial segments and their properties and performance are studied by the scientific community, in order to develop new technologies and their applicability. In this context, coupling agents have been used to improve the interaction between fibers and the polymer matrix, contributing to the increase in mechanical, thermal, electrical and other properties. Organosilanes are generally used as a coupling agent. However, graphene oxide (GO) nanoparticles have been applied for this purpose, as they have a large surface area and functional groups. This research studied the behavior of the composite of polyamide 6 (PA6) with the addition of 7.5% of FCs without and with GO coating, varying the concentration of GO between 0.05 and 0.5%. The composites were prepared by extrusion and the specimens were obtained by injection molding. The mechanical properties were characterized by tensile, flexural, impact and bending fatigue tests. Thermal properties were observed through DSC and HDT tests. The morphology of the composites was analyzed using a scanning electron microscope (SEM) and the lengths of the CFs were measured using an optical microscope. The incorporation of FCs in the PA6 provided an increase in tensile and flexural strength (197.4%, 106.3%), in the modulus of elasticity in tensile and in flexion (123.2%, 160.2%) and a decrease in elongation at break, tensile strength and impact strength (95.7%, 91% and 37.4%, respectively) and decreased flexural fatigue strength. Only the largest composition of GO incorporated into CF (0.5%) was effective as a coupling agent, resulting in an increase in tensile and flexural strength (4% and 10.9%), modulus of elasticity in tension and in flexion (8.6% and 4.3%) and decreased in elongation at break, tensile strength and impact strength (38.4%, 47.6%, 29.62%, respectively) and in the resistance to bending fatigue. The DSC results showed that there were no significant changes in the melting (Tm) and crystallization (Tc) temperature of the composites with the incorporation of CFs and GO. SEM micrographs showed that there was an interaction between FCs without and with GO in the PA6 structure, that way GO can be used as coupling agent between FCs and PA6.

Keywords: Polyamide 6, Carbon fibers, Graphene oxide, Coupling agent, Composites.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-Abertura do anel do monômero 5
Figura 2-Reação de poliadição da ε-caprolactama. 5
Figura 3-Pontes de hidrogênio na estrutura da poliamida. 5
Figura 4-Estrutura cristalina do grafite. 7
Figura 5-Monocamada de grafeno. 16
Figura 6-Estrutura molecular do óxido de grafeno. 20
Figura 7-Máquina de ensaio de resistência à fadiga por flexão. 33
Figura 8-Corpo de prova adaptado para ensaios de fadiga por flexão. 33
Figura 9-Micrografias de MEV das CFs sem GO. 36
Figura 10-Micrografias de MEV das CFs com 0,05% de GO. 37
Figura 11-Micrografias de MEV das CFs com 0,5% de GO. 38
Figura 12-CFs sem GO. 39
Figura 13-CFs com GO (0,5). 39
Figura 14-Representação gráfica dos comprimentos das fibras das amostras CF, PA6CF e CFGO (0,5). 39
Figura 15-Micrografias de MEV do compósito PA6CF. 41
Figura 16-Micrografias de MEV do compósito CFGO (0,05). 42
Figura 17-Micrografias de MEV do compósito CFGO (0,5). 43
Figura 18-1°Curva de aquecimento da PA6 e dos compósitos sem e com GO. 44
Figura 19-Curva de resfriamento da PA6 e dos compósitos sem e com GO. 45
Figura 20-2° Curva de aquecimento da PA6 e dos compósitos sem e com GO. 45
Figura 21-Representação gráfica da resistência à tração. 49
Figura 22-Representação gráfica dos módulos elásticos em tração. 51
Figura 23-Representação gráfica do alongamento na ruptura. 53
Figura 24-Representação gráfica da tenacidade. 54
Figura 25-Representação gráfica da resistência à flexão. 56
Figura 26-Representação gráfica dos módulos elásticos em flexão. 57
Figura 27-Representação gráfica da resistência ao impacto Charpy. 59
Figura 28-Resultados de resistência à fadiga por flexão. 61
Figura 29-Representação gráfica das temperaturas de deflexão ao calor (HDT). 63
Figura 30-Curva do ensaio de tração do PA6. 81

Figura 31-Curva do ensaio de tração do PA6CF. 81
Figura 32-Curva do ensaio de tração do CFGO (0,05).....82
Figura 33-Curva do ensaio de tração do GOCF (0,1).....82
Figura 34-Curva do ensaio de tração do GOCF (0,2).....83
Figura 35-Curva do ensaio de tração do GOCF (0,5).....83
Figura 36-Curva do ensaio de flexão da PA6. 84
Figura 37-Curva do ensaio de flexão da PA6CF. 84
Figura 38-Curva do ensaio de flexão da CFGO (0,05).....85
Figura 39-Curva do ensaio de flexão da CFGO (0,1).....85
Figura 40-Curva do ensaio de flexão da CFGO (0,2).....86
Figura 41-Curva do ensaio de flexão da CFGO (0,5).....86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Propriedades do material Sollamid B 2700 Natural Krisoll. 26
Tabela 2-Propriedades típicas das CFs. 27
Tabela 3-Características do GO. 27
Tabela 4-Composições das CFs recobertas com GO. 28
Tabela 5- Formulações dos compósitos de poliamida 6 com o híbrido de CFGO. 29
Tabela 6-Perfil de temperatura utilizado na extrusão dos compósitos e poliamida pura. 30
Tabela 7-Parâmetros do processo de injeção dos compósitos e da poliamida 6 pura. 31
Tabela 8-Dados da análise de DSC dos compósitos estudados. 46
Tabela 9-Resultados do ensaio de resistência à tração. 48
Tabela 10-Resultados das análises ANOVA dos valores de resistência. 49
Tabela 11-Resultados das análises ANOVA dos valores dos módulos elásticos em tração. .52
Tabela 12-Resultados das análises ANOVA dos valores dos alongamentos na ruptura. 53
Tabela 13-Resultados das análises ANOVA dos valores de tenacidades 54
Tabela 14-Resultados médios e desvios de resistência à flexão do módulo elástico em flexão. 55
Tabela 15-Resultados das análises ANOVA dos valores de resistência à flexão. 56
Tabela 16- Resultados das análises ANOVA dos valores dos módulos elásticos em flexão. 58
Tabela 17-Resultados e desvios do ensaio de resistência ao impacto Charpy. 59
Tabela 18-Resultados das análises ANOVA dos valores de resistência ao impacto. 60
Tabela 19-Resultados médios e desvios das temperaturas de deflexão ao calor (HDT). 62
Tabela 20-Resultados das análises ANOVA dos valores de temperaturas de deflexão ao calor (HDT). 64
Tabela 21-Resultados de resistência à tração, módulo elástico, alongamento da ruptura e tenacidade dos ensaios realizados depois de 30 dias. 65
Tabela 22-Resultados de resistências à flexão, módulo elástico, resistência ao impacto dos ensaios realizados depois de 30 dias. 66
Tabela 23--Resumo das propriedades……67

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

Al_2O_3	Óxido de Alumínio
CFs	Fibras de Carbono
COOH	Grupo Carboxila
CVD	Deposição química na fase vapor
CH_4	Metano
CO_2	Dióxido de Carbono
DMA	Análise Mecânica Dinâmica
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FDM	Moldagem por fusão e deposição
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GO	Oxido de Grafeno
HDT	Temperatura de deflexão térmica
HNO_2	Ácido Nitroso
H_2	Hidrogênio
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
H_3PO_4	Ácido Fosfórico
$KClO_3$	Clorato de Potássio
$KMnO_2$	Permanganato de Potássio
LPE	Esfoliação química em fase líquida
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	Índice de Fluidez
$NaNO_3$	Nitrato de Sódio
PAN	Poliacrilonitrila
PA6	Poliamida 6
PA12	Poliamida 12
PES	Polietersulfona
PP	Polipropileno
PU	Poliuretano

NH_2	Grupo Amino
rGO	Óxido de Grafeno Reduzido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1
1.1 OBJETIVO GERAL 2
1.1.1 Objetivos específicos 3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
2.1 POLIAMIDA 6 (PA6) 4
2.2 FIBRAS DE CARBONO 7
2.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA 8
2.3.1 Compósitos poliméricos de matriz termoplástica com fibras de carbono. 10
2.4 ÓXIDO DE GRAFENO COMO AGENTE DE ACOPLAGEM 15
2.4.1 Grafeno (G) e Óxido de grafeno (GO) 16
2.5 GO COMO AGENTE DE ACOPLAGEM PARA MATERIAIS POLIMÉRICOS REFORÇADAS COM CFS 22
3 MATERIAIS E MÉTODOS 26
3.1 MATERIAIS 26
3.2 MÉTODOS 27
3.2.1 Produção do óxido de grafeno 27
3.2.1.1 Deposição do GO na superfície das fibras de carbono 28
3.2.1.2 Secagem das CFs recobertas com GO e a poliamida 6. 29
3.2.2 Obtenção dos compósitos por extrusão. 29
3.2.2.1 Secagem das amostras 30
3.2.3 Obtenção dos Corpos de Prova 30
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS 31
3.3.1 Ensaio de Tração 31
3.3.2 Ensaio de Flexão 32
3.3.3 Ensaio de Resistência ao Impacto 32
3.3.4 Ensaio de fadiga por flexão 32
3.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 33
3.3.6 Ensaio de Temperatura de deflexão ao calor (HDT) 34
3.3.7 Medição dos comprimentos das CFs antes e após o processamento dos compósitos 34
3.3.8 Análise da superfície das fibras e das fraturas dos compósitos 35

3.3.9 Análise de variância – ANOVA 35
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 36
4.1 MORFOLOGIA DAS FIBRAS DE CARBONO SEM E COM RECOBRIMENTO DE GO.....36
4.2 COMPRIMENTO DAS FIBRAS DE CARBONO APÓS O PROCESSAMENTO.....38
4.3 ANÁLISE DA SUPERFICIE DE FRATURA E ADESÃO DA FIBRA NA MATRIZ.....41
4.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) 44
4.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....47
4.5.1 Ensaios de Tração 48
4.5.2 Ensaios de Flexão 55
4.5.3 Ensaio de Impacto 59
4.5.4 Ensaio de fadiga por flexão 60
4.6 TEMPERATURA DE DEFLEXÃO AO CALOR (HDT).....62
4.7 ENSAIOS APÓS 30 DIAS DOS PRIMEIROS ENSAIOS DE TRAÇÃO, FLEXÃO E IMPACTO 64
4.8 TABELA DE RESUMO 66
5 CONCLUSÕES 68
6 SUGESTÔES DE TRABALHOS FUTUROS 70
REFERÊNCIAS 71
ANEXO A - CURVAS DOS ENSAIOS DE TRAÇÂO 81
ANEXO B - CURVAS DOS ENSAIOS DE FLEXÃO 84

1 INTRODUÇÃO

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono (CFs) são amplamente utilizados na indústria, devido à versatilidade de suas aplicações. As matrizes podem ser constituídas tanto por resinas termofixas quanto por resinas termoplásticas. As fibras podem ser curtas, longas ou contínuas, dispostas como tecidos ou camadas de tecidos empilhadas com diferentes orientações (HUNG et al., 2018).

Os compósitos constituídos por resinas termoplásticas são preferencialmente utilizadas devido à facilidade de processamento, produção em larga escala, possibilidade de reciclagem e composições químicas menos perigosas ao comparar com resinas termofixas convencionais (YAO et al., 2018). Desta forma, a poliamida 6 (PA6), por ser um polímero semicristalino, com propriedades mecânicas consideráveis e facilidade de processamento, torna-se uma opção notável para ser utilizado com as fibras (SANG et al., 2016).

A PA6 modificada com as CFs apresentam melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e tribológicas. Entretanto, deve-se aumentar a adesão entre as CFs e a PA6 para possibilitar ganho nas propriedades mencionadas (DIKE, 2020). Contudo as CFs possuem poucos grupos polares na superfície que podem provocar fraca adesão entre fase matriz e a fase reforço (SHARMA et al., 2014). Desta forma, as CFs são submetidas a diversos tratamentos superficiais sendo os mais comuns o tratamento eletroquímico ou oxidação química, tratamentos com ozônio, tratamento por plasma e revestimento por polímeros ou metais, com a finalidade de aumentar os grupos funcionais (YAO et al., 2018).

Além disso, as nanocargas vêm sendo incorporadas nos compósitos, podendo aumentar a rugosidade da superfície da fibra, o módulo na interfase e a resistência ao cisalhamento e contribuindo para melhor adesão entre as fases e rigidez do compósito (KARGER-KOCSIS; MAHMOOD; PEGORETTI, 2015).

Entre essas, as nanocargas de óxido de grafeno (GO), podem ser uma alternativa por possuírem diversos grupos funcionais oxigenados e grande área superficial, que podem promover aumento das interações, contribuindo com a melhor adesão entre a fase matriz e fase reforço (LIU et al., 2018).

Alguns pesquisadores têm estudado o efeito do GO como agente de acoplagem em compósitos de matriz polimérica e fibras. Li e colaboradores (2015) observaram pelas técnicas das técnicas de caracterização FTIR e MEV, que as nanofolhas de GO estavam ligadas

covalentemente na superfície das CFs, e que houve aumento do teor de grupos de oxigênios e hidroxilas na superfície das CFs modificadas em comparação as CFs puras. Também observaram o recobrimento total da superfície da fibra com aumento da porcentagem do teor GO, e que o aumento da adesão polietersulfona (PES)/CF promoveu o aumento das propriedades mecânicas do compósito devido à distribuição da carga aplicada (LI et al., 2015).

Comportamento similar foi observado por Qu e colaboradores (2020) que estudaram as propriedades mecânicas dos compósitos de epóxi com fibras de carbono e o óxido de grafeno como agente de acoplagem, variando a concentração de GO de 0,0 a 0,5%. Constataram que as amostras com 0,2% de GO apresentaram aumento na resistência à flexão, à tração e na rigidez ao comparar com a resina epóxi pura. Análises de MEV demonstraram melhora na adesão interfacial da resina epóxi com CFs modificadas com GO, demonstrando a eficiência do GO como agente de acoplagem (QU et al., 2020).

Zhang e colaboradores (2019) desenvolveram compósitos de PA6 com CFs tratadas com GO, variando-se a concentração de GO de 0 a 0,9%, pelo processo de extrusão. Os autores observaram que a concentração de GO afeta as propriedades mecânicas, pois as amostras com 0,7 e 0,9% de GO apresentaram valores de resistência à tração inferiores em comparação ao compósito com 0,5% de GO. Perceberam por meio das análises de MEV do compósito com 0,9% de GO, o GO estava aglomerado e distribuído em desigual proporção na superfície da CFs, proporcionando a concentração de tensões e redução do desempenho mecânico dessas composições (ZHANG et al., 2019).

Este trabalho tem como finalidade desenvolver e caracterizar mecanicamente e termicamente compósitos de PA6 com CFs curtas, recobertas com GO em diferentes concentrações, para avaliar a influência do GO na adesão interfacial da PA6/CF e as consequências desta adesão nas propriedades mecânicas, térmicas e morfologia. A proporção de PA6/CF foi mantida constante (92,5/7,5% em massa) e a concentração de GO adicionada à fibra variou de 0,05 a 0,5% em massa.

1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem o objetivo de obter compósitos de PA6 com fibras curtas de carbono recobertas com folhas de óxido de grafeno para promover aumento da adesão interfacial fibra-matriz, e, como consequência, promover aumento nas propriedades mecânicas e térmicas.

1.1.1 Objetivos específicos

- Depositar as folhas de óxido de grafeno sobre a superfície das fibras curtas de carbono em diferentes concentrações (0,05; 0,1; 0,2 e 0,5%);
- Analisar a estrutura formada pelas fibras de carbono recobertas por GO, pela técnica de MEV;
- Desenvolver compósitos de PA6 com 7,5% de fibras de carbono e óxido de grafeno depositada em diferentes concentrações;
- Avaliar as propriedades mecânicas e térmicas da PA6 pura, compósitos de PA6 com fibras de carbono, com e sem o recobrimento do óxido de grafeno;
- Analisar a morfologia dos compósitos de PA6 com fibras de carbono, com e sem o óxido de grafeno, por meio da técnica de MEV.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados conceitos fundamentais sobre a poliamida 6 (PA6), fibras de carbono (CFs) e óxido de grafeno (GO), demonstrando a suas estruturas, algumas propriedades pertinentes, aplicações e pesquisas científicas utilizando os materiais mencionados.

2.1 POLIAMIDA 6 (PA6)

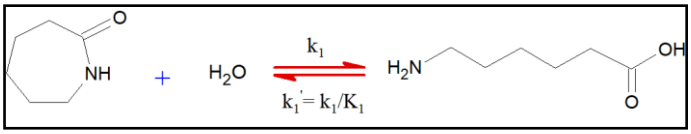
A poliamida 6 (PA6) foi desenvolvida por Wallace Carothers e pelo seu time de pesquisadores em 1938, sendo aplicada em escala mundial, substituindo alguns itens como meias de seda e cerdas de escovas de dentes, dentre outros. Na Segunda Guerra Mundial foi usada para a fabricação de paraquedas, conhecida como "fibra milagrosa", que teve papel fundamental na invasão da Normandia (OSSWALD et al., 2012).

A PA6 apresenta excelente performance e características em comparação aos demais termoplásticos e foi classificada como termoplástico de engenharia, apresentando excepcionais propriedades mecânicas, como: resistência à tração, ao impacto, alto módulo específico, resistência química a alguns solventes. Também apresenta facilidade de processamento e grande volume comercial (SUBRAMANIAN, 2017). Pode ser utilizada em aplicações, como: em automóveis (Canister, coluna, filtro de combustível etc.), fibras têxteis, rolamentos, engrenagens, embalagens, fios de sutura, isolantes elétricos, células solares, células de combustível, membranas de microfiltração, agentes antibacterianos, entre outras (LAI et al., 2019).

A PA6 é oriunda da reação de policondensação do ε-aminocapróico ou da reação de poliadição do ε-caprolactama. Entretanto, o processo de obtenção mais comum desse polímero, ocorre pela polimerização da ε-caprolactama na presença de água, que hidrolisa a lactama formando COOH e NH_2. Esses grupos de amina e carboxila catalisam a reação, possibilitando processos comerciais abrangentes de baixo custo e rentabilidade no processo (DEOPURA et al., 2008).

O mecanismo da polimerização hidrolítica da ε-caprolactama acontece pela adição de água, que provocará uma reação com abertura do anel do monômero da ε-caprolactama, produzindo a molécula de ácido aminocapróico, conforme a Figura 1 (FUNAI; V. I., 2011).

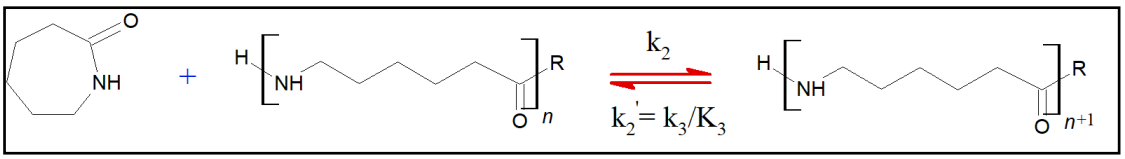
Figura 1-Abertura do anel do monômero



Fonte: Autor “adaptado de” Funai, 2011, p. 34.

Em seguida, acontece a reação de poliadição da ε-caprolactama reversível com a incorporação do monômero da ε-caprolactama na cadeia do ácido amino capróico, e formação da cadeia polimérica de acordo com a Figura 2 (FUNAI; V. I., 2011).

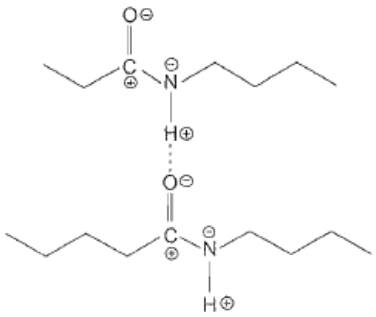
Figura 2-Reação de poliadição da ε-caprolactama.



Fonte: Autor “adaptado de” Funai, 2011, p. 35.

A estrutura molecular da PA6 é constituída por macromoléculas lineares unidas por ligações de hidrogênio, constituídas pela interação entre o oxigênio e o grupo amida, conforme a Figura 3.

Figura 3-Pontes de hidrogênio na estrutura da poliamida.



Fonte: (CANEVAROLO, JR, 2006).

As ligações de hidrogênio entre os grupos de amidas definem a estrutura cristalina, influenciando algumas propriedades físicas, como: resistência e absorção de água (RAHMAN et al., 2018). Os grupos de hidrogênio possuem afinidade química com as moléculas de água

que promovem alta higroscopicidade na PA6, contribuindo para a redução da estabilidade dimensional (LAI et al., 2019). A absorção de moléculas de água pela PA6 tende a diminuir a resistência à tração, flexão e rigidez, visto que as moléculas de água atuarão como plastificante na estrutura da poliamida, contribuindo para o aumento da resistência ao impacto (SIMIELLI; SANTOS, 2010).

Além disso, a presença de umidade na poliamida durante seu processamento desencadeia o processo de degradação por hidrólise, podendo afetar as propriedades mecânicas e a aparência do material. A secagem adequada antes do processamento pode evitar ou minimizar esta situação (PARODI; GOVAERT; PETERS, 2017).

A degradação também pode ocorrer na PA6 por excesso de calor, luz ou cisalhamento resultando na formação de radicais livres que, na presença de oxigênio, promovem reações de oxidação em cadeia (LÁNSKÁ; MATISOVÁ-RYCHLÁ; RYCHLÝ, 2005). Para evitar ou minimizar este processo, são utilizados antioxidantes primários que reagem com o radical livre, gerando moléculas neutras ou radicais estáveis. Os antioxidantes secundários reagem com os radicais de alquila, evitando a separação homolítica dos hidroperóxidos e a reação de degradação (LÁNSKÁ; HAUER, 1997).

Apesar da PA6 possuir excelentes propriedades, estas não são suficientes para atender à ampla demanda do mercado industrial e aplicações científicas. Entretanto, tais propriedades podem ser melhoradas, com a incorporação de outros materiais na estrutura do polímero, com a finalidade de aumentar o campo de aplicação. Uma das alternativas seria a incorporação de fibras, partículas e/ou nanopartículas inorgânicas, por exemplo: fibras de vidro, microesferas de vidros, nanosílica, nanoargilas entre outros, promovendo a formação de compósitos e compostos de alto desempenho (LI et al., 2009).

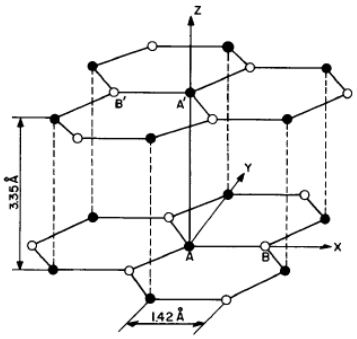
Atualmente fibras de carbono também têm sido objeto de estudo para esta finalidade (ZANG; ZHU; JIAO, 2015; KAWAI et al., 2019; CHO et al., 2020). No próximo item serão apresentadas a estrutura e as propriedades das fibras de carbono (CFs).

2.2 FIBRAS DE CARBONO

As fibras de carbono (CFs) são fibras sintéticas compostas por finos filamentos com 5 a 10 micrometros de diâmetro, formadas por 90% de carbono. São utilizadas principalmente como reforços em compósitos poliméricos (SOUTO; CALADO; PEREIRA, 2015). Em razão das excelentes propriedades, como alta resistência e módulos específicos, resistência à fadiga e à corrosão (QIANG et al., 2018) podem ser empregadas em diversas aplicações como automóveis, vasos de pressão e aeroespacial (GAO et al., 2019).

As CFs podem apresentar comprimento longo ou curto, sendo que a sua estrutura pode ser cristalina, amorfa ou semicristalina. As CFs que possuem estrutura cristalina apresentam estrutura semelhante ao grafite, conforme a Figura 4, sendo constituídas por camadas de átomos de carbono alinhados ao eixo axial da fibra ligados por ligações covalentes, metálicas, van der Waals e ligações π, possibilitando alto módulo elástico paralelo ao eixo da fibra e baixo módulo elástico perpendicular ao eixo da fibra (CHUNG, 1994; L CHUNG, 2010).

Figura 4-Estrutura cristalina do grafite.



Fonte: (CHUNG, 1994).

As CFs podem ser obtidas da celulose natural, da poliacrilonitrila sintética (PAN) e de piche pelo processo de carbonização e/ou grafitização destes em altas temperaturas, com a finalidade de eliminar outros elementos químicos e formar estrutura grafítica policristalina (LI et al., 2019).

As CFs comerciais são oriundas do PAN e do piche, por meio de técnicas de fiação convencionais como fiação úmida para o PAN e fiação do piche derretido (CHUNG, 1994). A maioria das fibras de carbono são fabricadas de PAN e possuem boas propriedades de resistência mecânica e módulo. Já as fibras de carbono provenientes do piche possuem alto

módulo e menor resistência. Portanto o material precursor das CFs influencia tanto a estrutura quanto as propriedades das CFs obtidas (MORGAN, 2005).

Apesar das CFs provenientes do PAN possuírem ótimas propriedades mecânicas, sendo empregadas preferencialmente em aplicações estruturais, aeroespaciais e automotivas, não são totalmente aplicáveis em determinadas áreas. Por esse motivo as CFs provenientes do piche monofásico são aplicadas em produtos aeroespaciais críticos, devido à alta rigidez e pequeno coeficiente de expansão térmica (CTE ~ -10^{-6} K^{-1}) (BERMUDEZ; OGALE, 2020).

No próximo item, será apresentado uma breve revisão sobre os compósitos poliméricos, relacionada a sua formação, aplicação e cargas utilizadas para a sua composição, bem como, algumas pesquisas cientificas associadas a compósitos com fibra de carbono.

2.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA

Os compósitos poliméricos de matriz termoplástica são formados por uma matriz termoplástica e apresentam duas fases, constituídas por fase matriz contínua (polímero), que envolve a outra fase denominada dispersa (reforço). Geralmente neste tipo de material são utilizados reforços como fibras curtas de vidro, de carbono, microesferas de vidro, carbeto de silício e óxido de alumínio, entre outros materiais inorgânicos (CALLISTER, JR, 2009). A obtenção destes compósitos geralmente ocorre pelo processo de extrusão, na qual a carga é incorporada a resina no seu estado plastificado, gerando filamentos, que serão granulados e depois injetados, com a finalidade de obter peças para diversos segmentos industriais.

A fase matriz é responsável por unir as cargas em sua estrutura e distribuí-las; dessa forma, quando aplicado uma tensão, esta será transferida para fase dispersa. Neste sentido, é de extrema importância que a adesão entre a carga e o polímero seja alta, para evitar o desacoplamento entre as fases (WIEBECK; HARADA, 2005).

As cargas utilizadas para formação dos compósitos normalmente possuem dificuldade de interação, devido às características químicas das superfícies destes componentes. Para que ocorra a interação entre estes, são aplicados agentes de acoplagem na superfície da carga, com a finalidade de aumentar esta interação entre os componentes (JANG-KYO; YIU-WING, 1998).

Outros fatores importantes para o desempenho do compósito com cargas fibrosas são diâmetro, comprimento, concentração e orientação das fibras, que podem influenciar diretamente nas propriedades do compósito.

Thomason (2008) analisou a influência do comprimento, diâmetro e concentração das fibras na resistência e deformação à ruptura dos compósitos de PA66 com fibras de vidro nas concentrações de 12 a 50% em massa. O autor observou aumento da resistência de forma não linear com o aumento da concentração das fibras e diminuição de forma linear com o aumento do diâmetro das fibras (THOMASON, 2008b). Enquanto o comprimento da fibra pode influenciar diretamente no alongamento do compósito, foi observado aumento na propriedade de alongamento dos compósitos com comprimento de fibras de vidro maiores ao comparar com fibras que possuem comprimento de fibras menores, entretanto o comprimento não é uma propriedade facilmente controlada pelo processo de fabricação (THOMASON, 2008a).

O comprimento e o diâmetro são responsáveis pela transferência da tensão aplicada entre a matriz e o reforço. A orientação e concentração serão responsáveis pela resposta a essa tensão aplicada, portanto se as fibras estiverem orientadas no sentido em que a tensão for aplicada, a resposta àquela tensão será mais eficaz (CALLISTER, JR, 2009).

Outro fator que pode influenciar o desempenho dos compósitos é o processo de fabricação. Geralmente os processos de extrusão e injeção são utilizados para a obtenção dos compósitos de matriz termoplástica. Nesses processos podem ocorrer a quebra das fibras, devido ao cisalhamento do material entre a rosca e a parede do cilindro, diminuindo o comprimento das fibras e reduzindo a eficiência da fibras como agentes de reforço (KARSLI; AYTAC, 2013).

Unterweger e colaboradores (2020) analisaram o impacto do comprimento das fibras e da concentração das fibras nas propriedades mecânicas e na condutividade elétrica dos compósitos de PP com 5, 10, 15% de CFs curtas. Perceberam que as propriedades mecânicas e elétricas dependem do comprimento das fibras. A otimização do processo e alteração da concentração das fibras, proporcionou melhor integridade das fibras, resultando no aumento do desempenho mecânico e elétrico do compósito obtido (UNTERWEGER et al., 2020).

Hwang e Cho (2019) avaliaram algumas propriedades dos compósitos de ABS com CFs obtidas por dois processos diferentes. No primeiro processo, foram obtidos compósitos com CFs com comprimentos de 6, 12 e 24 mm, utilizando uma extrusora monorosca para fundir a resina polimérica e incorporar o filamento da CFs contínuo na resina, com o auxílio do processo

de pultrusão. No segundo processo, foi utilizado uma extrusora dupla rosca corrotacional, na qual o polímero foi misturado com CFs de 6 e 12 mm de comprimento. Os corpos de prova dos compósitos foram obtidos por injeção e caracterizados por ensaios mecânicos. Os autores observaram que os compósitos obtidos pelo primeiro processo, apresentaram maiores valores de resistência à tração e flexão e módulo em tração e flexão, HDT e resistência ao impacto comparados aos compósitos obtidos pelo segundo processo com os mesmos comprimentos iniciais das fibras. De acordo com os autores, o aumento da propriedade está relacionado à maior razão de aspecto das fibras mantida no primeiro processo.

As análises de DMA demonstraram que os módulos de armazenamento dos compósitos aumentaram em comparação com o polímero puro, por outro lado o tan δ diminuiu. Os módulos de armazenamento dos compósitos obtidos pelo primeiro processo foram maiores que os compósitos obtidos pelo segundo processo. De acordo com os autores, a alta razão de aspecto das fibras restringem a mobilidade da estrutura do polímero, aumentando o módulo de armazenamento e diminuindo o módulo de perda. Portanto ao comparar os dois processos, o primeiro processo de obtenção dos compósitos com fibras de carbono contínuas foi mais eficaz, devido à integridade e comprimento das fibras (HWANG; CHO, 2019).

2.3.1 Compósitos poliméricos de matriz termoplástica com fibras de carbono

Os compósitos constituídos principalmente por resinas termofixas e fibras de carbono longas e contínuas vêm sendo extensamente utilizados industrialmente na fabricação de equipamentos esportivos, de recreação, em estruturas de aeronaves sejam elas militares ou comerciais, helicópteros, entre outras aplicações que necessitam elevado desempenho. (SOUTO; CALADO; PEREIRA, 2015)

No entanto, o interesse científico e tecnológico no desenvolvimento de compósitos de matriz termoplástica e fibras de carbono curtas tem crescido atualmente. A seguir são apresentados trabalhos envolvendo principalmente poliamidas e fibras de carbono.

Molnár e colaboradores (1999) desenvolveram compósitos de PA6 com CFs curtas, por uma extrusora dupla-rosca, com concentrações de CFs variando de 0 a 16,1% em massa. Os corpos de provas de impacto foram obtidos por injeção variando-se a taxa de injeção entre 10 e 100%. Mediante da microscopia óptica foi possível observar a diminuição do comprimento médio da CFs com o aumento da concentração das fibras e com o aumento da taxa de injeção.

Os resultados dos ensaios de impacto mostraram que todas as composições apresentaram comportamento frágil, com menores concentrações de CFs. O aumento da concentração de CFs e da taxa de injeção, promoveram aumento da rigidez e tenacidade dos compósitos (MOLNÁR et al., 1999).

Karsli e Aytec (2013) produziram compósitos de PA6 reforçados com CFs, variando o teor de fibra e seu comprimento, por meio de extrusora dupla rosca e injeção dos corpos de prova e avaliaram suas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas. Os autores observaram que o aumento da quantidade das CFs promove um aumento nos valores da resistência à tração, módulo e dureza.

Também constataram que o comprimento das fibras avaliada, após a obtenção dos compósitos, apresentou-se na faixa de 0 a 50µm e não resultou num efeito sobre os valores de resistência à tração, módulo e dureza, devido ao mecanismo de falha que contribui para formação de microfissuras que se iniciam na extremidade da fibra e se propagam ao longo do comprimento desta, se espalhando pela matriz. Quando a fissura atinge valor crítico, ocorre a fratura no compósito. Portanto o número de extremidades de fibra está relacionado diretamente com esta falha. O maior comprimento da fibra aumenta a tensão na ruptura dos compósitos, devido ao menor número de extremidades de fibras no compósito.

Os ensaios de DMA demonstraram que os valores do módulo de armazenamento e módulo de perda aumentaram com o aumento da quantidade de fibras de carbono, e as micrografias obtidas por MEV demonstraram que a maioria das fibras estavam desacopladas da matriz polimérica, contribuindo para que o comprimento da fibra não influenciasse nas propriedades dos compósitos. Os autores concluíram que se pode alterar o processo de obtenção dos compósitos para conseguir melhores propriedades (KARSLI; AYTAC, 2013).

Kawai e colaboradores (2019) desenvolveram compósitos de PA6 em filmes com CFs curtas em fração de volume de 20%, por processo de prensagem a 250°C, fabricando placas com espessura de 2,5 mm. As placas foram cortadas em placas quadradas de 300 mm, para ensaios de resistência à fadiga e corpos de provas para ensaios de tração e compressão. Os ensaios foram realizados nas temperaturas 23, 70 e 130°C. A resistência à tração e à compressão apresentaram uma diminuição de 27% e 44%, respectivamente, com o aumento da temperatura para 130°C. Os ensaios de resistência à fadiga mostrou que a sensibilidade média à solicitação de fadiga aumenta com o aumento da temperatura (KAWAI et al., 2019).

Kim e colaboradores (2019) analisaram o efeito das condições de processamento de compósitos de PA6 com CFs e Al_2O_3 nas suas propriedades mecânicas e térmicas. Os compósitos de PA6/Al_2O_3/CF nas seguintes composições: 100/0/0, 40/60/0, 35/65/0, 45/50/5, 40/50/10 e 30/60/10 utilizando uma extrusora dupla rosca e posteriormente injeção dos corpos de prova. A composição com 30/60/10 foi obtida variando a rotação das roscas (300, 400 e 500 rpm) e os parâmetros de temperatura (250, 270 e 290°C) da extrusora dupla rosca. A resistência à tração e flexão apresentou diminuição com o aumento da concentração de Al_2O_3, e apresentou aumento com a adição da CFs. A resistência ao impacto não apresentou diferença significativa entre as composições. Por meio dos ensaios de MFI e de condutividade térmica, perceberam que houve uma diminuição destas propriedades com o aumento da proporção de Al_2O_3 e CFs.

A variação dos parâmetros de extrusão na composição com 30/60/10 foi avaliada e os autores notaram que a resistência à tração, alongamento, resistência à flexão, módulo de flexão e MFI, aumentaram com aumento da temperatura de 250°C para 290°C e da rotação das roscas de 300 para 500 rpm. A condutividade aumentou ligeiramente com o aumento de temperatura, mas não apresentou uma relação linear com os valores de rotação das roscas. Mediante as análises de MEV foi possível identificar que as cargas estavam separadas e distribuídas na matriz polimérica (KIM; KIM; JEON, 2019).

Liao e colaboradores (2017) desenvolveram compósitos de PA12 com diversas concentrações de CFs (0, 2, 4, 6, 8 e 10% em massa) com diâmetro de 6 a 7 µm e comprimento de 15 a 20 mm. Os compósitos foram obtidos por extrusão e as propriedades de tração e flexão foram avaliadas. Os autores observaram aumento da resistência à tração e flexão de todos os compósitos. O compósito com 10% de CFs longas apresentou aumento de 102 e 346%, respectivamente, em relação ao polímero puro, sem alterar de forma significativa a resistência ao impacto, de 22,5 para 24,8 kJ/m².

Além disso, notaram que ocorreu aumento da temperatura de cristalização e degradação, cerca de 3,5 e 7,5°C, respectivamente, com a adição de 10% de fibra de carbono. Em relação à condutividade térmica do PA12 puro (0,221 W/m/K), detectaram aumento da condutividade térmica no compósito para 0,835 W/m/K. Portanto esse material desenvolvido apresentou melhores propriedades, devido à distribuição e orientação das CFs longas na estrutura da PA12 (LIAO et al., 2017).

Aparna e colaboradores (2018) analisaram os efeitos do compatibilizante de PP-g-M na blenda de PA6 com PP (70/30) e incorporação das CFs curtas, variando a quantidade de PP-g-

MA entre 3 e 5 phr em massa e o teor de CFs curtas de 0 a 5% para aplicações com umidade. Os compósitos foram obtidos utilizando-se uma extrusora dupla rosca co-rotacional e os corpos de prova foram obtidos por injeção. Os resultados de FTIR mostra que existem reações entre a PP-g-MA e PA6.

Os compósitos com agente compatibilizante apresentaram uma pequena diminuição da resistência à tração, rigidez, impacto e aumento do alongamento. Com as análises de MEV foi observado que os compósitos CFs sem compatibilizantes apresentaram fraturas frágeis, e os compósitos com compatibilizantes apresentaram fraturas dúcteis, devido à boa adesão entre a interface da CFs e a blenda, indicando que o PP-g-MA atuou como compatibilizante para o compósito PA/PP/CF. A resistência a tração dos compósitos após a saturação de água apresentaram um aumento de 50% em comparação a PA6 pura, indicando que este compósitos podem ser utilizados em aplicação com umidade (APARNA; PURNIMA; ADUSUMALLI, 2018).

Alguns trabalhos descrevem a influência de tratamentos superficiais das CFs nas propriedades mecânicas e morfologia dos compósitos de poliamida reforçadas com CFs.

Hendlmeier e colaboradores (2020) desenvolveram compósitos de PA6 com CFs curtas com diferentes tratamentos superficiais, na concentração de 13,5% em massa. Uma das CFs (EP) foram tratadas para apresentar melhor compatibilidade com resina epóxi, enquanto as CFs (PA) foram tratadas para apresentar melhor compatibilidade com a PA6. Foi utilizado um banho com bicarbonato de amônio para alterar a condutividade das CFs para 8 µS/cm (baixo) e 16 µS/cm (alta) sendo que a corrente aplicada foi de 0,5 a 1,5 A/m^2.

Os compósitos foram obtidos utilizando uma extrusora dupla rosca, e as CFs foram incorporadas utilizando um alimentador volumétrico. Os corpos de prova de tração e flexão foram obtidos por prensagem a quente. Quatro composições foram obtidas: EP1 (baixa condutividade), EP2 (alta condutividade), PA1 (baixa condutividade) e PA2 (alta condutividade).

A resistência à tração e o módulo dos compósitos foi superior à resistência à tração da PA6 pura, mas não foram influenciadas pelo tratamento superficial das fibras. Por outro lado, a resistência à flexão e módulo em flexão dos compósitos contendo CFs tratadas com condutividades mais baixa, apresentaram melhor desempenho em comparação às CFs com condutividade alta (HENDLMEIER et al., 2020).

Luo e colaboradores (2014) produziram compósitos de PA6 com 20% de CFs com 6 mm de comprimento e 7 µm de diâmetro, variando-se a proporção de silano como agente de acoplagem. Os compósitos foram obtidos em uma extrusora monorosca e posterior a injeção dos corpos de prova.

Os autores observaram que o tratamento realizado nas CFs com a solução de silanos foi eficiente. Análises de MEV das fibras tratadas mostraram que o silano recobriu a fibra, formando uma camada na superfície e atuou como lubrificante, diminuindo possíveis danos durante o processo de fabricação dos compósitos. As amostras com concentração de silano acima de 6%, apresentaram distribuição homogênea das CFs na PA6, que possibilitou melhora na adesão entre os componentes. A análise de MEV identificaram que as CFs, estavam completamente aderidas na estrutura polimérica e que as CFs com menor concentração silano, formaram aglomerados na PA6.

Os autores perceberam aumento na resistência à tração e à flexão nas amostras com a concentração de 22% silano em massa em relação as CFs, evidenciando melhora nas transferências de tensão entre a resina polimérica e as CFs. (LUO et al., 2014).

Sang e colaboradores (2016) desenvolveram compósitos de PA6 com CFs tratadas com silano com 10 e 20% em massa, por processo extrusão dupla rosca e posterior injeção dos corpos de prova. Os autores observaram aumento da resistência à tração, resistência à flexão e resistência ao impacto dos compósitos em comparação com a PA6 pura. O compósito contendo a CFs tratada com 20% de silano apresentou os maiores valores.

A análise de MEV foi observado que a PA6 pura sofreu uma deformação plástica antes da completa fratura, enquanto o compósito de PA6/CF sem o tratamento, as CFs apresentaram descolamento da matriz. Já os compósitos contendo a CFs modificada apresentou maior aderência fibra - matriz e poucos espaços vazios foram evidenciados entre a matriz e as CFs. Ensaios de DSC indicaram aumento de cristalinidade da PA6 com o tratamento superficial de silano nas CFs (SANG et al., 2016).

Peng e colaboradores (2020) desenvolveram compósitos de PA6 com CFs para moldagem de deposição do fundido (FDM) para a fabricação de estruturas em “favo de mel” com melhor desempenho mecânico e custo baixo. Os compósitos na forma de filamentos foram fabricados utilizando uma extrusora dupla co-rotativa para mistura da PA6 com 10% em massa das CFs tratadas com silano. Os filamentos foram secos durante a noite em uma estufa de ar

circulante a 60°C e, posteriormente, os corpos de prova de tração foram impressos em ângulos de 0°, 45°/-45° e 90° e estrutura de em “favo de mel”.

O compósito de PA6/CF com direção de impressão 0° apresentou resistência à tração e modulo de 128 MPa e 3,96 GPa, sendo maiores que as amostras com 45°/-45° e 90°. Estes resultados estão relacionados a melhor adesão entre as CFs e a PA6, e a orientação e distribuição das CFs, devido ao processo de direcionamento das CFs pelo processo de impressão FDM (PENG et al., 2020).

2.4 ÓXIDO DE GRAFENO COMO AGENTE DE ACOPLAGEM

O agente de acoplagem tem como função proporcionar a interação entre a fase matriz (polímero) e a fase dispersa (carga) tanto para polímeros que são apolares ou polares, com a finalidade de aumentar a interação entres os componentes. Dessa forma, podem ser utilizados agentes de acoplagem que podem modificar quimicamente a estrutura do polímero ou da carga. Portanto os agentes de acoplagem podem ser incorporados na matriz polimérica, tornando o polímero funcionalizado ou incorporados na carga, alterando a superfície desta, facilitando a interação entre os materiais (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

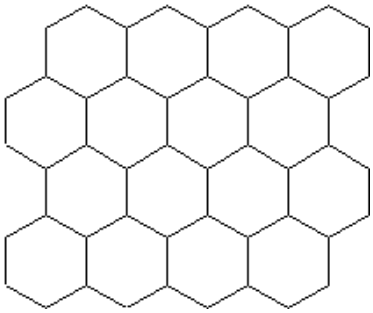
Entre os agentes de acoplagem que existem comercialmente para matrizes poliméricas reforçadas com fibras, os mais utilizados são os organossilanos, que são constituídos basicamente por átomos de silício e hidrogênio em sua estrutura molecular. O seu mecanismo de reação ocorre com as outras estruturas moleculares por meio dos grupos de silano que reagem com o reforço inorgânico e com polímero termoplástico ou termorrígido, aumentando a interação entre as fases (BOLGAR et al., 2016).

Nos últimos anos, pesquisas têm sido realizadas utilizando o óxido de grafeno como agente de acoplagem em compósitos de matrizes poliméricas e fibras de carbono (Karatas, 2019, Chu, 2019, Ma 2018, Zhang, 2015, pata 2016, Ashori 2016, Li 2015). Nos próximos itens serão apresentados a estrutura, propriedades e métodos de obtenção do grafeno e do óxido de grafeno e alguns trabalhos científicos que utilizaram o óxido de grafeno como agente de acoplagem para poliamidas reforçadas com fibras de carbono.

2.4.1 Grafeno (G) e Óxido de grafeno (GO)

O grafeno (G) ou grafeno monocamada pode ser definido como uma única camada de hexágonos de carbono, ligados por ligação C – C hibridizada sp^2 com nuvens de elétrons-*p* (TAKAI; TSUJIMURA; INAGAKI, 2019), conforme a Figura 5. É um cristal bidimensional (2D), podendo ser considerado estrutura básica para construção de outros materiais de carbono e de outras estruturas de dimensões diferentes, como fulerenos, nanotubos de carbono (1D) e grafite empilhado (3D) (CHEN; TANG; LI, 2010).

Figura 5-Monocamada de grafeno.



Fonte: Autor "adaptado de" F. Schaffel, 2013, p. 7.

A estrutura do grafeno possuí características peculiares como grande área superficial (2630 m^2g^{-1}), alta mobilidade intrínseca (200 000 cm^2 v^{-1} s^{-1}), condutividade térmica (~5000 $Wm^{-1}K^{-1}$), alto modulo de Young (~1.0 TPa) e transmitância óptica de (~97,7%) (ZHU et al., 2010). Essas características permitem que o grafeno seja aplicado em diversas áreas de aplicações como mecânicas (AKINWANDE et al., 2017), térmicas (KUMAR; SHARMA; DIXIT, 2020), funcionalização de fibras poliméricas com grafeno (JI et al., 2016), eletroquímica (CHEN; TANG; LI, 2010), transistores de efeito de campo (ASAD et al., 2020), armazenamento e/ou geração de energia (BROWNSON; KAMPOURIS; BANKS, 2011), entre outras.

A síntese do grafeno está relacionada a qualquer processo de obtenção e/ou fabricação de grafeno, classificados de modo geral como: *top-down* e *bottom-up*, sendo utilizado de acordo com o tamanho pretendido da amostra, florescência do produto e pureza (BHUYAN et al., 2016)

O processo de síntese *top-down* consiste na produção do grafeno pelo processo de redução ou esfoliação do grafite em pó, usando os seguintes métodos: esfoliação mecânica,

esfoliação química em fase líquida (LPE), esfoliação eletroquímica e oxidação química. O processo de síntese *bottom-up* utiliza compostos de hidrocarbonetos, por meio dos seguintes métodos: pirólise térmica, síntese assistida por laser, crescimento epitaxial, CVD e síntese orgânica (KUMAR et al., 2021).

O primeiro processo de obtenção do grafeno ocorreu pela clivagem micromecânica do grafite em 2004, rendendo o prêmio Nobel de Física em 2010 aos cientistas Andre Geim e Konstantin Novoselov. Esse processo consiste em aplicar a fita adesiva ao grafite diversas vezes, utilizando uma força normal, alcançando uma única camada de grafeno de qualidade e grande área superficial. Infelizmente esse método é limitado ao laboratório, sendo praticamente impossível a sua aplicação em escala industrial, devido à sua baixa produtividade (YI; SHEN, 2015).

Outro método utilizado com o auxílio de forças mecânicas para obtenção do grafeno é o processo de esfoliação de fase líquida assistida por sonicação (LPE) que consiste em três etapas principais: dispersão do grafite em solvente, esfoliação e purificação. O grafite é disperso em solvente e, em seguida, ocorre o processo de ultrassonicação, que proporciona o crescimento e colapso das microbolhas ou vazios, provavelmente relacionado a flutuação de pressão ao meio, que atuam nas camadas do grafite, induzindo a esfoliação. Em seguida, acontece a interação entre o solvente e o grafeno diminuindo a tensão interfacial entre o líquido e as folhas de grafeno, contribuindo para dispersão das mesmas (CIESIELSKI; SAMORÌ, 2014). Posteriormente, ocorre a centrifugação, com a finalidade de remover as partículas grandes de grafite não dispersas (KUMAR et al., 2021). Essa metodologia vem sendo estuda em meios acadêmicos e industriais, devido à produtividade mediana e boa qualidade a custos razoáveis de fabricação (LI et al., 2020).

O processo de deposição de vapor químico (CVD), ocorre pela deposição do grafeno de alta qualidade em diversos substratos de metal de transição, sendo os mais comuns o cobre e níquel (BHUYAN et al., 2016). Neste processo, antes da deposição do vapor químico na superfície do metal de níquel, ocorre mistura e aquecimento dos gases H_2 e CH_4 a 1000 °C. Isso resulta na formação de gradiente de concentração entre a massa e a superfície do metal, contribuindo para que os átomos de carbono se difundam na superfície do metal de níquel. Posteriormente ocorrerá a formação de grafite devido à saturação. Na condição de pressão ambiente, ocorre a formação de 1 à 12 camadas de grafeno na superfície do filme de níquel policristalino (MANAWI et al., 2018).

Além disso, o processo CVD pode fornecer diversos tipos de materiais em diferentes composições e formas, como carbonetos, nitretos, oxinitretos, carbono na forma de fluorocarbonos, grafeno, nanototubos e outros (FOTOVVATI; NAMDARI; DEHGHANGHADIKOLAEI, 2019).

O processo CVD permite a obtenção de grafeno de alta qualidade e grande área superficial sendo considerado um processo relativamente simples. Entretanto o CVD gera alguns subprodutos gasosos tóxicos, sendo removidos da câmara de reação por gás (MANAWI et al., 2018).

O método eletroquímico tem grande potencial em comparação aos processos *top-down* que apresentam tempo prolongado de obtenção do grafeno, utilização de produtos químicos agressivos e geração de defeitos. Também apresentam potencial em comparação ao processo *botton-up,* que resulta em produtos 2D ultrafinos e com grande área superficial, mas são caros, complexos e exigem condições de altas temperatura e vácuo, além de necessitar de etapas de transferência para transferir os produtos 2D da superfície do metal, dificultando dessa forma, o controle de fabricação, induzindo defeitos ou impurezas nos produtos obtidos. Portanto, o processo eletroquímico possui baixo custo de fabricação, alta escala industrial, qualidade relativa e poucos defeitos e níveis de oxidação ajustáveis (YU et al., 2015), (YANG et al., 2019).

O processo de esfoliação eletroquímica utiliza o grafite como eletrodo, aplica-se carga negativa ou positiva no grafite, promovendo a intercalação de íons com cargas opostas, viabilizando o processo de esfoliação. A esfoliação anódica ocorre por meio da intercalação de ânions e qualquer intercalação de espécies em meio ao grafite, onde uma corrente elétrica retira os elétrons do anodo, gerando uma carga positiva. Essa carga promove a intercalação dos íons negativos, que aumentam os espaços entre a folhas de grafeno, contribuindo com a esfoliação das folhas (YU et al., 2015).

O processo anódico acarreta oxidação da superfície, relacionada ao grande potencial positivo aplicado e, dessa forma, diminuindo a qualidade do grafeno. Portanto, o processo catódico, demonstra ser promissor, pois o processo oxidativo não ocorre em razão do potencial altamente negativo aplicado, contribuindo com o aumento da qualidade do grafeno (LI et al., 2018).

O processo catódico consiste na aplicação de um potencial negativo ao grafite em camadas, levando a intercalação de íons positivos pertencentes a solução, podendo esta

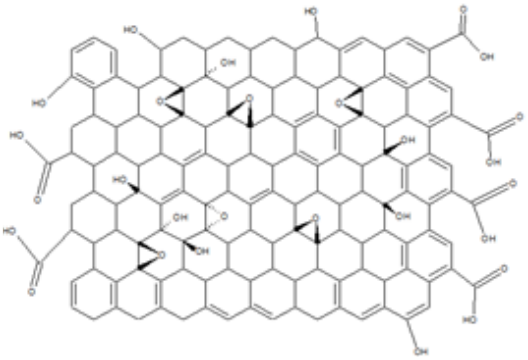
acompanhada a co-intercalação de moléculas do solvente, promover a expansão do material, contribuindo para exfoliação (AMBROSI; PUMERA, 2018).

O método de obtenção química para síntese do grafeno ocorre pela oxidação química e esfoliação do grafite, onde são aplicados ácidos e sais que promovem a oxidação do grafite, aumento o espaço entre as camadas devido à formação de grupos funcionais oxigenados, que reduzem as forças da van de Waals entre as camadas do óxido de grafite. Em seguida ocorre a esfoliação do óxido de grafite pelo processo de ultrasonicação separando as camadas com diversas espessuras formando o óxido de grafeno (BHUYAN et al., 2016), (TRIVEDI; LOBO; RAMAKRISHNA MATTE, 2019).

As folhas de óxido de grafeno são submetidas a métodos térmicos, químicos, eletroquímicos, hidrotérmicos, microondas e fotorredução, para obtenção do óxido de grafeno reduzido (rGO), que possui algumas propriedades inferiores ao grafeno. Entretanto esse processo é considerado extremante promissor para produção de óxido de grafeno, devido à possibilidade de produção em alta escala e boas propriedades do produto obtido (KUMAR et al., 2021).

O óxido de grafeno (GO) possuí regiões com anéis alifáticos de seis membros e regiões aromáticas com anéis de benzeno não oxidados. A superfície da monocamada é constituída por duplas ligações, entidades aromáticas e grupos epóxi dispostos de forma aleatória, que formam uma grade de carbono aproximadamente plana. Os átomos de carbono, ligados aos grupos de hidroxilas, possuem uma configuração tetraédrica relativamente distorcida, possibilitando possível envergadura da monocamada. Já os átomos oxigenados possuem concentração variável, estando localizados acima e abaixo da grade de carbono, conforme a Figura 6 (BRISEBOIS; SIAJ, 2020).

Figura 6-Estrutura molecular do óxido de grafeno.



Fonte: Autor “adaptado de” Stewart D.; Mkhoyan K, 2012, p. 439.

Foram identificados grupos endoperóxidos, que promovem a toxidade celular. Portanto quanto maior for o número de defeitos na estrutura do GO, a estrutura torna-se mais complexa, devido à superoxidação que pode gerar pequenos detritos oxidativos que são adsorvidos à superfície do GO e formação de CO_2.

Os defeitos na rede e os grupos funcionais determinarão as propriedades do GO. Desta forma, ao inserir defeitos de vacância nas bordas e dentro dos flocos, estes podem ser funcionalizados por cetonas ou lactóis, lactonas, grupos de hidroxila fenólicas, ácidos carboxílicos e hemiacetais (NISHINA; EIGLER, 2020).

Com o avanço das pesquisas cientificas voltadas ao óxido de grafeno, foi possível identificar que o GO pode ser derivado do óxido de grafite, aumentando a perspectiva da sociedade científica com resultados mais tangíveis em termos de produção e comercialização, devido à flexibilidade e baixo custo (SUN, 2019).

A síntese do GO normalmente ocorre por duas etapas de oxidação de intercalação de oxidante e descascamento das folhas e existem diversos métodos de obtenção, que apresentam vantagens e desvantagens (YU et al., 2020).

Os primeiros métodos de obtenção dos GO foram desenvolvidos em 1859, Brodie descobriu uma nova estrutura de grafeno, proveniente do tratamento do grafite utilizando o $KClO_3$ e HNO_2, dessa forma, sintetizando o oxido de grafite. Após alguns anos, em 1898 Staudenmaier desenvolveu outro processo para obtenção do oxido grafite, com a adição lenta do $KClO_3$ em uma mistura de HNO_2 e H_2SO_4. Em 1958, Hammers e colaboradores apresentaram outra reação com a mistura de $KMnO_2$, $NaNO_3$ em H_2SO_4 obtendo oxido de grafite com muitos grupos funcionais, melhorando a sua aplicabilidade (FARJADIAN et al., 2020).

Existem outros métodos de oxidação do grafite na literatura para obtenção do GO baseados na técnica de Hummers, substituindo, diminuindo ou aumentando a concentração de alguns reagentes e variando o tempo de reação. Estas alterações tinham o objetivo de melhorar o rendimento, diminuir o custo de fabricação, diminuir os defeitos e aumentar os grupos funcionais na estrutura da monocamada do GO (IKRAM; JAN; AHMAD, 2020).

Nessa pesquisa foram utilizados o processo de Hummers modificado para obtenção do GO. Nos próximos parágrafos serão descritos alguns trabalhos que descrevem as alterações do método e nos reagentes utilizados para obtenção do GO.

Shen e colaboradores (2009) produziram GO baseados no método de Hummers e nanoplacas de grafeno, pela reação do peróxido de benzoíla (BPO) com o grafite, permitindo a esfoliação completas das folhas de GO em folhas individuais. Posteriormente, ocorreu o processo de redução, produzindo nanoplacas individuais de rGO. Esse método permite a compreensão que o grafite pode ser tratado por meios químicos comuns e gerar GO estável, sem a necessidade de utilizar solventes, facilitando a possibilidade de processamento de matérias provenientes do grafeno (SHEN et al., 2009).

Marcano e colaboradores (2010) desenvolveram outro método de obtenção do GO baseado no método de Hummers, excluindo o $NaNO_3$ e aumentando a quantidade de $KMnO_4$, ao realizarem a reação com mistura de H_2SO_4/H_3PO_4 na proporção de 9:1. Os autores detectaram maior quantidade de GO hidrofílico, maior eficiência no controle da temperatura e a não geração de gases tóxicos, aumentando a possibilidade desse método ser utilizado para produção em larga escala do GO (MARCANO et al., 2010).

Zaaba e colaboradores (2017) utilizaram em sua pesquisa método de Hummers modificado, com a finalidade de verificar a influência dos solventes acetona e etanol na estrutura e propriedades elétricas do GO. Os pesquisadores utilizaram o mesmo método de Marcano e colaboradores (2010) para obtenção do GO. Posteriormente foram preparadas as amostras de GO com soluções de acetona (A-GO), etanol (E-GO) e colocadas em pastilhas de silício e giradas a 2.000 rpm por 20s, em seguidas as amostras revestidas com silício foram aquecidas em uma placa a 80°C por 10 min, repetindo essa etapa por 10 vezes. E depois, foi utilizado o mesmo processo de revestimento nas amostras de eletrodo interdigitado (IDA) com a finalidade de analisar as propriedades elétricas. Por meio das análises realizadas, foi possível perceber que acetona e etanol influenciam levemente os resultados na síntese do GO. A estrutura da amostra E-GO, observada por SEM, apresentou grandes aglomerados e maior fluxo

de corrente, devido aos maiores contatos entres os flocos de GO, comparada à amostra A-GO. A análise de FTIR demonstra que ambas as amostras possuem os grupos funcionais, como epóxi, carboxilia, hidroxila e carbonila. A técnica de DRX mostra que o espaçamento entres as camadas da amostra A-GO são levemente maiores do que amostra de E-GO. Com o auxílio de picoamperímeto, foi possível perceber que o GO produzido atua como isolante, e a A-GO possuí fluxo de corrente mais fraca que E-GO, demonstrando que E-GO tem fluxo de corrente maior, devido ao contato entre os floco de GO, mostrado na técnica se SEM (ZAABA et al., 2017).

2.5 GO COMO AGENTE DE ACOPLAGEM PARA MATERIAIS POLIMÉRICOS REFORÇADAS COM CFS.

Com o desenvolvimento de novas técnicas de obtenção e funcionalização do GO, este vem sendo aplicado como agente de acoplagem para compósitos reforçados com as fibras de carbono (CFs), revestindo as fibras e aumentando ligação entre a fase matriz e a fase reforço de compósitos poliméricos (MOHAN et al., 2018).

Jiang e colaboradores (2016) avaliaram o processo de deposição eletroforética do GO na superfície das CFs, resultando numa melhora da rugosidade da CFs, aumentando de forma substancial o intertravamento mecânico entre a CFs e a matriz polimérica de epóxi, promovendo aumento das propriedades mecânicas dos compósitos (JIANG et al., 2016a).

Com o mesmo objetivo, Liu e outros pesquisadores (2018), incorporaram o GO na superfície da CFs utilizando banho ultrassônico com a imersão das CFs durante 24 horas sob agitação moderada. Em seguida, incorporaram a resina polimérica PEEK, formando compósitos pelo meio do processo de prensagem a quente, a 380°C por 30 min e pressão de 5 MPa. Os autores avaliaram os efeitos das ligações de van der Waals, interações zwitteriônicas (interações que possuem mesmo números de ânions e cátions, apresentando neutralidade de carga (LASCHEWSKY, 2014)) e ligações covalentes na interface dos compósitos CF-v-GO/PEEK, CF-nc-GO/PEEK e CF-c-GO/PEEK e constataram que os compósitos com GO apresentaram resultados melhores que o compósito sem o agente de acoplagem. Mediante os ensaios de resistência à flexão, resistência ao cisalhamento interlamelar, concluíram que as interações zwitteriônicas do compósito CF-nc-GO-PEEK são mais fracas que o compósito CF-c-

GO/PEEK, e as interações de van der Waals são mais fortes que os outros. Portanto, o compósito que continha ligações covalentes no intertravamento entre a resina polimérica e o híbrido apresentou aumento de 28,7% de resistência à flexão em relação aos demais compósitos. Análises de MEV mostraram que o compósito que possuía interações zwitteriônicas apresentou algumas fibras sem recobrimento, diferente dos demais compósitos constituídos pelas ligações de van der Waals e covalentes (LIU, 2018).

Pathak e colaboradores (2016) desenvolveram compósitos de resina epóxi e CFs com a incorporação do GO em concentrações variando de 0,1 a 0,6% em massa. A manta de CFs foi impregnada pela mistura de resina epóxi mais GO e o compósito foi obtido por prensagem a quente. Os compósitos obtidos foram caracterizados por ensaios mecânicos e apresentaram aumento da resistência e do módulo em flexão em comparação ao compósito sem GO. Esse resultado evidenciou o GO atuou como agente de acoplagem criando uma interface entre as CFs e a resina polimérica. Análises de MEV mostraram que os as fibras estavam totalmente aderidas na matriz do termofixo, enquanto os compósitos que não possuíam o tratamento com o GO, apresentaram vazios entre as CFs a resina polimérica (PATHAK, 2016).

Li e colaboradores (2015) elaboraram compósitos de polietersulfona (PES) com fibras de carbono curtas (CFs) com 12,5% de concentração em massa. As CFs foram revestidas em uma solução com GO, variando-se a concentração deste entre 0 e 1,00 %, por 24 horas sob agitação. Posteriormente, as CFs + GO foram secas a 100°C. Os compósitos foram obtidos por extrusão, utilizando uma extrusora dupla rosca e os corpos de provas foram obtidos por injeção. Também foram preparados compósitos de PES com CFs e aplicado diretamente o óxido de grafeno nas concentrações de 0,20 e 0,50% por meio do processo de injeção, para fins comparativos. Os resultados do MEV indicaram que houve interação entre o GO e a CFs, evidenciando o recobrimento desta com o GO. Entretanto, as CFs contendo 0,1% de GO apresentaram recobrimento parcial e as CFs contendo 0,5% de GO apresentaram recobrimento total em sua superfície. Todos os compósitos com incorporação de GO apresentaram os valores superiores de propriedades mecânicas comparados ao compósito sem GO, corroborando com as análises de MEV e demonstrando a efetividade do GO como agente de acoplagem (LI et al, 2015).

Ashori, Menbari e Bahrami (2016) analisaram as propriedades mecânicas e termomecânicas dos compósitos constituídos de PP com CFs recobertas com GO. As fibras de carbono curtas (CFs) foram adicionadas a soluções aquosas contendo o GO (xGnP) nas

concentrações de 0,5, 1,0 e 3,0% sob agitação por 24 horas. Em seguida, foram secas a 100°C. Os compósitos foram obtidos utilizando o misturador Brabender e os corpos de prova para ensaios mecânicos foram obtidos por prensagem. Com análise de MEV, observou-se que amostra com 0,5% de GO apresentou recobrimento parcial da superfície das fibras e as amostras com 1,0% demonstraram recobrimento total. A amostra com 3,0% exibiu o resultado semelhante à amostra com 0,5% de GO. Os compósitos contendo 0,5, 1,0 e 3,0% de GO em sua composição apresentaram aumento na resistência à tração, no módulo de tração e na resistência ao impacto em relação ao polímero puro e aos compósitos sem adição de GO. Porém os valores dos compósitos com 3,0% de GO foram menores que os demais compósitos. De acordo com os autores, esse resultado inferior foi devido à aglomeração das placas de grafeno, formadas pelas ligações de van der Waals que corroboram os resultados apresentados pelas análises de MEV (ASHORI; MENBARI; BAHRAMI, 2016).

Zang, Zhu e Jiao (2015) analisaram as propriedades mecânicas e elétricas dos compósitos de PA6 com CFs e GO. O GO foi adicionado a uma placa de Petri, na qual foram focalizados raios solares com uma lente convexa, que gerou o processo de esfoliação. Em seguida, o GO esfoliado foi modificado com poli (cloreto de dialildimetilamônio) (P-SG) e posteriormente introduzido na CFs (O-CF) já tratada com acetona e ácido nítrico, e imersa em água ultrapura em banho ultrassônico por 1 hora e posteriormente agitado por 12 horas. Em seguida as amostras foram filtradas e secas em uma estufa a 50°C. As CFs tratadas com GO modificado foram incorporadas na PA6 pelo processo de extrusão utilizando uma extrusora dupla rosca a 250°C. Os corpos de prova foram confeccionados por prensagem. Os resultados de FTIR confirmaram que a superfície das CFs foi enxertada com os grupos funcionais de oxigênio provenientes do GO modificado. Mediante as análises de MEV foi possível evidenciar a interação entre CFs tratada com GO modificado, por meio do aumento do diâmetro de fibra pura de 6,56 µm para 7,03 µm. Percebeu-se que houve interação entre a PA6 e as CFs em relação ao compósito sem o tratamento superficial da fibra. Os compósitos de PA6 com a CFs e GO modificado apresentaram aumento na resistência ao impacto, na resistência à flexão, no módulo em flexão e na condutividade elétrica em relação ao compósito sem a adição de GO (ZANG; ZHU; JIAO, 2015).

Cho e colaboradores (2020) desenvolveram compósitos de poliamida 66 (PA66) e CFs com GO funcionalizado com cloreto de acila (AGO) e nanotubos de carbono (CNTs) por meio da polimerização *in situ*. Os compósitos contendo GO apresentaram aumento da resistência à

tração e impacto em relação ao compósito sem adição de GO. Esses resultados foram considerados consequência do fortalecimento a interfase entre a matriz e a fibra. (CHO et al. 2020).

Jiang e outros pesquisadores (2016) fabricaram compósitos de poliuretano (PU) com CFs modificadas com GO. O GO foi adicionado a superfície das CFs por deposição eletrosférica, formando amostras de CFGO 0,1, 0,2 e 0,3%. Em seguida, as fibras sofreram um processo de recozimento a 150°C por 1 hora, com intuito de melhorar a interação entre os materiais. As CFs tratadas com GO foram adicionadas ao adipato de polierileno propileno glicol (ODX-218) sob agitação. Posteriormente o 4,40-difenilmentano diisocianato (MDI) foi adicionado. A reação foi mantida em período de 120 min a 80°C. Para remoção das bolhas de ar, foi utilizado uma bomba de vácuo por 30 min. Essa composição foi submetida ao processo de reação de extensão de cadeias, por agitação rápida no período de 2 min após adição do extensor de 1,4-butilenoglicol (BDO). Em seguida, foi realizada a vulcanização em molde de aço a 120°C por 1 h sob pressão de 10 MPa e a amostra foi acondicionado em estufa para processo de cura, durante 24 h a 120°C. Mediante as análises de espectroscopia de fotoelétrons de raio-X, foi possível evidenciar que houve aumento de grupos de oxigênio no compósito de PU com CFGO, de 6,80 para 25,96%, indicando a deposição das folhas de GO na superfície da CFs. As análises de MEV mostraram que nos compósitos que possuem GO, a fibra estava completamente aderida ao PU, em comparação ao compósito sem GO. A resistência à tração dos compósitos com GO aumentou cerca de 46% em comparação ao polímero puro (JIANG et al., 2016b).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados nesta pesquisa cientifica serão descritos nesta seção.

3.1 MATERIAIS

A poliamida 6 (PA6) utilizada foi gentilmente fornecida pela empresa Krisoll Resinas Plásticas Ltda, com seu nome comercial Sollamid B 2700 Natural. As especificações estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1-Propriedades do material Sollamid B 2700 Natural Krisoll.

Propriedades	Norma ASTM	Unidades	Valores	
			Condicionado	Seco
Físicas				
Peso específico	D792	g/cm³	1,14	
Anbsorção de umidade 24h - 23°C	D570	%	1,4	
Viscosidade relativa H_2SO_4	--	cm³/g	2,65 - 2,75	
Térmicas				
Temperatura de fusão	--	°C	214 - 220	
Resistência ao calor contínuo	--	°C	80	
Temperatura de deformação sob carga 0,46 MPa	D648	°C	180	
Mecânicas				
Resistência à tração na ruptura	D638	MPa	40	75
Módulo em tração	D638	MPa	1100	2900
Alongamento na ruptura	D638	%	250 - 300	50 - 100
Resistência à flexão	D790	MPa	40	95
Módulo em flexão	D790	MPa	1000	2800
Resistência ao impacto (IZOD-CP entalhado)	D256	J/m	150	50

Fonte: Autor, “adaptado de” folha de dados Krisoll Resinas, 2021.

As fibras de carbono (CFs) curtas com 3 mm de comprimento utilizada, Tenax®-E/J HT C261 3mm, foi disponibilizada pela empresa Parabor. As principais propriedades da CFs estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2-Propriedades típicas das CFs.

Propriedades Típicas	Valores médios	Unidades
Resistência à tração	4.500	MPa
Módulo elástico em tração	240	GPa
Alongamento máximo	1,9	%
Densidade de carbono	1,80	g/cm^3
Diâmetro do filamento	7	µm
Resistividade elétrica	1.380	µΩ-cm

Fonte: Autor, "adaptado de" folha de dados Teijin, 2021.

O óxido de grafeno (GO) foi obtido por pesquisadores do MackGraphe do Instituto Mackenzie de Pesquisas em Grafeno e Nanotecnologias. Os mesmos pesquisadores realizaram o processo de deposição do GO na superfície das fibras de carbono. As características do GO estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3-Características do GO.

GrO	Relação I_D/I_G	n° camadas	Altura (nm)	Tamanho lateral
4,5 g	1,0	6	0,8 – 5,8	~ 1,8 µm

Fonte: Autor, "adaptado de" Andrade, 2021, pg.30 – 41.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Produção do óxido de grafeno

O óxido de grafite (GrO) foi preparado a partir do pó de grafite por oxidação química, usando o método de Hummers modificado. Para esse processo, a reação foi conduzida em um reator de bancada modelo RC1e da Mettler Toledo, seguindo um controle preciso da temperatura em todas as etapas do processo. Após o processo de oxidação, o GrO foi lavado com água deionizada durante a filtragem em Kitassato com funil de Büchner, a vácuo e utilizando papel de filtro quantitativo, até atingir o pH=5. O produto obtido na filtragem foi transferido para um balão volumétrico de 1 L e avolumado com água deionizada.

A esfoliação do GrO foi realizada em ultrassom com banho de água, no equipamento da Elmasonic tamanho P. Foi esfoliado 100 mL de solução de GrO com concentração de 1 mg/mL de cada vez, durante 1 hora, com frequência de 37 Hz e troca de água do banho para manter a temperatura em torno de 30 °C. Dessa forma, após a esfoliação, foi obtida uma dispersão de óxido de grafeno (GO) (ANDRADE, 2021).

Essa etapa foi realizada pela aluna de mestrado Carolina Santos Andrade sob a orientação dos Prof. Dr. Ricardo Jorge Espanhol Andrade e Prof. Dr. Hélio Ribeiro, ambos membros do Instituto Mackenzie de Pesquisas em Grafeno e Nanotecnologias – MackGraphe.

3.2.1.1 Deposição do GO na superfície das fibras de carbono

A dispersão em água de GO (1 mg/mL) foi misturada a uma quantidade de fibras em um balão volumétrico, ficando sob agitação constante e aquecimento de até 80°C. Ao final do processo, a água teve sua completa remoção e as folhas de GO ficaram depositadas sobre a superfície da fibra. As proporções de volume de dispersão e massa de fibras foram escolhidas para se obter teores de percentual de GO em massa em relação à fibra com valores de 0,05; 0,1; 0,2 e 0,5%, conforme a Tabela 4.

Tabela 4-Composições das CFs recobertas com GO.

Híbridos	Fibras de Carbono (CFs)	Óxido de grafeno (GO)	Total (g)
CFGO 0,05%	CFs (119,94 g)	GO (0,06 g)	120,00 g
CFGO 0,1%	CFs (119,88 g)	GO (0,12 g)	120,00 g
CFGO 0,2%	CFs (119,76 g)	GO (0,24 g)	120,00 g
CFGO 0,5%	CFs (119,40 g)	GO (0,6 g)	120,00 g

Fonte: Autor, “adaptado de” folha de dados MackGraphe, 2021.

Essa etapa também foi realizada pela aluna de mestrado Carolina Santos Andrade sob a supervisão do Prof. Dr. Hélio Ribeiro, ambos membros do Instituto Mackenzie de Pesquisas em Grafeno e Nanotecnologias – MackGraphe.

3.2.1.2 Secagem das CFs recobertas com GO e a poliamida 6.

As amostras de CFGO, foram secas em uma estufa microprocessada de secagem do modelo Q317M da empresa QUIMIS. Inicialmente as amostras foram colocadas de forma individual em período de 24 horas em uma temperatura de 80°C. Após a secagem as amostras foram armazenadas de forma individual em sacos aluminizados para evitar o aumento de umidade nos híbridos. Em seguida, a PA6 foi seca por 4 horas a 80°C e armazenada em embalagem metalizada, com intuito de manter o percentual de umidade abaixo de 0,2%.

3.2.2 Obtenção dos compósitos por extrusão.

As composições dos compósitos de PA6/CF estão apresentadas na Tabela 5. A concentração de CFs foi mantida constante, variando-se a concentração de GO depositado na superfície da CFs.

Tabela 5- Formulações dos compósitos de poliamida 6 com o híbrido de CFGO.

Amostras	Compósito (CFGO)%	PA6 g	CF g	CFGO 0,05 g	CFGO 0,1 g	CFGO 0,2 g	CFGO 0,5 g
PA6	0	1500	0	--	--	--	--
PA6CF	7,5	1393,7	113	--	--	--	--
CFGO (0,05)	7,5	1476,1	--	119,7	--	--	--
CFGO (0,1)	7,5	1464,6	--	--	118,8	--	--
CFGO (0,2)	7,5	1471,8	--	--	--	119,3	--
CFGO (0,5)	7,5	1486,7	--	--	--	--	120,5

Fonte: Autor, 2021.

Os compósitos foram obtidos por extrusão usando uma extrusora monorosca de fabricação interna, pertencente a empresa Krisoll Resinas, com perfil de elementos de condução e cisalhamento, com diâmetro (D) de 34 mm e razão de comprimento sobre diâmetro (L/D) de 35,29 cm, e velocidade de rotação da rosca de 41,0 rpm. A alimentação ocorreu por gravidade utilizando o próprio funil da extrusora. As temperaturas utilizadas para obtenção dos compósitos estão mostradas na Tabela 6. O resfriamento do extrudado, ocorreu em uma banheira com água à temperatura ambiente, seguido da granulação dos filamentos.

Tabela 6-Perfil de temperatura utilizado na extrusão dos compósitos e poliamida pura.

Perfil de Temperatura	Unidade	Valor
Temperatura da Zona 1	°C	210
Temperatura da Zona 2	°C	215
Temperatura da Zona 3	°C	220
Temperatura da Zona 4	°C	220
Temperatura da Zona 5	°C	215
Temperatura da Zona 6	°C	215

Fonte: Autor, 2021.

3.2.2.1 Secagem das amostras

Os grânulos dos compósitos foram secos em uma estufa microprocessada de secagem do modelo Q317M da empresa QUIMIS por um período de 24 horas a 80°C. A cada duas horas foram medidas as amostras até atingir o percentual de umidade dos compósitos abaixo de 0,2%. A amostra de poliamida 6 pura foi seca utilizando o mesmo equipamento por 4 horas a 80°C.

3.2.3 Obtenção dos Corpos de Prova

Os corpos de provas foram obtidos pelo processo de injeção, utilizando uma injetora do modelo Batternfeld HM 60/350. Os parâmetros utilizados estão descritos na Tabela 7.

Após a injeção os corpos de provas foram acondicionados em ambiente climatizado a (23± 2) °C por um período mínimo de 48 horas, antes das realizações dos ensaios mecânicos.

Tabela 7-Parâmetros do processo de injeção dos compósitos e da poliamida 6 pura.

Parâmetros	Unidade	Valor
Temperatura do bico	°C	270
Temperatura zona 1	°C	265
Temperatura zona 2	°C	255
Temperatura zona 3	°C	220
Temperatura do molde	°C	50
Pressão de injeção	Bar	800
Pressão de recalque	Bar	700
Velocidade de injeção	cm^3/s	20
Velocidade de recalque	cm^3	5
Tempo de resfriamento	s	8
Volume de dosagem	cm^3	36
Pressão de contrapressão	Bar	100
Tempo de recalque	s	9

Fonte: Autor, 2021.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os compósitos foram caracterizados por ensaios mecânicos e térmicos. Os mesmos serão descritos a seguir.

3.3.1 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados por meio da máquina universal de ensaios Instron, modelo 5567, em duas condições. A primeira condição foi realizada para a obtenção da deformação na ruptura e limite de resistência com a velocidade de 50 mm/min e extensômetro com capacidade de 100% com abertura inicial de 50 mm.

Para a segunda condição foi utilizado o extensômetro de 10% de capacidade de deformação com abertura de 50 mm, com velocidade 5 mm/min até 1% de deformação, com objetivo de analisar o módulo elástico. Ambas as condições foram baseadas na norma ASTM D638. Foram analisados 5 corpos de prova de cada composição para cada condição de ensaio.

3.3.2 Ensaio de Flexão

Os ensaios de flexão foram realizados pela máquina universal de ensaios Instron, modelo 5567, utilizando a distância entre apoios de 50 mm e com a velocidade 1,3 mm/min, seguindo a norma ASTM D790. Foram analisados cinco corpos de prova de cada composição.

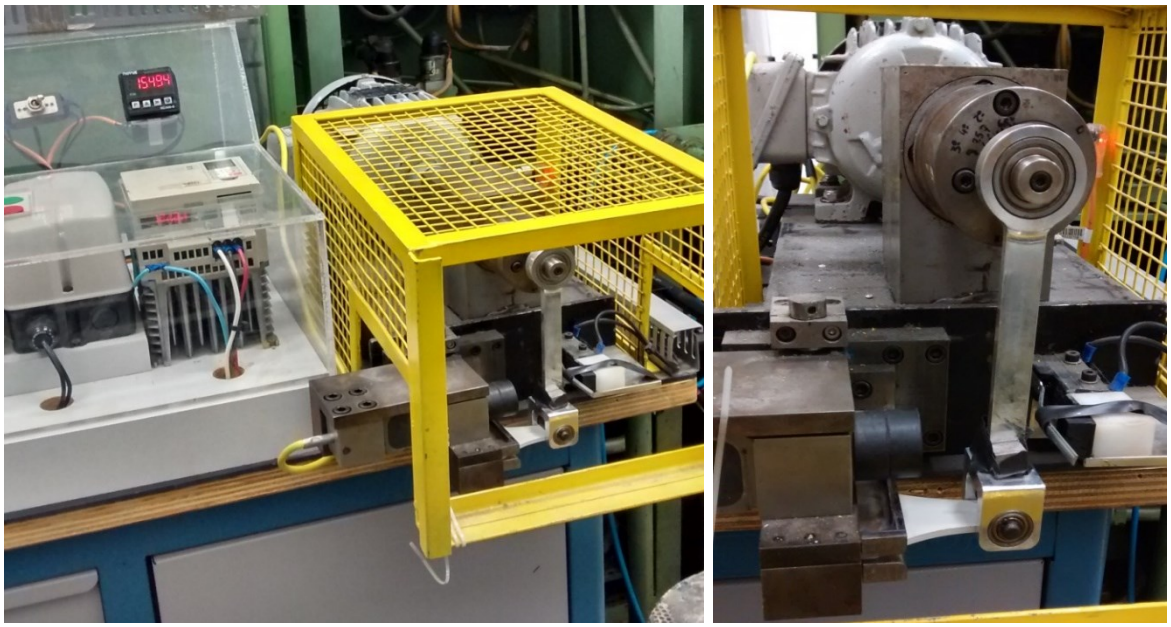
3.3.3 Ensaio de Resistência ao Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto Charpy foram realizados de acordo com a norma ASTM D 6110, pelo equipamento Instron, modelo Ceast 9050, usando pendulo de 1 J e em temperatura de 23°C. Foram analisados cinco corpos de prova de cada composição, com entalhe em V de 2 mm de profundidade e angulação de 45° a partir do centro do entalhe.

3.3.4 Ensaio de fadiga por flexão

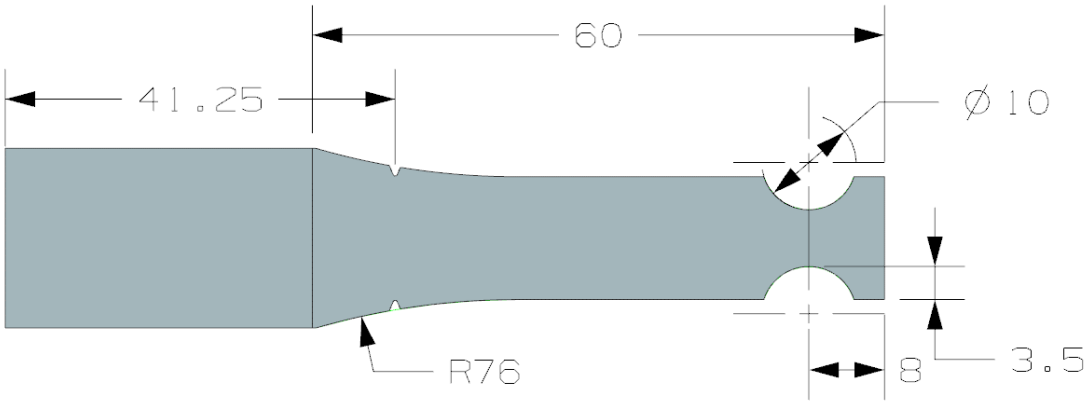
Os testes de fadiga foram conduzidos em uma máquina com sistema haste-manivela montada para testes de fadiga em flexão totalmente reversa (razão de deformação Re = -1) com carregamento controlado por deslocamento, a (23 ± 2) °C. A Figura 7-Máquina de ensaio de resistência à fadiga por flexão. apresenta a máquina de ensaio de resistência à fadiga por flexão. Quando o equipamento é ligado, os ciclos são contados automaticamente até que ocorra a falha da amostra. O corpo de prova de fadiga utilizado foi adaptado de um corpo de prova de tração, conforme mostrado a Figura 8 e validada no trabalho de Moraes (2020). Dois entalhes em V de 1 mm foram usados nas laterais para causar um concentrador de tensão controlada. A posição do entalhe foi determinada de acordo com modelos FEM (MORAES, 2020). Três corpos de prova de cada composição foram testados, mantendo-se a frequência em 10 Hz e a amplitude de deslocamento de 6 mm. O critério de falha adotado foi a separação total do corpo de prova.

Figura 7-Máquina de ensaio de resistência à fadiga por flexão.



Fonte: Autor, 2021.

Figura 8-Corpo de prova adaptado para ensaios de fadiga por flexão.



Fonte: Adaptado de Moraes, 2020.

3.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para analisar o comportamento térmico dos compósitos estudados, por meio do equipamento DSC25 (TA

Instruments, USA). Para este ensaio, foram utilizadas amostras com massa entre 10 e 12 mg, obtidas na região central da superfície dos corpos de prova de impacto, utilizando capsulas de alumínio padrão para colocar as amostras. Os experimentos foram realizados sob atmosfera inerte (N_2). As amostras foram submetidas a primeira faixa de aquecimento de 20 a 260°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min para retirar o histórico térmico, em seguida, as amostras foram submetidas a isotérmica de 0,5 min e posteriormente resfriada em uma faixa de temperatura de 260 a 20°C com taxa de resfriamento de 10°C/min e submetida ao segundo aquecimento de 20 a 260°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. Por meio da análise de DSC foi possível identificar as temperaturas de fusão (Tm), temperaturas de cristalização (Tc) e os valores de entalpia (ΔHm) dos picos endotérmicos.

3.3.6 Ensaio de Temperatura de deflexão ao calor (HDT)

Os ensaios de temperatura de deflexão térmica HDT *(Heat Deflection Temperature)* foram realizados pelo equipamento HDT-VICAT marca Ceast *Italy*. Para os ensaios foram utilizados três corpos de prova, conforme a norma ASTM D 648 método B, sendo que a tensão de flexão aplicada foi de 1,82 MPa com taxa de aquecimento de 2 °C/min e distância entre os pontos de fixação de 100 mm ± 0,5 mm.

3.3.7 Medição dos comprimentos das CFs antes e após o processamento dos compósitos

Os comprimentos das fibras após o processamento dos compósitos foram medidos para os compósitos contendo CFs sem GO (PACF) e contendo 0,5% de GO (CFGO (0,5)). Mediu-se 5g de cada amostra e estas foram calcinadas em um forno mufla QUIMIS modelo Q318M a 950°C durante 30 min. Após a calcinação as amostras foram armazenadas em dessecador de vidro e, após resfriamento, foram armazenadas em embalagens plásticas.

Posteriormente, as amostras calcinadas foram dispersas em água deionizada em banho ultrassônico QUIMIS, modelo Q335D por 10 min. As amostras foram filtradas utilizando papel filtro de Ø 9 cm e suporte universal e secas em uma estufa de ar circulante por um período de 1 h a 80°C.

A amostra de CFs original, que possuía inicialmente 3 mm de comprimento de acordo com o fabricante, também foi analisada.

A fibra original (CFs) e as fibras das amostras PA6CF e CFGO (0,5) foram transferidos para lâminas de vidros e investigados em microscópio óptico com câmera Olympus com ocular de 50x, Microscópio óptico BX60 e objetiva de 5x. Por meio das 15 imagens selecionadas foram quantificados os comprimentos de aproximadamente 272 fibras para análise.

3.3.8 Análise da superfície das fibras e das fraturas dos compósitos

A análise da superfície das fibras sem e com recobrimento com GO e a análise morfológica dos compósitos foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Microscópio Eletrônico de Varredura Vega 3 LMU Tescan (SENAI – Mario Amato). No caso das fibras, não houve necessidade de recobrimento. Para as análises dos compósitos, foram analisadas superfícies de fratura dos corpos de prova após o ensaio de impacto recobertas com ouro. O objetivo desta análise foi a verificar acoplagem entre as CFs e matriz de PA6 incorporados com e sem GO.

3.3.9 Análise de variância – ANOVA

Com a finalidade de compreender de forma melhor os resultados, foi aplicado a análise estatística ANOVA. Esta ferramenta é utilizada para avaliar se as médias de duas ou mais amostras são diferentes, pelo teste de hipótese. A hipótese nula indica que as médias de uma determinada população são idênticas. Por outro lado, se a hipótese for legítima demonstra que pelo menos uma amostra é diferente das demais. O valor-p informa a probabilidade de a hipótese nula ser real ou não. Se o valor-p for inferior a 0,05, o resultado da hipótese nula é rejeitado, demonstrando que as médias são diferentes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

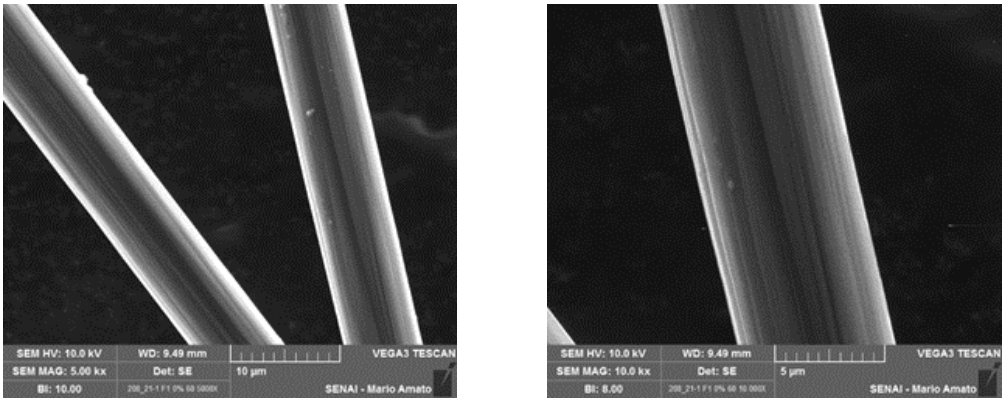
Nesta seção, primeiramente serão apresentados os resultados da caracterização das CFs sem e com o recobrimento com GO antes e após terem sido incorporadas na PA6. Em seguida, são apresentados os resultados da morfologia dos compósitos, dos ensaios térmicos (DSC e HDT) e mecânicos (tração, flexão, impacto, fadiga por flexão) bem como a análise estatística dos resultados das propriedades mecânicas.

4.1 MORFOLOGIA DAS FIBRAS DE CARBONO SEM E COM RECOBRIMENTO DE GO

As, Figura 10-Micrografias de MEV das CFs com 0,05% de GO. e Figura *11-Micrografias* de MEV das CFs com 0,5% de GO.11, apresentam as micrografias das CFs sem GO, com 0,05% e 0,5% de GO, respectivamente, com diferentes aumentos. Na Figura 9, nota-se que a CFs sem GO apresenta-se lisa, enquanto nas Figura 10-Micrografias de MEV das CFs com 0,05% de GO. e 11, nota-se que houve recobrimento da superfície da CFs com GO. É possível observar uma maior concentração de GO nas CFs recobertas com 0,5% de GO. No entanto, o GO apresenta-se aglomerado em algumas regiões da superfície da CFs e estes aglomerados estão distribuídos de forma irregular nas CFs. Na micrografia da Figura 10 observa-se que o diâmetro variou de 6,9 a 7,4 µm e na Figura 11, de 7,23 a 7,38 µm.

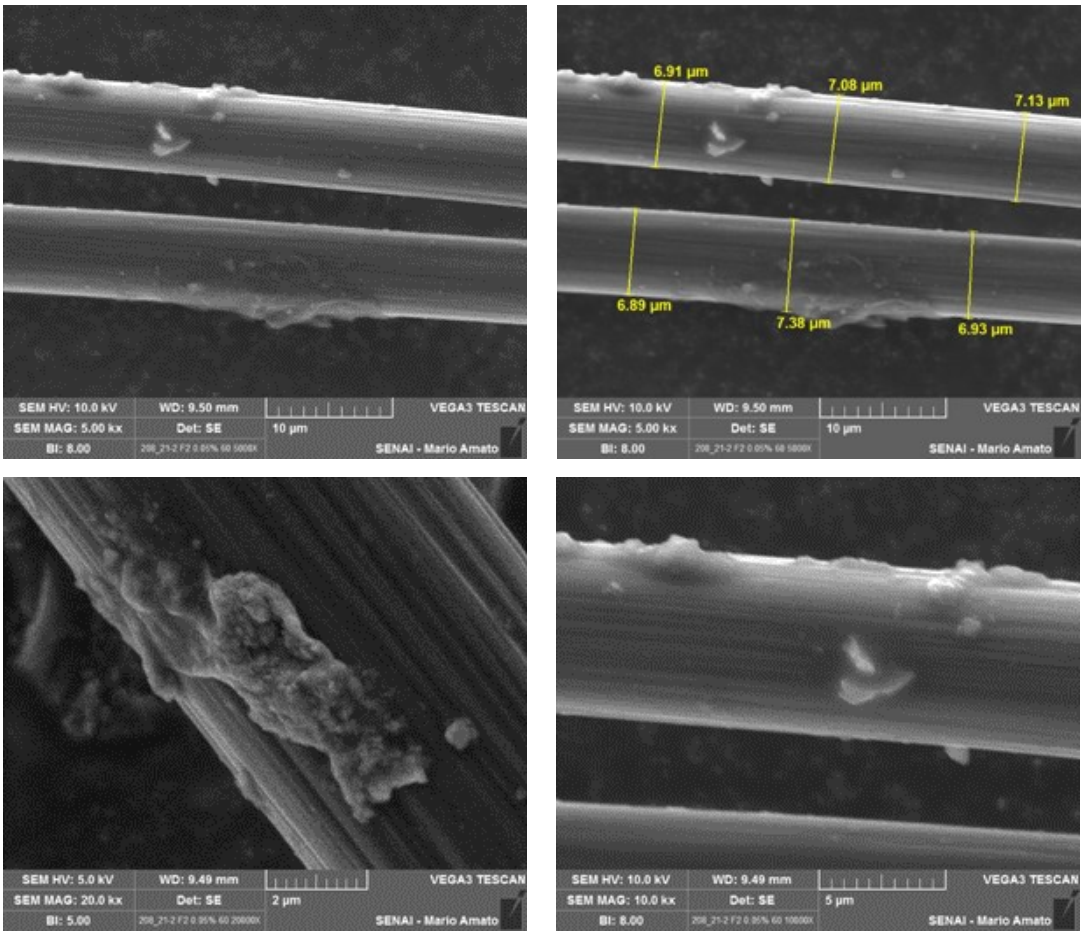
Em virtude dos fatos evidenciados, a técnica utilizada para recobrimento das CFs com GO foi efetiva.

Figura 9-Micrografias de MEV das CFs sem GO.



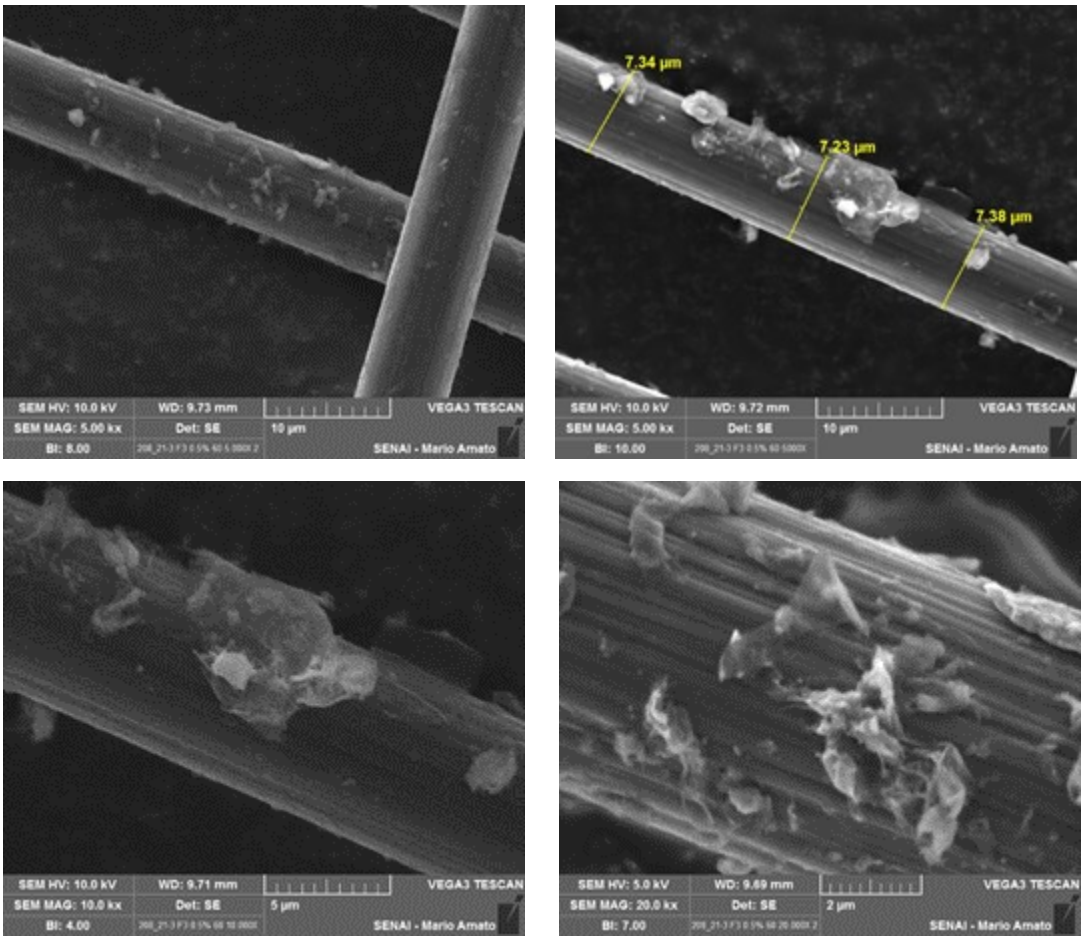
Fonte: Autor, 2021.

Figura 10-Micrografias de MEV das CFs com 0,05% de GO.



Fonte: Autor, 2021.

Figura 11-Micrografias de MEV das CFs com 0,5% de GO.



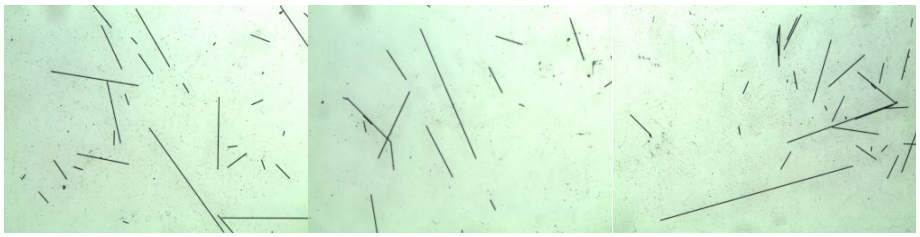
Fonte: Autor, 2021.

4.2 COMPRIMENTO DAS FIBRAS DE CARBONO APÓS O PROCESSAMENTO

As análises de distribuição de comprimento das fibras foram realizadas nas amostras, CFs (fibra como recebida), PA6CF (fibra sem recobrimento com GO, processada) e CFGO (0,5) (fibra com recobrimento de 0,5% de GO, processada), com a finalidade de verificar se o processamento do compósito afetou o comprimento das fibras e se os comprimentos finais das fibras afetaram as propriedades dos compósitos PA6CF e CFGO (0,5).

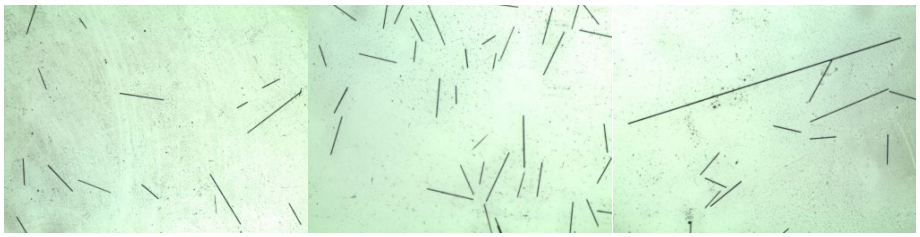
As Figuras 12 e 13 apresentam fotos da CFs após o processamento: PA6CF (fibra sem recobrimento com GO, processada) e CFGO (0,5) (fibra com recobrimento de 0,5% de GO, processada), respectivamente. A Figura *14-Representação* gráfica dos comprimentos das fibras das amostras CF, PA6CF e CFGO (0,5). 14 apresenta a distribuição de tamanhos das fibras.

Figura 12-CFs sem GO.



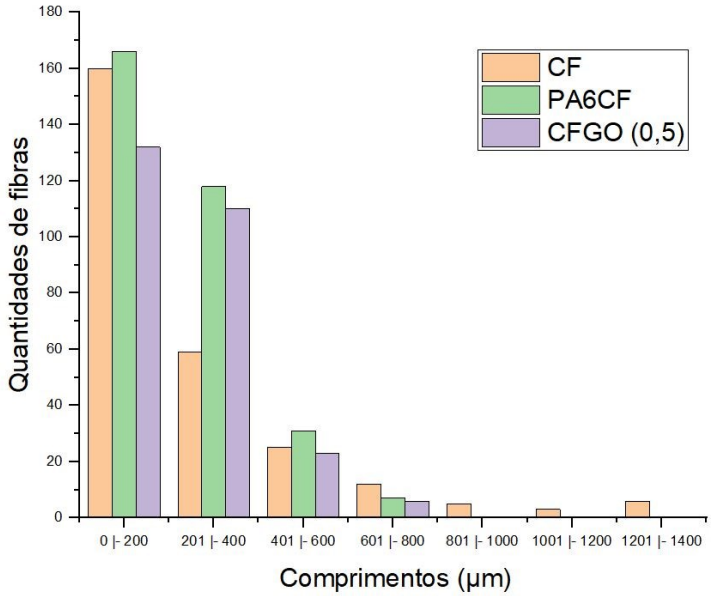
Fonte: Autor, 2021.

Figura 13-CFs com GO (0,5).



Fonte: Autor, 2021.

Figura 14-Representação gráfica dos comprimentos das fibras das amostras CF, PA6CF e CFGO (0,5).



Fonte: Autor, 2021.

Observou-se que as maiores quantidades de fibras estão dispostas na faixa de 0 a 200 µm, e o valor médio encontrado em cada composição foi de 252,7 µm para CF, 241,1 µm para PA6CF e 235,4 µm para CFGO (0,5) e desvio padrão de 7,1.

Interessante notar que as CFs originais, que não foram submetidas ao processamento, também apresentaram diâmetro inferior ao determinado pelo fabricante (3 mm ou 3000 µm). Observou-se que as fibras apresentam pouca resistência ao cisalhamento durante o espalhamento destas sob a lâmina de vidro para análise em microscópio ótico para as medidas de comprimento.

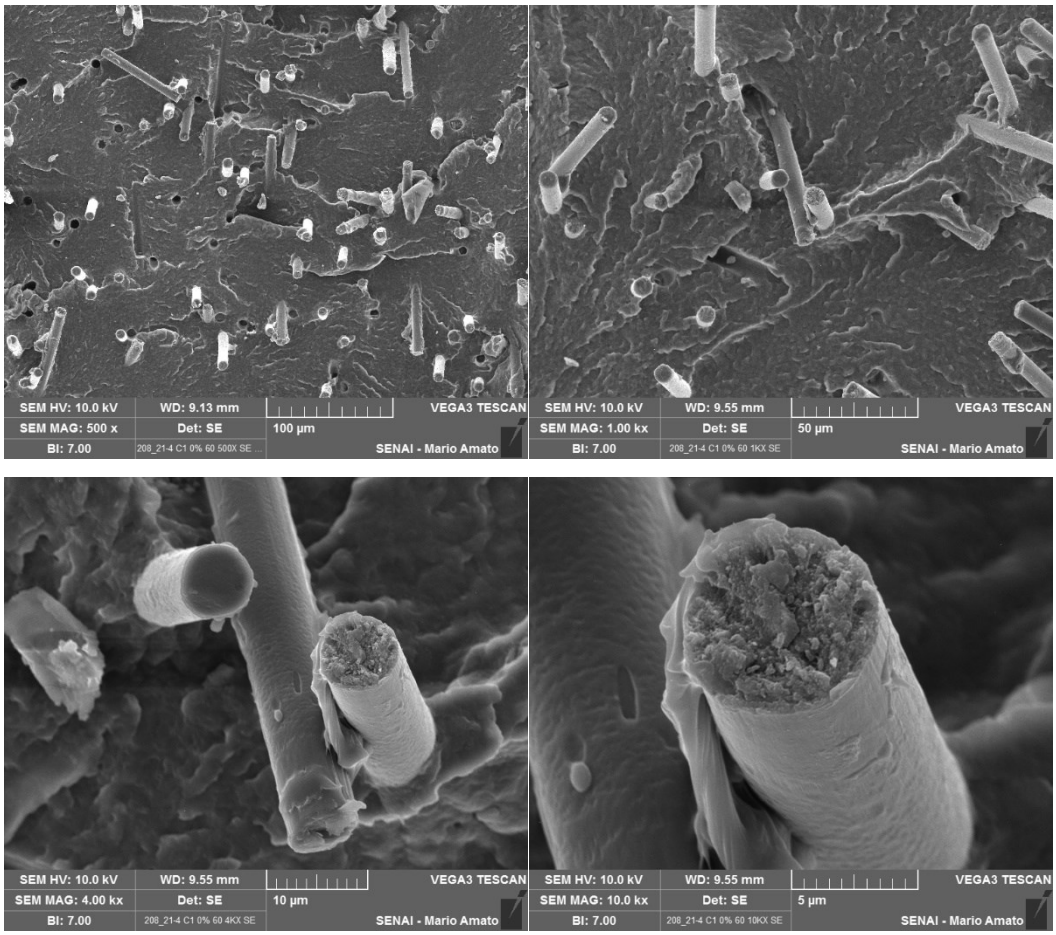
Considerando que o comprimento inicial das fibras era de 3 mm ou 3000 µm, de acordo com o fabricante, as CFs contidas nas amostras PA6CF e CFGO (0,5), após o processamento apresentaram redução de quase 10x o seu comprimento original, comportamento similar apresentou a amostra CFs, que foram submetidas apenas ao processo de espalhamento sob a lâmina para análise em microscópio. Portanto o processo espalhamento foi o suficiente para cisalhar e separar os microfilamentos de CFs que constituíam o filamento com comprimento de 3 mm. Ao comparar os valores do comprimento das amostras PA6CF e CFGO com a amostra CFs submetida ao processo de espalhamento, nota-se que ocorreu um pequeno decréscimo de 4,6% e 6,8% respectivamente, provavelmente devido ao processo de extrusão e moldagem por injeção. No entanto, como as diferenças de valores das CFs recobertas ou não com GO foram muito pequenas, este resultado indica que o recobrimento com GO não afeta o comprimento final das fibras do compósito. Neste caso, as propriedades mecânicas avaliadas serão relacionadas somente com a concentração de GO incorporadas nas fibras.

Alguns trabalhos de compósitos de matriz termoplástica com CFs também mostraram decréscimo do comprimento das fibras e valores de comprimento relativamente menores do que os observados neste trabalho. Karsli e colaboradores (2013) perceberam que o comprimento das CFs, que inicialmente era de 6 e 12 mm, após o processo de extrusão apresentou maior frequência entre 0 e 50 µm, redução de quase 120x e 240x respectivamente, não influenciando diretamente nas propriedades mecânicas do compósito de PA6CF. Li e colaboradores (2015) também observaram uma diminuição dos comprimentos da CFs (6 mm) após extrusão dos compósitos de CFs/PES com GO em diferentes concentrações. Os autores perceberam que com aumento da concentração de GO (0,05, 0,1, 0,2, 0,5 e 1,0%) houve diminuição do comprimento médio das fibras de 94 µm até comprimento mínimo de 78 µm, sendo uma redução de quase 64x e 76x respectivamente para a composição com 0,5% de GO (KARSLI, 2013; LI, 2015).

4.3 ANÁLISE DA SUPERFICIE DE FRATURA E ADESÃO DA FIBRA NA MATRIZ

A Figura 15 apresenta micrografias da superfície de fratura dos compósitos de PA6/CF sem GO em diferentes aumentos. As CFs estão inseridas na PA6 sem evidência de lacunas ao redor das CFs e que as CFs estão recobertas com a matriz de PA6, indicando que há interação entre as CFs e a PA6, mesmo sem o recobrimento de GO. Este comportamento corrobora os resultados de propriedades mecânicas como aumento de resistência à tração, à flexão, aumento da rigidez e diminuição da tenacidade em tração, flexão e impacto.

Figura 15-Micrografias de MEV do compósito PA6CF.



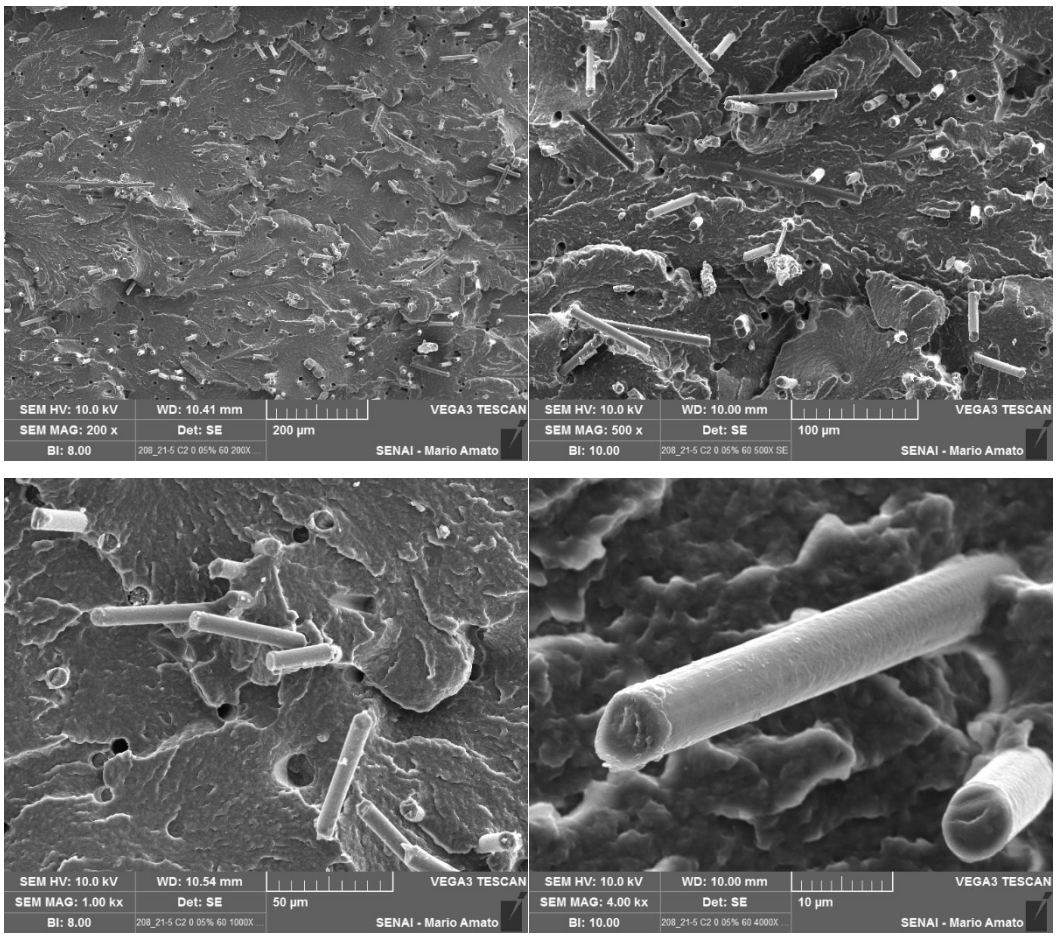
Fonte: Autor, 2021.

A Figura 16 apresenta micrografias da superfície de fratura dos compósitos de CFGO (0,05) com a incorporação das CFs com 0,05% de GO, em diferentes aumentos.

Observa-se que as CFs não estão completamente recobertas com a PA6, porém não foram observadas lacunas ao redor das CFs indicando que as CFs estão acopladas na estrutura da PA6. Entretanto existem furos na matriz característicos de arrancamento das CFs da estrutura da PA6. Este resultado foi semelhante ao compósito sem GO.

Nas micrografias de MEV da superfície das fibras, apresentadas no item 4.1, observou-se que as CFs com 0,05% de GO possuem GO distribuído de forma irregular na superfície das CFs e a formação de aglomerados de GO. Portanto a falta de uniformidade da distribuição de GO pode ter provocado falhas na acoplagem da CFs na matriz de PA6, facilitando a propagação da fratura no compósito, consequentemente contribuindo para o decréscimo da resistência à tração e à flexão observado.

Figura 16-Micrografias de MEV do compósito CFGO (0,05).



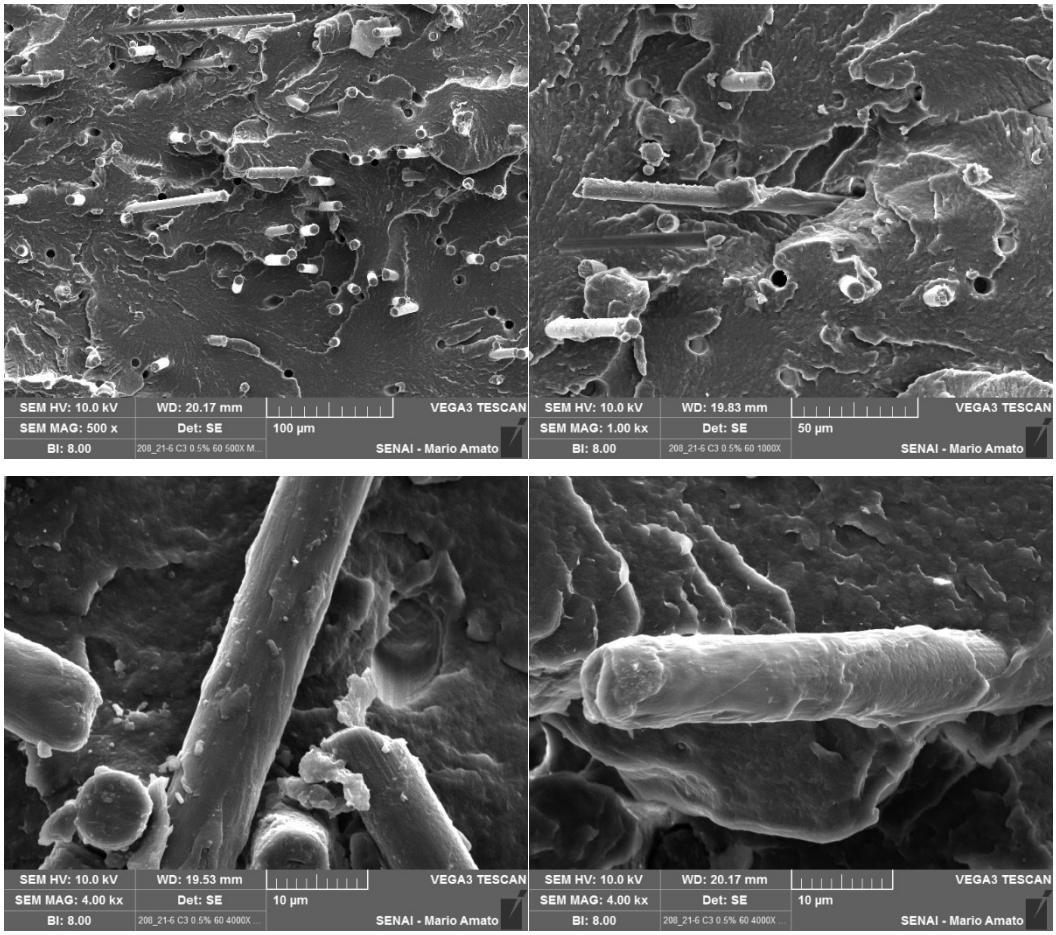
Fonte: Autor, 2021.

A Figura 17 apresenta micrografias da superfície de fratura dos compósitos de CFGO (0,5) com a incorporação das CFs com 0,5% de GO, em diferentes aumentos.

As CFs estão recobertas com espessura maior de PA6 e não foram evidenciadas lacunas ao redor das CFs indicando que as CFs estão bem aderidas a PA6. Foram observados furos, demonstrando que as CFs foram arrancadas da estrutura da PA6, porém em menor quantidade.

Os comportamentos observados serão considerados na discussão dos resultados dos ensaios mecânicos que serão apresentados no item 4.5.

Figura 17-Micrografias de MEV do compósito CFGO (0,5).

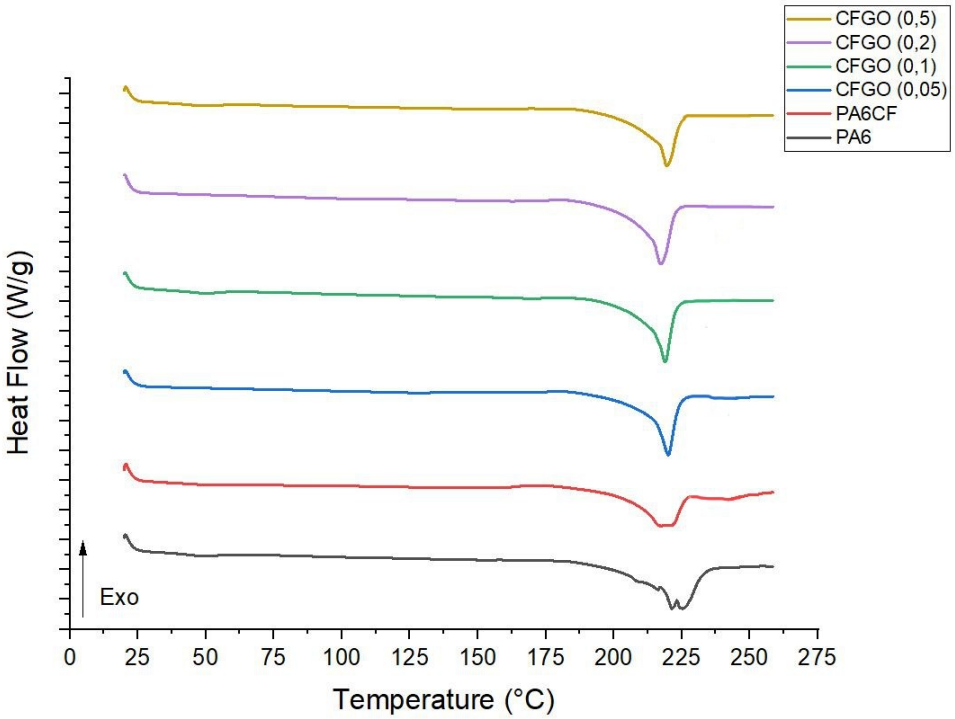


Fonte: Autor, 2021.

4.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

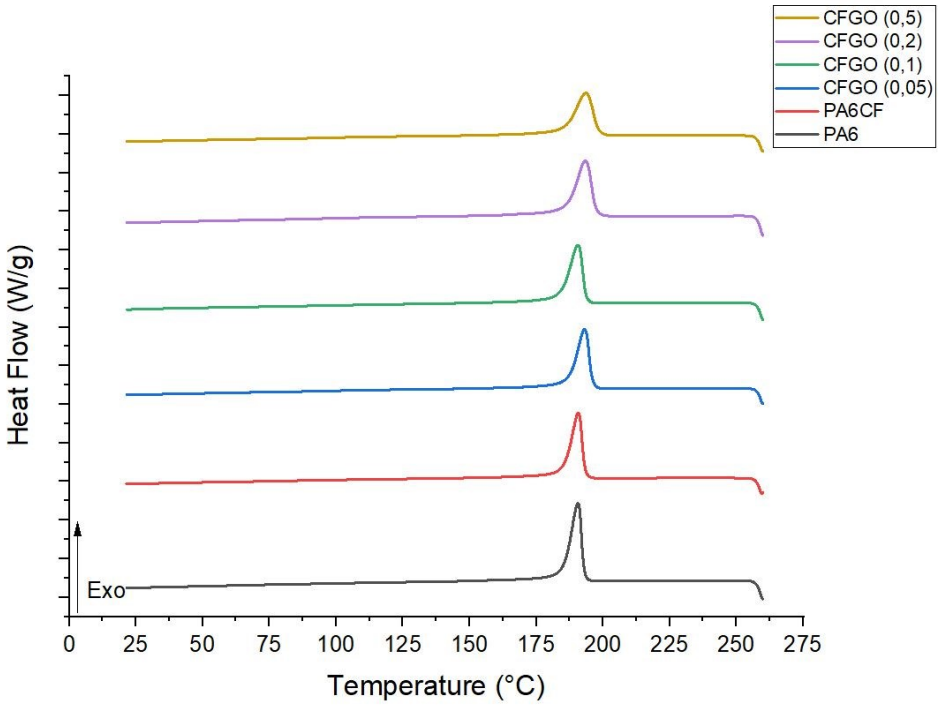
As Figuras 18 a 20 apresentam as curvas de DSC do 1º aquecimento, resfriamento e 2º aquecimento da PA6 pura e dos compósitos de PA6/CFs sem e com recobrimento de GO em diferentes concentrações.

Figura 18-1° Curva de aquecimento da PA6 e dos compósitos sem e com GO.



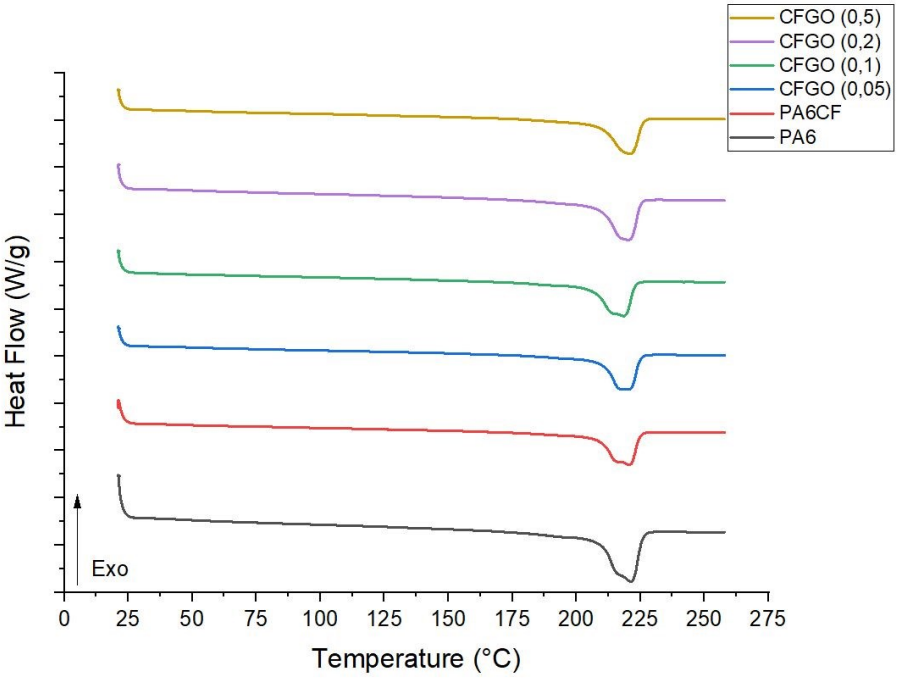
Fonte: Autor, 2021.

Figura 19-Curva de resfriamento da PA6 e dos compósitos sem e com GO.



Fonte: Autor, 2021.

Figura 20-2° Curva de aquecimento da PA6 e dos compósitos sem e com GO.



Fonte: Autor, 2021.

As curvas apresentadas na Figura 18 e Figura 20 mostram picos endotérmicos referentes às temperaturas de fusão da PA6 e a Figura 19 mostra picos exotérmicos referentes às temperaturas de cristalização da PA6.

O grau de cristalinidade da PA6 pura e da matriz PA6 presente nos compósitos foi calculada pela Equação 1:

$$\% \, Xc = \frac{\Delta Hm}{\omega \, x \, \Delta H°m} \, x \, 100\% \qquad (1)$$

Onde: ΔHm é a entalpia de fusão obtido no ensaio de DSC, ω é a fração proporcional da PA6 e $\Delta H°m$ a entalpia de fusão da PA6 na condição de 100% cristalina (teórico) de 230J/g (JAKLEWICZ; LITAK; OSTOJA-STARZEWSKI, 2004).

A Tabela 8 apresenta os resultados dos ensaios de DSC.

Tabela 8-Dados da análise de DSC dos compósitos estudados.

	1º aquecimento			**resfriamento**		**2º aquecimento**		
Amostras	**Tm (°C)**	**ΔH_m (J/g)**	**Xc (%)**	**Tc (ºC)**	**ΔHc (J/g)**	**Tm (°C)**	**ΔH_m (J/g)**	**Xc (%)**
PA6	221,3	80,5	35,0	190,6	66,9	221,2	68,7	32,3
PA6CF	219,5	68,1	32,0	190,8	57,3	220,8	59,3	27,9
CFGO (0,05)	219,1	69,8	32,8	193,1	59,7	220,5	61,4	28,9
CFGO (0,1)	218,9	67,5	31,7	193,6	60,3	218,6	62,3	29,3
CFGO (0,2)	217,4	68,3	32,1	193,5	66,7	220,5	71,0	33,4
CFGO (0,5)	219,3	63,9	30,0	193,6	57,4	221,0	62,9	29,6

Fonte: Autor, 2021.

A 1° curva de aquecimento da PA6 contida nos compósitos com e sem GO, apresentam valores de Tm similares ao da PA6 pura. O compósito PA6CF sem GO apresentou uma pequena diminuição no grau de cristalinidade comparada a PA6. Já para os compósitos contendo GO, percebeu-se que não houve diferença significativa comparado ao compósito sem GO (PA6CF).

Além disso, identifica-se na 1°curva de aquecimento a formação de dois picos endotérmicos para PA6 pura relacionados a fusão de dois tipos de cristalitos na formação do

cristal com espessura diferentes e apresentando valores dos picos respectivamente de 221,3 e 225,2°C.

Millot e colaboradores em sua pesquisa também evidenciaram a formação de dois picos endotérmicos nos resultados do DSC, relacionados a fusão dos cristais α e γ com espessuras diferentes, encontrando os seguintes valores de 202°C para o primeiro pico e para de segundo pico de 221°C (MILLOT et al., 2015).

A 1° curva de aquecimento do compósito PA6CF mostra também a formação de dois picos, entretanto de maneira mais sutil, provavelmente isso ocorreu devido à incorporação da CFs na PA6.

Liang e colaboradores também observaram a formação de dois picos endotérmicos nos compósitos de PA6CF variando a taxa de aquecimento de 5 a 20°C min^{-1} por possuírem duas estruturas cristalinas diferentes em composição (LIANG et al., 2014).

As demais composições dos compósitos com GO mostraram apenas um pico endotérmico, provavelmente isso ocorreu devido às CFs estarem recobertas com GO.

Liu e colaboradores observaram que nas curvas de Tm dos nanocompósitos constituídos PA6 e GO mostram apenas um pico exotérmico, por causa da ausência da formação de cristais γ, por consequência da incorporação do GO (LIU; YANG, 2010).

Nas curvas de resfriamento, foi possível observar que o valor da temperatura de cristalização (Tc) do compósito sem GO é similar ao da PA6 pura. A presença de GO resultou num pequeno aumento de 3°C na Tc dos compósitos, indicando que o GO, que pode estar presente na interface fibra-matriz ou solto na matriz de PA6, pode ter acelerado o processo de cristalização da PA6, embora a cristalização final não tenha apresentado variações significativas.

As curvas do 2° aquecimento apresentam comportamento similar às curvas do 1° aquecimento. Os compósitos com e sem GO mostram valores de Tm similares ao da PA6 pura. O grau de cristalinidade da PA6 presente no compósito PA6CF foi ligeiramente menor comparado com a PA6 pura. Não foram observadas alterações significativas no grau de cristalinidade dos compósitos com GO com o aumento da concentração de GO.

4.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Nos itens a seguir são apresentados os resultados dos ensaios mecânicos.

4.5.1 Ensaios de Tração

A Tabela 9 apresenta os valores de resistência à tração, do módulo elástico, do alongamento na ruptura e da tenacidade em tração das amostras analisadas.

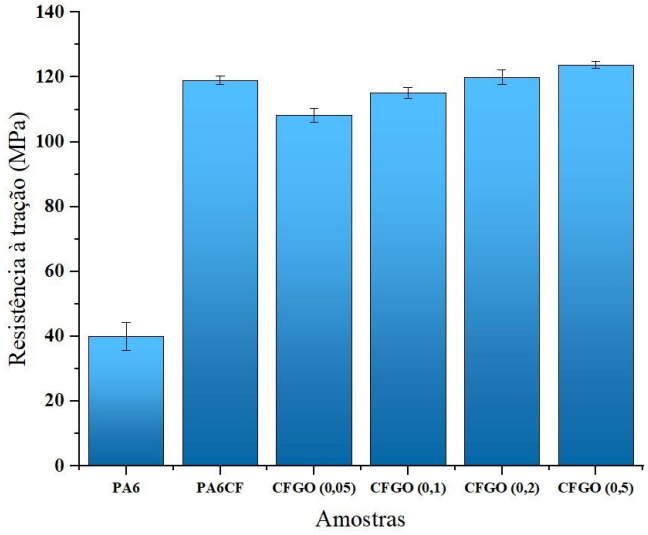
Tabela 9-Resultados do ensaio de resistência à tração.

Amostras	Resistência à tração (MPa)	Desvio Padrão	Módulo elástico em tração (GPa)	Desvio Padrão	Alongamento na ruptura (%)	Desvio Padrão	Tenacidade (J/mm²)	Desvio Padrão
PA6	40,00	4,24	2,54	0,16	94,16	26,57	2,34	0,62
PA6CF	118,97	1,27	5,67	0,07	4,04	0,54	0,21	0,16
CFGO (0,05)	108,21	2,10	5,36	0,18	4,16	1,18	0,18	0,11
CFGO (0,1)	115,14	1,62	5,70	0,12	4,03	0,41	0,21	0,11
CFGO (0,2)	119,98	2,30	5,58	0,85	3,23	0,30	0,17	0,12
CFGO (0,5)	123,76	1,00	6,16	0,08	2,49	0,44	0,11	0,09

Fonte: Autor, 2021.

A Figura 21 apresenta a representação gráfica da resistência à tração e a Tabela 10 apresenta a análise estatística ANOVA dos resultados de resistência à tração. A análise estatística foi realizada considerando a influência da incorporação da CFs na matriz PA6, com a comparação da PA6 e do compósito sem adição de GO, e a comparação do compósito sem adição de GO com os compósitos contendo GO em diferentes concentrações. Esta análise foi realizada para todas as propriedades avaliadas, com a finalidade de avaliar se as diferenças observadas são significativas.

Figura 21-Representação gráfica da resistência à tração.



Fonte: Autor, 2021.

Tabela 10-Resultados das análises ANOVA dos valores de resistência.

Comparação entre as amostras	Hipótese inicial (H_0)	Hipótese alternativa (H_1)	F	Valor-p	F crítico
PA6CF	$H_0 = 40,00$	$H_1 \neq 40,00$	859,54	$1,98.10^{-9}$	5,31766
CFGO (0,05)	$H_0 = 118,97$	$H_1 \neq 118,97$	56,09	$7,00.10^{-5}$	5,31766
CFGO (0,1)	$H_0 = 118,97$	$H_1 \neq 118,97$	8,03	$2,20.10^{-2}$	5,31766
CFGO (0,2)	$H_0 = 118,97$	$H_1 \neq 118,97$	0,40	$5,44.10^{-1}$	5,31766
CFGO (0,5)	$H_0 = 118,97$	$H_1 \neq 118,97$	23,86	$1,22.10^{-3}$	5,31766

Fonte: Autor, 2021.

Observou-se aumento da resistência à tração de todos os compósitos estudados em comparação a PA6, devido à incorporação da CFs sem e com recobrimento com GO. Na Tabela 10, ao comparar a amostra PA6CF com a PA6 pura, o valor-p < 0,05, rejeitando-se a hipótese nula (H_0). Portanto, há diferença significativa entre as médias analisadas (F > F crítico) e a incorporação da CFs na PA6 promoveu aumento significativo na resistência à tração.

Este resultado está relacionado ao intertravamento mecânico que as CFs proporcionaram na estrutura polimérica, promovendo a transferência de tensão da fase matriz para a fase de reforço.

Comportamento semelhante foi observado por G. Liao e colaboradores (2017), que estudaram o comportamento mecânico dos compósitos PA12/CF. Segundo os autores, pelo fato de as CFs estarem embutidas na matriz polimérica, estas proporcionaram melhor distribuição da tensão recebida, promovendo um aumento na resistência à tração (LIAO et al., 2017).

As amostras contendo 0,05% (CFGO (0,05)) e a amostra contendo 0,1% de GO (CFGO (0,1)) apresentaram decréscimo de 9,1% e 3,2% Os resultados das análises de variância (ANOVA) mostram que o valores do F > F crítico, então há diferença entre as médias e o valor-p < 0,05 em ambas as amostras, levando a rejeição da hipótese nula (H_0).

Como o comprimento das CFs dos compósitos contendo ou não GO, após o processamento, não apresentaram diferenças em seus valores, o comportamento mecânico pode ser diretamente relacionado à concentração de GO incorporado às CFs.

Desta forma, a redução da resistência à tração pode estar relacionada ao recobrimento insuficiente na superfície das CFs, evidenciado nas micrografias de MEV da superfície das fibras apresentadas no item 4.1, não sendo eficiente para melhorar adesão entre fase reforço e fase matriz.

A amostra CFGO (0,2) que contêm 0,2% de GO não apresentou alteração significativa nos valores da resistência à tração em comparação à PA6. A análise ANOVA observou-se que o valor F < F crítico, logo, não há diferença significativa entre as médias, e valor-p é > 0,05 então a H_0 é aceitável.

Os resultados da análise de DSC do 1º aquecimento demonstram que houve aumento do grau de cristalinidade nos compósitos contendo GO. No entanto, este aumento de cristalinidade, não foi suficiente para contribuir com o aumento da resistência à tração nas concentrações de 0,05 a 0,2% de GO.

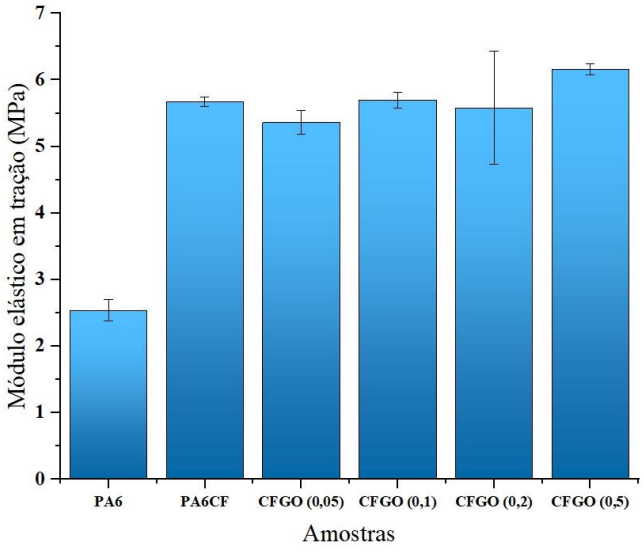
Somente o compósito contendo a incorporação de 0,5% de GO apresentou um aumento significativo na resistência à tração de 4 % indicando efetividade do GO nesta concentração em aumentar a interação entre a CFs e a matriz PA6, melhorando a transferência da tensão da matriz para a carga de reforço. Os dados da ANOVA mostra que o valor de F > F crítico, portanto, existe diferença entre as médias e valor-p < 0,05, logo, rejeita-se a H_0. Análises de MEV apresentadas no item 4.3 corroboram este comportamento uma vez que as fibras apresentaram um maior recobrimento de PA6 em sua superfície na concentração de 0,5% de GO, indicando maior adesão da matriz na fibra.

Os resultados obtidos foram diferentes do observado por Karatas e colaboradores (2019) que estudaram o compósito de PA66/CF na proporção 90/10 (em massa) contendo 0,1; 0,3 e 0,5% de GO depositado da CFs. Os autores observaram aumento de 11% de resistência à tração do compósito contendo 0,1% de GO e decréscimo de 3% e 6% respectivamente da resistência à tração com 0,3 e 0,5% de GO em relação ao compósito contendo 0,1% de GO, mas foram maiores que o compósito sem a adição de GO. Os autores sugeriram que a formação de aglomerados que podem ter atuado como concentradores de tensão (KARATAS et al., 2019).

Ashori e colaboradores (2016) também evidenciaram a redução da resistência à tração do compósito PP/CFGO de 8,3% com aumento da concentração de GO para 3% em comparação ao compósito com 1% de GO. De acordo com os autores, o decréscimo da propriedade pode estar relacionado à aglomeração do GO na superfície da fibra, formando pontos de concentrações de tesões que introduzem as falhas (ASHORI, 2016).

A Figura 22 apresenta a representação gráfica os valores do módulo elástico e a Tabela 11 apresenta a análise estatística ANOVA dos resultados do módulo elástico.

Figura 22-Representação gráfica dos módulos elásticos em tração.



Fonte: Autor, 2021.

Tabela 11-Resultados das análises ANOVA dos valores dos módulos elásticos em tração.

Comparação entre as amostras	Hipótese inicial (H_0)	Hipótese alternativa (H_1)	F	Valor-p	F crítico
PA6CF	$H_0 = 5,67$	$H_1 \neq 5,67$	851,08	$2,06.10^{-9}$	5,31766
CFGO (0,05)	$H_0 = 5,36$	$H_1 \neq 5,36$	7,40	$2,62.10^{-2}$	5,31766
CFGO (0,1)	$H_0 = 5,36$	$H_1 \neq 5,36$	0,12	$7,40.10^{-1}$	5,31766
CFGO (0,2)	$H_0 = 5,36$	$H_1 \neq 5,36$	0,03	$8,60.10^{-1}$	5,31766
CFGO (0,5)	$H_0 = 5,36$	$H_1 \neq 5,36$	80,12	$1,93.10^{-5}$	5,31766

Fonte: Autor, 2021.

Comparando os resultados de módulo elástico em tração da PA6 com os dos compósitos, observa-se aumento de 111% a 143% do módulo elástico dos compósitos, devido à incorporação da CFs e CFGO.

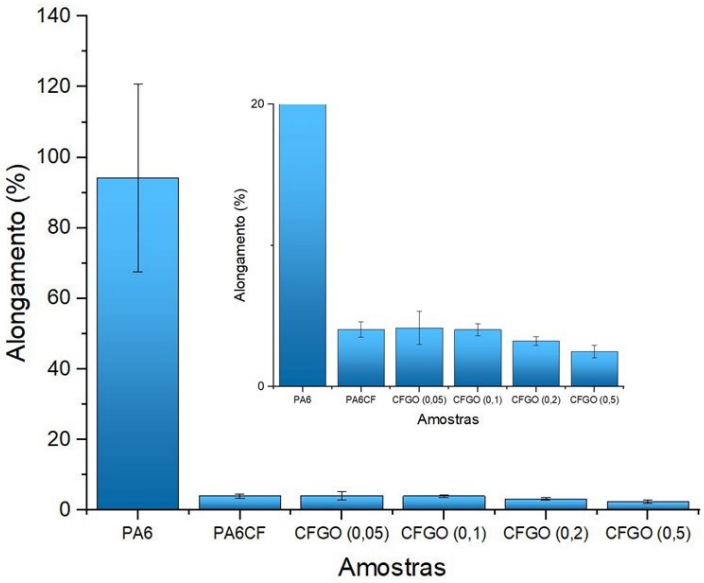
O módulo elástico em tração do compósito contendo 0,05% de GO apresentou um decréscimo significativo de 5,5% (F > F crítico) em relação ao compósito sem a incorporação de GO, sendo que o valor $p < 0,05$, então rejeita-se H_0. Os compósitos contendo 0,1% e 0,2% de GO não apresentaram diferenças significativas (F < F crítico) em relação ao compósito sem a incorporação de GO (valor-p > 0,05). Já o compósito 0,5% de GO apresentou aumento significativo de 8,6% nos valores do módulo elástico (F > F crítico), por efeito da incorporação do 0,5% de GO na CFs (valor $p < 0,05$), indicando que houve travamento das macromoléculas das cadeias poliméricas devido à incorporação das CFs com GO.

Estes resultados corroboram a literatura. Liang e colaboradores (2014) constataram que houve aumento progressivo dos módulos elástico em tração dos compósitos de PA6 com CFs (10, 15 e 20%), devido à restrição da mobilidade das macromoléculas da PA6 imposta pelas CFs (LIANG et al., 2014).

Fu e colaboradores (2019) evidenciaram que o módulo elástico de compósitos poliméricos podem ser alterados conforme, orientação, distribuição e concentração das fibras incorporados nos polímeros (FU; LAUKE; MAI, 2019).

A Figura 23 apresenta a representação gráfica do alongamento na ruptura e a Tabela 12 apresenta a análise estatística ANOVA dos resultados desta propriedade.

Figura 23-Representação gráfica do alongamento na ruptura.



Fonte: Autor, 2021.

Tabela 12-Resultados das análises ANOVA dos valores dos alongamentos na ruptura.

Comparação entre as amostras	Hipótese inicial (H_0)	Hipótese alternativa (H_1)	F	Valor-p	F crítico
PACF	$H_0 = 94,16$	$H_1 \neq 94,16$	38,27	$2,26.10^{-4}$	5,31766
CFGO (0,05)	$H_0 = 4,04$	$H_1 \neq 4,04$	0,03	$8,70.10^{-1}$	5,31766
CFGO (0,1)	$H_0 = 4,04$	$H_1 \neq 4,04$	0,00	$9,67.10^{-1}$	5,31766
CFGO (0,2)	$H_0 = 4,04$	$H_1 \neq 4,04$	4,22	$7,39.10^{-2}$	5,31766
CFGO (0,5)	$H_0 = 4,04$	$H_1 \neq 4,04$	15,09	$4,64.10^{-3}$	5,31766

Fonte: Autor, 2021.

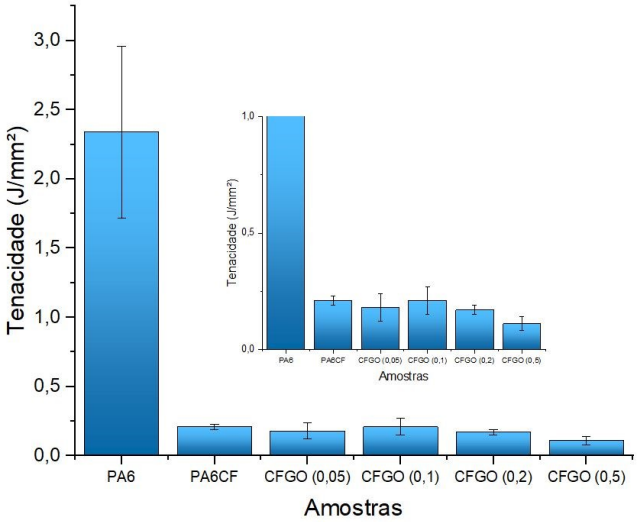
Os compósitos formados com ou sem GO apresentam menores valores de alongamento na ruptura em comparação à PA6 pura. Estes resultados estão relacionados às interações entre a CFs ou CFGO com a PA6, que restringem os movimentos das macromoléculas de PA6 diminuindo o alongamento da fase matriz.

O alongamento na ruptura dos compósitos contendo 0,05%, 0,1% e 0,2% de GO não apresentaram alterações significativas (F < F crítico) em comparação ao compósito sem a incorporação de GO (valor-p > 0,05). Por outro lado, os valores do alongamento na ruptura

apresentaram decréscimo significativo (F > F crítico) no compósito contendo 0,5% de GO (valor-p < 0,05), apresentando redução de 38,4%, indicando aumento da interação fibra-matriz.

A Figura 24 apresenta a representação gráfica de tenacidade em tração e a Tabela 13 apresenta a análise estatística ANOVA dos resultados desta propriedade.

Figura 24-Representação gráfica da tenacidade.



Fonte: Autor, 2021.

Tabela 13-Resultados das análises ANOVA dos valores de tenacidades

Comparação entre as amostras	Hipótese inicial (H_0)	Hipótese alternativa (H_1)	F	Valor-p	F crítico
PA6CF	$H_0 = 0,21$	$H_1 \neq 0,21$	38,27	$2,63.10^{-4}$	5,3766
CFGO (0,05)	$H_0 = 0,18$	$H_1 \neq 0,18$	0,48	$5,06.10^{-1}$	5,3766
CFGO (0,1)	$H_0 = 0,18$	$H_1 \neq 0,18$	0,01	$9,30.10^{-1}$	5,3766
CFGO (0,2)	$H_0 = 0,18$	$H_1 \neq 0,18$	5,19	$5,23.10^{-2}$	5,3766
CFGO (0,5)	$H_0 = 0,18$	$H_1 \neq 0,18$	32,00	$4,78.10^{-04}$	5,3766

Fonte: Autor, 2021.

Os compósitos contendo CFs com e sem GO obtiveram valores de tenacidades menores em comparação com PA6 pura. Estes resultados podem estar relacionados com a diminuição do alongamento na ruptura proporcionado pela incorporação das CFs e do GO.

Os compósitos com 0,05%, 0,1% e 0,2% de GO não apresentaram mudanças significativas (F < F crítico) nos valores de tenacidade em comparação ao compósito com CFs (valor p < 0,05). Em contrapartida, o compósito com 0,5% de GO) apresentou decréscimo de 47,6% (F > F crítico) em comparação ao compósito com CFs (valor p < 0,05).

Estes resultados podem estar associados ao aumento da interação entre as fibras e a matriz que dificultam a mobilidade das macromoléculas de PA6 e a dissipação de energia no compósito, contribuindo para que os valores de tenacidades sejam inferiores em relação à PA6.

4.5.2 Ensaios de Flexão

A Tabela 14 apresenta os valores de resistência à flexão e do módulo elástico em flexão.

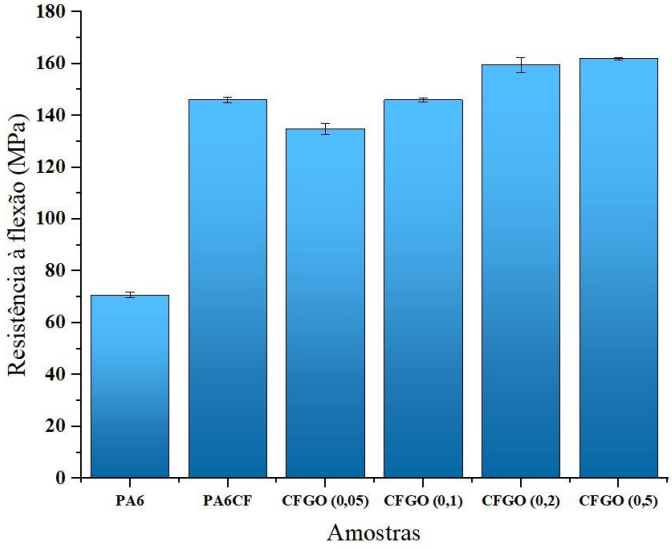
Tabela 14-Resultados médios e desvios de resistência à flexão do módulo elástico em flexão.

Amostras	Resistência à flexão (MPa)	Desvio Padrão	Módulo elástico em flexão (GPa)	Desvio Padrão
PA6	70,79	1,02	1,61	0,06
PA6CF	146,06	1,05	4,19	0,10
CFGO (0,05)	134,84	2,26	3,79	0,09
CFGO (0,1)	146,07	0,81	4,14	0,10
CFGO (0,2)	159,51	2,89	4,60	0,10
CFGO (0,5)	161,95	0,38	4,79	0,05

Fonte: Autor, 2021.

A Figura 25 apresenta a representação gráfica da resistência à flexão e a Tabela 15 apresenta a análise estatística ANOVA dos resultados desta propriedade.

Figura 25-Representação gráfica da resistência à flexão.



Fonte: Autor, 2021.

Tabela 15-Resultados das análises ANOVA dos valores de resistência à flexão.

Comparação entre as amostras	Hipótese inicial (H_0)	Hipótese alternativa (H_1)	F	Valor-p	F crítico
PA6CF	$H_0 = 70,79$	$H_1 \neq 70,79$	8334,93327	$2,31.10^{-13}$	5,31766
CFGO (0,05)	$H_0 = 146,06$	$H_1 \neq 146,06$	58,72805	$5,94.10^{-5}$	5,31766
CFGO (0,1)	$H_0 = 146,06$	$H_1 \neq 146,06$	0,00047	$9,83.10^{-1}$	5,31766
CFGO (0,2)	$H_0 = 146,06$	$H_1 \neq 146,06$	66,31139	$3,84.10^{-5}$	5,31766
CFGO (0,5)	$H_0 = 146,06$	$H_1 \neq 146,06$	619,61645	$7,26.10^{-9}$	5,31766

Fonte: Autor, 2021.

Observa-se que os compósitos contendo CFs e CFGO apresentaram um aumento de resistência à flexão em comparação a PA6 em valores que variaram entre 90,5 e 128,8%.

Os compósitos contendo 0,05% de GO apresentaram valor de resistência à flexão 7,7% menor em comparação ao compósito (F > F crítico) sem a incorporação de GO, esta diferença é significativa (valor-p < 0,05), corroborando o comportamento de resistência à tração.

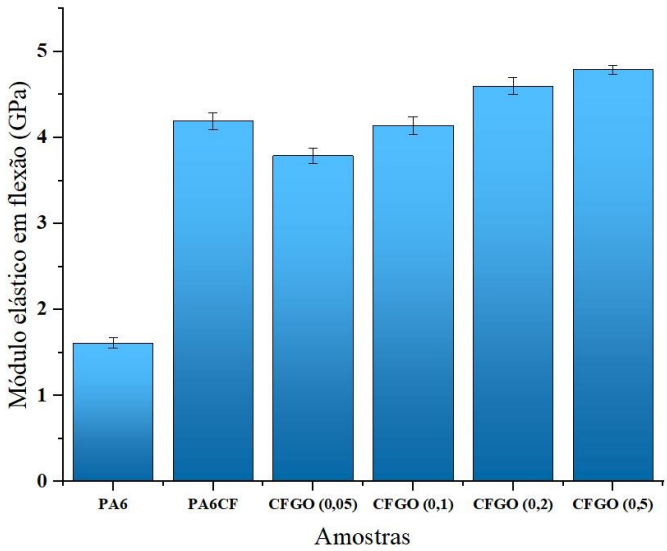
O compósito contendo 0,1% de GO não apresentou diferenças significativas (F < F crítico) em relação compósito sem a incorporação de GO (valor-p > 0,05). Já os compósitos contendo 0,2 e 0,5% de GO apresentaram aumento significativo de 9,2 e 10,9%,

respectivamente, nos valores da resistência à flexão (F > F crítico) em comparação ao compósito sem a incorporação de GO (valor-p < 0,05), indicando aumento da adesão entre a PA6 e as CFs, proporcionando de forma mais eficiente a transferência de carga da matriz para a fibra de reforço. Os resultados de resistência à tração e análises de MEV apresentadas no item 4.3 corroboram este comportamento.

Os compósitos estudados por F. Li e colaboradores (2015), também obtiveram aumento na resistência à flexão com adição da CFs e CFGO na PES. Os autores atribuíram esse ganho ao aumento da adesão interfacial entre os componentes que contribuiu para este resultado (LI et al, 2015).

A Figura 26 apresenta a representação gráfica do módulo elástico em flexão e a Tabela 16 apresenta a análise estatística ANOVA dos resultados desta propriedade.

Figura 26-Representação gráfica dos módulos elásticos em flexão.



Fonte: Autor, 2021.

Tabela 16- Resultados das análises ANOVA dos valores dos módulos elásticos em flexão.

Comparação entre as amostras	Hipótese inicial (H_0)	Hipótese alternativa (H_1)	F	Valor-p	F crítico
PA6CF	$H_0 = 1,61$	$H_1 \neq 1,61$	1339,93574	$3,40.10^{-10}$	5,31766
CFGO (0,05)	$H_0 = 4,19$	$H_1 \neq 4,19$	24,99697	$1,05.10^{-3}$	5,31766
CFGO (0,1)	$H_0 = 4,19$	$H_1 \neq 4,19$	0,47413	$5,11.10^{-1}$	5,31766
CFGO (0,2)	$H_0 = 4,19$	$H_1 \neq 4,19$	23,91193	$1,21.10^{-3}$	5,31766
CFGO (0,5)	$H_0 = 4,19$	$H_1 \neq 4,19$	83,64902	$1,65.10^{-5}$	5,31766

Fonte: Autor, 2021.

Observa-se que a incorporação de CFs ou CFGO promoveu um aumento significativo nos valores de módulo elástico em flexão que variaram entre 135,4 a 197,5% em comparação ao módulo da PA6.

Da mesma forma que para a resistência à flexão, os compósitos contendo 0,05% de GO apresentaram valor do módulo elástico em flexão 10,9% menor (F > F crítico) em comparação ao compósito sem a incorporação de GO (valor p < 0,05).

Esse decréscimo do módulo elástico em flexão pode estar relacionado falha na acoplagem da CFs com 0,05% de GO na matriz de PA6 provocado pela distribuição irregular de GO e formação de aglomerados conforme evidenciado nas micrografias que estão dispostas no item 4.1.

O compósito contendo 0,1% de GO não apresentou diferenças significativas (F < F crítico) em relação compósito sem a incorporação de GO (valor-p > 0). Já os compósitos contendo 0,2% e 0,5% de GO apresentaram aumento significativo (F > F crítico) de 9,8% e 14,3%, respectivamente, nos valores do módulo elástico em flexão (valor-p < 0,05) em comparação ao compósito sem a incorporação de GO, indicando aumento da adesão entre a matriz e a fibra de reforço, corroborando os resultados de módulo elástico em tração e análises de MEV apresentadas no item 4.3.

4.5.3 Ensaio de Impacto

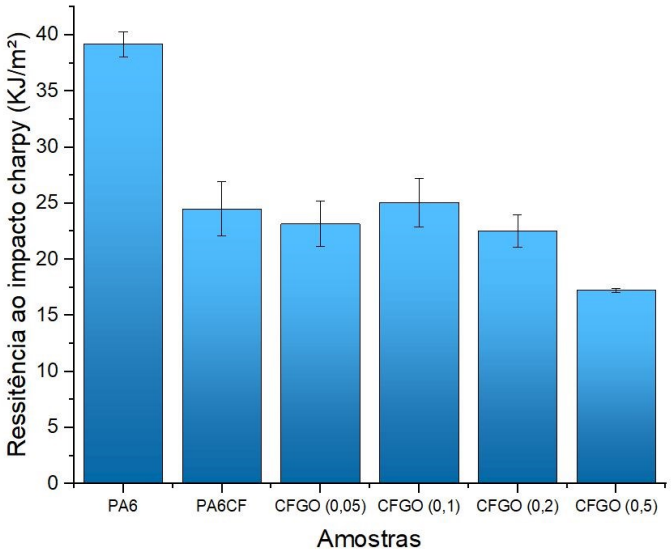
A Tabela 17 e Figura 27 apresentam os resultados de resistências ao impacto Charpy.

Tabela 17-Resultados e desvios do ensaio de resistência ao impacto Charpy.

Amostras	Resistência ao Impacto Charpy (kJ/m^2)	Desvio
PA6	39,18	1,10
PA6CF	24,51	2,41
CFGO (0,05)	23,15	2,02
CFGO (0,1)	25,05	2,15
CFGO (0,2)	22,52	1,46
CFGO (0,5)	17,25	0,19

Fonte: Autor, 2021.

Figura 27-Representação gráfica da resistência ao impacto Charpy.



Fonte: Autor, 2021.

A Tabela 18 apresenta a análise estatística ANOVA dos resultados de resistência ao impacto.

Tabela 18-Resultados das análises ANOVA dos valores de resistência ao impacto.

Comparação entre as amostras	Hipótese inicial (H_0)	Hipótese alternativa (H_1)	F	Valor-p	F crítico
PA6CF	$H_0 = 39,18$	$H_1 \neq 39,18$	102,18780	$7,83.10^{-6}$	5,31766
CFGO (0,05)	$H_0 = 24,51$	$H_1 \neq 24,51$	0,66790	$4,37.10^{-1}$	5,31766
CFGO (0,1)	$H_0 = 24,51$	$H_1 \neq 24,51$	0,09595	$7,65.10^{-1}$	5,31766
CFGO (0,2)	$H_0 = 24,51$	$H_1 \neq 24,51$	1,48707	$2,57.10^{-1}$	5,31766
CFGO (0,5)	$H_0 = 24,51$	$H_1 \neq 24,51$	32,10447	$4,73.10^{-4}$	5,31766

Fonte: Autor, 2021.

A incorporação de CFs ou CFGO promoveu uma diminuição significativa nos valores de resistência ao impacto dos compósitos em comparação a PA6.

Existem diversas causas que podem influenciar a resistência ao impacto de compósitos, como: o desacoplamento, a deformação e fratura das fibras.

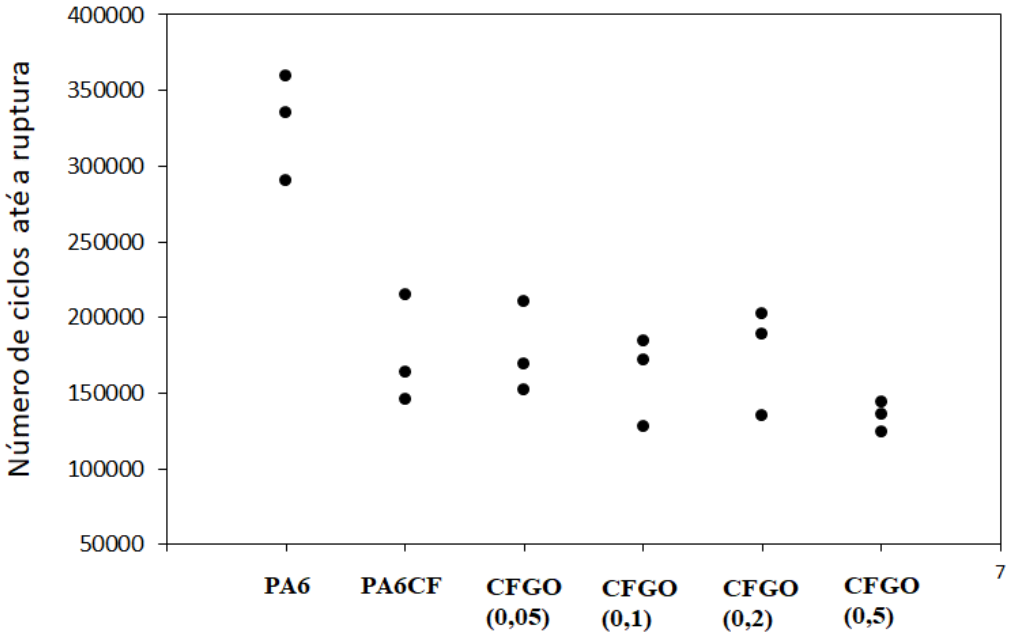
A pouca adesão entre a fibra e matriz pode gerar a propagação de trincas na interface fibra-matriz. Por outro lado, a adesão muito forte pode provocar restrição da mobilidade da matriz polimérica, dificultando sua deformação e, consequentemente, sua tenacidade quando solicitada por tensões bruscas, tornando-os frágeis (ASHORI, 2016).

Os compósitos contendo 0,05%, 0,1% e 0,2% de GO não apresentaram alterações significativas (F < F crítico) nos valores de resistência ao impacto em comparação ao compósito sem a incorporação de GO (valor-p > 0,05). Já o compósito contendo 0,5% de GO apresentou um decréscimo significativo (F > F crítico) de 29,8% em comparação ao compósito sem a incorporação de GO (valor-p < 0,05). Este resultado pode estar relacionado ao aumento da interação entre a CFs e PA6 que restringiu a mobilidade das moléculas e dificultou a dissipação de energia, resultando num compósito mais suscetível a quebra. Este resultado corrobora as micrografias de MEV que serão apresentadas no item 4.3 nas quais nota-se que as CFs com 0,5% de GO apresentam-se mais acopladas na matriz e recobertas com a PA6.

4.5.4 Ensaio de fadiga por flexão

A Figura 28 apresenta os resultados de resistência à fadiga por flexão.

Figura 28-Resultados de resistência à fadiga por flexão.



Fonte: Autor, 2021.

Com a incorporação de CFs na PA6 promoveu um decréscimo da vida em fadiga do compósito. O recobrimento da superfície da fibra com GO não promoveu alterações significativas nesta propriedade nas concentrações entre 0,05 a 0,2% de GO. Para a concentração de 0,5%, percebe-se uma tendencia de decréscimo da propriedade, muito provavelmente devido ao aumento da interação entre CFs e a PA6.

Segundo Roesler et al. (2007), a fibra utilizada como reforço pode alterar a resistência à fadiga da matriz devido à transferência de carga e às mudanças nos campos de tensão e de deformação. Além disso, efeitos localizados na interface fibra-matriz podem ocorrer. Se o módulo de elasticidade da fibra for maior que o da matriz, diminuirá parcialmente a tensão na matriz, e se a carga for controlada por deformação, caso deste trabalho, a elevada rigidez do compósito pode aumentar a tensão, reduzindo a sua vida em fadiga. O aumento da rigidez foi observado nos compósitos em comparação à PA6 pura, principalmente no compósito contendo 0,5% de GO (ROSLER; HARDERS; BAKER, 2007).

Outro fator a ser destacado é que a tensão de cisalhamento na interface fibra/matriz aumenta localmente a deformação na matriz, e este aumento de tensão pode causar o início de trincas. Este comportamento é mais significativo para as fibras curtas pois as tensões de cisalhamento ocorrem nas extremidades da fibra (ROSLER; HARDERS; BAKER, 2007).

Neste trabalho, observou-se que o processamento promoveu a ruptura das fibras, sendo que a maioria das fibras apresentaram comprimentos entre 0 e 200mm. Este fato também pode ter contribuído para o decréscimo da vida em fadiga do compósito somado ao efeito de aumento da rigidez dos compósitos.

Comportamento similar foi observado por Grove e Kim (1995) que realizaram ensaios de fadiga por flexão em compósitos de poliamida reforçada com fibra de vidro curtas e longas. Os autores observaram que sob condições de fadiga por flexão, as forças de tração e compressão máximas levaram à quebra das fibras, o que facilitou a formação de vários pontos de iniciação das trincas, reduzindo seu desempenho de fadiga. A maior resistência à fadiga por flexão foi observada nos compósitos reforçados com fibra de vidro longa (GROVE e KIM, 1995).

4.6 TEMPERATURA DE DEFLEXÃO AO CALOR (HDT)

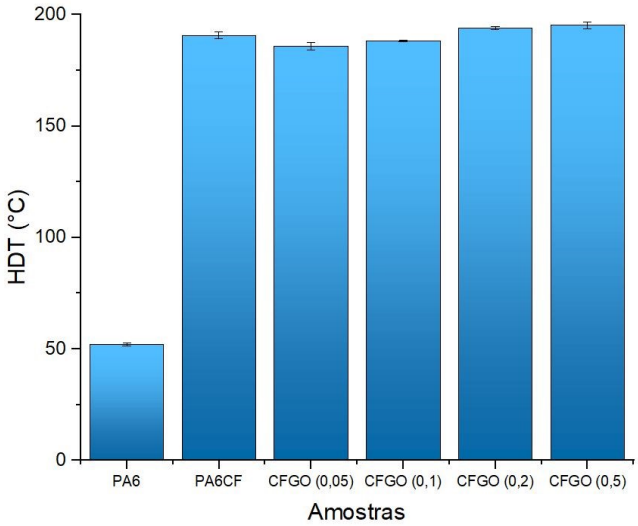
Na Tabela 19 e a Figura 29 estão dispostos os resultados do ensaio de HDT.

Tabela 19-Resultados médios e desvios das temperaturas de deflexão ao calor (HDT).

Amostras	**Média**	**Desvio Padrão**	**1**	**2**	**3**
PA6	51,90	0,67	50,90	52,70	52,10
PA6CF	190,73	1,51	188,60	190,60	193,00
CFGO (0,05)	185,80	1,80	185,90	188,40	193,00
CFGO (0,1)	188,27	0,38	188,30	187,70	188,80
CFGO (0,2)	194,00	0,73	194,00	192,90	195,10
CFGO (0,5)	195,17	1,64	196,80	192,70	196,00

Fonte: Autor, 2021.

Figura 29-Representação gráfica das temperaturas de deflexão ao calor (HDT).



Fonte: Autor, 2021.

Ao observar os resultados obtidos, a incorporação da CFs na PA6 promoveu aumento de 267% na temperatura de deflexão térmica em comparação à PA6 pura. No entanto, não foram observadas mudanças significativas (F < F crítico) nos valores de HDT dos compósitos contendo a incorporação de GO, conforme mostrado na análise estatística ANOVA apresentada na Tabela 20. Foi observado que houve apenas mudanças significativas (F > F crítico) entre os valores médios analisados entre a amostra de PA6 e o compósito PA6CF sem a incorporação de GO (valor-p < 0,05). Portanto, a incorporação de GO (F < F crítico) não afetou os valores de HDT dos compósitos obtidos em nenhuma (valor p > 0,05) das concentrações estudadas.

Tabela 20-Resultados das análises ANOVA dos valores de temperaturas de deflexão ao calor (HDT).

Comparação entre as amostras	Hipótese inicial (H_0)	Hipótese alternativa (H_1)	F	Valor-p	F crítico
PA6CF	$H_0 = 51,90$	$H_1 \neq 51,90$	10156,45492	$5,81.10^{-8}$	7,70865
CFGO (0,05)	$H_0 = 190,70$	$H_1 \neq 190,70$	6,14418	$6,83.10^{-2}$	7,70865
CFGO (0,1)	$H_0 = 190,70$	$H_1 \neq 190,70$	3,53975	$1,33.10^{-1}$	7,70865
CFGO (0,2)	$H_0 = 190,70$	$H_1 \neq 190,70$	5,27982	$8,31.10^{-2}$	7,70865
CFGO (0,5)	$H_0 = 190,70$	$H_1 \neq 190,70$	6,15698	$6,81.10^{-2}$	7,70865

Fonte: Autor, 2021.

4.7 ENSAIOS APÓS 30 DIAS DOS PRIMEIROS ENSAIOS DE TRAÇÃO, FLEXÃO E IMPACTO

Após 30 dias da realização dos primeiros ensaios de tração, flexão e impacto, foram realizados outros ensaios mecânicos com o objetivo de verificar se os compósitos apresentaram o mesmo comportamento. As Tabelas 21 e 22 apresentam o compilado dos resultados obtidos. Ao observar os resultados mostrados, nota-se que houve diminuição nos valores de resistência à tração e flexão e aumento da resistência ao impacto, provavelmente devido absorção de umidade pela PA6, apesar da temperatura controlado no laboratório onde estavam armazenadas as amostras do compósito.

Os resultados de resistência à tração, módulo elástico em tração, resistência à flexão e módulo elástico em flexão das composições apresentaram aumento com o aumento da concentração de GO. Este resultado foi diferente do observado para o compósito contendo 0,05% de GO que, nos primeiros ensaios, apresentou um decréscimo de propriedades em comparação ao compósito sem GO. Este comportamento pode indicar que, provavelmente, nos primeiros ensaios, tensões internas nos corpos de prova deste compósito deveriam estar presentes, alterando as propriedades deste compósito.

Os valores de alongamento na ruptura, tenacidade e resistência ao impacto diminuíram com o aumento da concentração de GO, corroborando os valores obtidos nos primeiros ensaios.

Os resultados obtidos evidenciaram que a concentração de 0,5% foi a mais efetiva para o recobrimento adequado da superfície da CF pelo GO, melhorando a adesão da CF e, permitindo a melhor transferência de tensão da fase matriz PA6 para as CFs. Este aumento de

adesão resultou num aumento de resistência à tração e flexão, do módulo de elasticidade e de flexão e diminuição na tenacidade e na resistência ao impacto dos compósitos.

Tabela 21-Resultados de resistência à tração, módulo elástico, alongamento da ruptura e tenacidade dos ensaios realizados depois de 30 dias.

Amostras	Resistência à tração (MPa)	Desvio	Módulo elástico (GPa)	Desvio	Alongamento da rupt. (%)	Desvio	Tenacidade (J/mm²)	Desvio
PA6	10,22	0,10	1,03	0,01	1,13	0,01	5,03	0,12
PA6CF	79,73	2,20	4,64	0,03	9,97	1,40	0,37	0,05
CFGO (0,05)	78,35	1,44	4,67	0,15	8,36	0,87	0,31	0,10
CFGO (0,1)	82,62	1,96	5,16	0,08	7,23	0,65	0,31	0,03
CFGO (0,2)	84,86	1,40	5,46	0,06	8,78	2,54	0,27	0,03
CFGO (0,5)	89,33	0,95	5,72	0,09	4,93	0,90	0,20	0,04

Fonte: Autor.

Tabela 22-Resultados de resistências à flexão, módulo elástico, resistência ao impacto dos ensaios realizados depois de 30 dias.

Amostras	Resistência à flexão (MPa)	Desvio	Módulo elástico (GPa)	Desvio	Resistência ao impacto (KJ/m²)	Desvio
PA6	72,67	1,02	1,61	0,06	39,18	1,10
PA6CF	89,95	0,82	2,71	0,08	26,47	0,86
CFGO (0,05)	90,82	1,67	2,76	0,04	25,30	1,82
CFGO (0,1)	97,09	0,82	2,93	0,03	23,55	2,39
CFGO (0,2)	99,71	0,36	3,09	0,05	21,42	2,05
CFGO (0,5)	109,68	1,78	3,36	0,06	20,43	2,08

Fonte: Autor.

4.8 TABELA DE RESUMO

A Tabela 23 apresenta um resumo da influência da incorporação da CFs nas propriedades mecânicas e HDT da PA6 e da influência da concentração de GO adicionado nas mesmas propriedades do compósito PA6CF.

Tabela 23-Resumo das propriedades.

Propriedade	**Influência da incorporação de CFs na PA6**	**Influência da incorporação de GO em diferentes concentrações no compósito PA6/CF7,5%**			
	0,00	0,05	0,1	0,2	0,5
Resistência à tração	↑	-	-	-	↑
Módulo elástico em tração	↑	-	-	↑	↑
Alongamento	↓	-	-	-	↓
Tenacidade	↓	-	-	-	↓
Resistência à flexão	↑	-	-	↑	↑
Módulo elástico em flexão	↑	-	-	↑	↑
Resistência ao impacto	↓	-	-	-	↓
Fadiga por flexão	↓	-	-	-	↓
HDT	↑	-	-	-	-

Fonte: Autor, 2021.

5 CONCLUSÕES

Os compósitos de PA6 com CF contendo recobrimento com GO em diferentes concentrações foram obtidos com êxito.

A incorporação GO na concentração de 0,5% resultou numa maior efetividade como agente de acoplagem pois possibilitou melhora na aderência entre as CFs e a PA6, contribuindo para o aumento de algumas propriedades mecânicas. O compósito CFGO (0,5) com 0,5% de GO apresentou aumento nas propriedades de resistência à tração, módulo elástico em tração e resistência à flexão e diminuição do alongamento, tenacidade, resistência ao impacto e resistência a fadiga por flexão. Os valores de HDT não apresentaram alterações significativas em comparação com o compósito PA6CF.

Os compósitos contendo GO nas concentrações de 0,05, 0,1 e 0,2% apresentaram pequenas alterações em algumas propriedades. Entretanto, não foram tão significativas ao comparar com resultados do compósito com 0,5% de GO.

Pela análise das micrografias de MEV da superfície das fibras, observou-se que houve afinidade entre o GO e as CFs, demonstrando que ocorreu aderência entre as folhas de GO com as superfícies das CFs. As micrografias de MEV dos compósitos com e sem GO, evidenciaram que as CFs estavam acopladas na PA6. Nos compósitos contendo 0,5% de GO, as CFs estavam aparentemente com camada mais espessa de PA6, corroborando com a hipótese que GO nesta concentração melhorou a aderência entre das CFs com a PA6.

Os resultados das análises de DSC mostraram que não houve alterações significativas na Tm dos compósitos. No 1º e 2º aquecimento, observou-se uma pequena diminuição da cristalinidade da PA6 com a incorporação das CFs sem GO. Já a presença de GO não afetou a cristalinidade dos compósitos. No resfriamento, observou-se que o valor da Tc do compósito sem GO é similar ao da PA6 pura. A presença de GO promoveu um pequeno aumento de 3°C na Tc, indicando que o GO pode ter acelerado o processo de cristalização da PA6, embora a cristalização final não tenha apresentado variações significativas.

Portanto a incorporação de 0,5% de GO mostrou mais efetividade, possibilitando melhora na aderência entre as CFs e a PA6, contribuindo com aumento de algumas propriedades mecânicas comprovando atuação do GO como agente de acoplagem.

Os objetivos propostos neste trabalho foram alcançados e evidenciaram que o recobrimento das CFs com GO foi eficiente principalmente na concentração de 0,5%.

Quantidades superiores a 0,5% de GO e/ou aumentar a concentrações das CFs na PA6 podem ser estudadas em trabalhos posteriores, com a finalidade de observar as possíveis alterações nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos.

6 SUGESTÔES DE TRABALHOS FUTUROS

Realizar os ensaios de Análise Termogravimétrica (TGA) com a finalidade de avaliar a perda de massa e caracterizar a degradação dos compósitos;

Realizas os ensaios de Análise Dinâmico-Mecânico (DMA) com a finalidade avaliar os módulos de perda (viscoso) e armazenamento (elástico) dos compósitos;

Desenvolver outras composições com maiores concentrações de GO e CFs, com o objetivo verificar a possíveis modificações nas propriedades mecânicas e térmicas.

REFERÊNCIAS

ANTONIO, M.; DUARTE, V.; MEOLA, T. Curso de Planejamento Experimental. **Universidade Federal de Uberlândia**, p. 131, 2007.

APARNA, S.; PURNIMA, D.; ADUSUMALLI, R. B. Effect of Compatibilizer on the Properties of Polyamide 6 Blend Based Carbon Fiber Reinforced Composites. **Fibers and Polymers**, v. 19, n. 6, p. 1335–1346, 2018.

ASAD, M. et al. The Dependence of the High-Frequency Performance of Graphene Field-Effect Transistors on Channel Transport Properties. **IEEE Journal of the Electron Devices Society**, v. 8, n. February, p. 457–464, 2020.

ASHORI, A.; MENBARI, S.; BAHRAMI, R. Mechanical and thermo-mechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites using exfoliated graphene nanoplatelets coating. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 38, p. 37–42, 2016.

BERMUDEZ, V.; OGALE, A. A. Adverse effect of mesophase pitch draw-down ratio on carbon fiber strength. **Carbon**, v. 168, p. 328–336, 2020.

BETANCUR, A. F. et al. A general strategy for direct synthesis of reduced graphene oxide by chemical exfoliation of graphite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 218, p. 51–61, 2018.

BHUYAN, M. S. A. et al. Synthesis of graphene. **International Nano Letters**, v. 6, n. 2, p. 65–83, 2016.

BRISEBOIS, P. P.; SIAJ, M. Harvesting graphene oxide-years 1859 to 2019: A review of its structure, synthesis, properties and exfoliation. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 5, p. 1517–1547, 2020.

BOLGAR, M. et al. **Handbook for the chemical analysis of plastic and polymer additives**. 2. ed. Boca Roton: Taylor & Francis Group, 2016.

BRISEBOIS, P. P.; SIAJ, M. Harvesting graphene oxide-years 1859 to 2019: A review of its structure, synthesis, properties and exfoliation. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 5, p. 1517–1547, 2020.

BRITO, C. A. R. et al. Poliacrilonitrila: Processos de Fiação Empregados na Indústria. **Polimeros**, v. 23, n. 6, p. 764–770, 2013.

BROWNSON, D. A. C.; KAMPOURIS, D. K.; BANKS, C. E. An overview of graphene in energy production and storage applications. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 11, p. 4873–4885, 2011.

BRYDSON, J. A. **Plastics materials** 6 ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1985.

CALLISTER, JR, W. D. **Marerials Science and Engineering an Introduction**. 8. ed. Versailles: Wiley, 2009.

CHANDRA RAY, B.; KUMAR PRUSTY, R.; KUMAR RATHORE, D. **Fibrous Polymeric Composites**. 1. ed. Boca Roton: CRC Press, 2018.

CHEN, J. C.; HARRISON, I. R. Modification of polyacrylonitrile (PAN) carbon fiber precursor via post-spinning plasticization and stretching in dimethyl formamide (DMF). **Carbon**, v. 40, n. 1, p. 25–45, 2002.

CHEN, D.; TANG, L.; LI, J. Graphene-based materials in electrochemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 8, p. 3157–3180, 2010.

CHO, B. G. et al. Enhancement in mechanical properties of polyamide 66-carbon fiber composites containing graphene oxide-carbon nanotube hybrid nanofillers synthesized through in situ interfacial polymerization. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 135, n. January, p. 105938, 2020.

CHUNG, D. D. **Carbon fiber composites**. 1. ed. Newton: Butterworth-Heineman, 1994.
CIESIELSKI, A.; SAMORÌ, P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 381–398, 2014.

CIESIELSKI, A.; SAMORÌ, P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 381–398, 2014.

COELHO P. F., A. **Desenvolvimento de Nanocompósitos de Nylon 6 em um Reator de Bancada em Batelada: Polimerização in situ em unidade experimental.** Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Química Área de Concentração Departamento de Desenvolvimento de Processos Químicos. 2012.

COSTA, M. C. B. **Desenvolvimento de Nylon-6 em Unidade Experimental de Polimerização para Aplicação em Prototipagem Rápida com Laser de CO2.** Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Química Área de Concentração Departamento de Desenvolvimento de Processos Químicos. 2009.

DELHAES, P. **Fibers and composites**. 1. ed. Taylor & Francis: London, 2003.

DE MELO, C. C. N. et al. Analysis of nonisothermal crystallization kinetics of graphene oxide - reinforced polyamide 6 nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 667, p. 111–121, 2018.

DEOPURA, B. et al. **Polyesters and polyamides**. Abington Hall: Woodhead Publishing Limited, 2008.

DIKE, A. S. Improvement of mechanical and physical properties of carbon fiber-reinforced polyamide composites by applying different surface coatings for short carbon fiber. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 33, n. 4, p. 541–553, 2020.

DIMIEV, A. M.; EIGLER, S. **Graphene Oxide Fundamentals and Applications**. 1. ed. John Wiley: Chichester, 2017.

DO, V. T.; NGUYEN-TRAN, H. D.; CHUN, D. M. Effect of polypropylene on the mechanical properties and water absorption of carbon-fiber-reinforced-polyamide-6/polypropylene composite. **Composite Structures**, v. 150, p. 240–245, 2016.

EIGLER, S.; HIRSCH, A. Chemistry with graphene and graphene oxide - Challenges for synthetic chemists. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 30, p. 7720–7738, 2014.

FARJADIAN, F. et al. Recent Developments in Graphene and Graphene Oxide: Properties, Synthesis, and Modifications: A Review. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 33, p. 10200–10219, 2020.

FOTOVVATI, B.; NAMDARI, N.; DEHGHANGHADIKOLAEI, A. On coating techniques for surface protection: A review. **Journal of Manufacturing and Materials Processing**, v. 3, n. 1, 2019.

FU, S.; LAUKE, B.; MAI, Y.-W. **Science and engineering of short fibre-reinforced polymer composites**. 2. ed. Abington Hall: Woodhead Publishing Limited, 2019.

FU, X. et al. Graphene/polyamide-6 microsphere composites with high electrical and mechanical performance. **Composites Part C: Open Access**, v. 2, n. July, p. 100043, 2020.

FUNAI; V. I. **Polimerização Hidrolítica De Nylon-6 Em Um Reator Semi-Batelada.** Campinas Universidade Estadual de Campinas, 2011.

GAO, Q. et al. Microfibril alignment induced by stretching fields during the dry-jet wet spinning process: Reinforcement on polyacrylonitrile fiber mechanical properties. **Polymer Testing**, v. 81, n. October, p. 106191, 2019.

GAO, Q. et al. Effect of spinning speed on microstructures and mechanical properties of polyacrylonitrile fibers and carbon fibers. **Ceramics International**, v. 46, n. 14, p. 23059–23066, 2020.

GROVE D; KIM H. Fatigue behavior of long and short glass reinforced thermoplastics. **Adv Automot Plast Compon Technol** 1995:77–83.

HENDLMEIER, A. et al. Generating short carbon fiber polyamide-6 composites from continuous carbon fiber – A preliminary examination of surface treatment and sizing effects. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 138, n. May, 2020.

HINE, P. J. et al. The influence of the hybridisation configuration on the mechanical properties of hybrid self reinforced polyamide 12/carbon fibre composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 95, p. 141–151, 2017.

HIRSCH, P. et al. Effect of thermal properties on laser cutting of continuous glass and carbon fiber-reinforced polyamide 6 composites. **Machining Science and Technology**, v. 23, n. 1, p.

1–18, 2019.

HU, X. P. The molecular structure of polyacrylonitrile fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 62, n. 11, p. 1925–1932, 1996.

HWANG, D.; CHO, D. Fiber aspect ratio effect on mechanical and thermal properties of carbon fiber/ABS composites via extrusion and long fiber thermoplastic processes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 80, p. 335–344, 2019.

HUNG, P. YAN et al. Surface modification of carbon fiber using graphene–related materials for multifunctional composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 133, p. 240–257, 2018.

IKRAM, R.; JAN, B. M.; AHMAD, W. An overview of industrial scalable production of graphene oxide and analytical approaches for synthesis and characterization. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 5, p. 11587–11610, 2020.

JAKLEWICZ, M.; LITAK, A.; OSTOJA-STARZEWSKI, M. Friction and scratch resistance of polyamide 6 modified with ionomeric ethylene/methacrylic acid copolymer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 6, p. 3866–3870, 2004.

JANG-KYO, K.; MAI, Y.-W. **Engineered interfaces in fiber reinforced composites**. 1. ed. Langford Lane Kidlington: Elsevier Science Ltd, 1998. v. 2.

JI, X. et al. Review of functionalization, structure and properties of graphene/polymer composite fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 87, p. 29–45, 2016.

JIANG, J. et al. Preparation of Graphene Oxide Coatings onto Carbon Fibers by Electrophoretic Deposition for Enhancing Interfacial Strength in Carbon Fiber Composites. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n. 5, p. D133–D139, 2016a.

JIANG, S. et al. Multiscale graphene oxide-carbon fiber reinforcements for advanced polyurethane composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 87, p. 1–9, 2016b.

KARATAS, E. et al. Synergetic effect of graphene nanoplatelet, carbon fiber and coupling agent addition on the tribological, mechanical and thermal properties of polyamide 6,6 composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 163, n. July 2018, p. 730–739, 2019.

KARGER-KOCSIS, J.; MAHMOOD, H.; PEGORETTI, A. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites. **Progress in Materials Science**, v. 73, p. 1–43, 2015.

KARSLI, N. G.; AYTAC, A. Tensile and thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polyamide 6 composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 51, p. 270–275, 2013.

KAWAI, M. et al. Effects of temperature and stress ratio on fatigue life of injection molded

short carbon fiber-reinforced polyamide composite. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 98, p. 9–24, 2017.

KAWAI, M. et al. Temperature-dependent constant fatigue life diagram for press-formed short carbon fiber reinforced polyamide composite. **Advanced Composite Materials**, v. 28, p. 1–28, 2019.

KIM, Y. S.; KIM, J. K.; JEON, E. S. Effect of the compounding conditions of polyamide 6, carbon fiber, and Al2O3 on the mechanical and thermal properties of the composite polymer. **Materials**, v. 12, n. 18, p. 1–14, 2019.

KUMAR, A.; SHARMA, K.; DIXIT, A. R. A review on the mechanical and thermal properties of graphene and graphene-based polymer nanocomposites: understanding of modelling and MD simulation. **Molecular Simulation**, v. 46, n. 2, p. 136–154, 2020.

KUMAR, N. et al. Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review. **FlatChem**, v. 27, n. November 2020, p. 100224, 2021.

L CHUNG, D. D. **Composite Materials: Science and Applications, 2nd Edition**. 2. ed. Buffalo: Springer, 2010.

LAI, C. C. et al. Preparation and characterization of heterocyclic polyamide 6 (PA 6) with high transparencies and low hygroscopicities. **Journal of Molecular Structure**, v. 1175, p. 836–843, 2019.

LÁNSKÁ, B.; MATISOVÁ-RYCHLÁ, L.; RYCHLÝ, J. Stabilization of polyamides IV. Thermo-oxidation of hexano-6-lactam in the presence of alkali metal salts. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, n. 2, p. 361–373, 2005.

LÁNSKÁ, B.; HAUER, J. Stabilization of polyamides. Part 3: Decomposition of 6-hydroperoxy-6-hexanelactam in the presence of antioxidants. **Polymer Degradation and Stability**, v. 56, n. 2, p. 149–155, 1997.

LASCHEWSKY, A. Structures and synthesis of zwitterionic polymers. **Polymers**, v. 6, n. 5, p. 1544–1601, 2014.

LEI, H. et al. Exfoliation Mechanism of Graphite Cathode in Ionic Liquids. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 42, p. 36702–36707, 2017.

LÕPEZ-DÍAZ, D. et al. The role of oxidative debris on graphene oxide films. **ChemPhysChem**, v. 14, n. 17, p. 4002–4009, 2013.

LI, D. et al. Correlation between interfacial interactions and mechanical properties of PA-6 doped with surface-capped nano-silica. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 18, p. 7871–7877, 2009.

LI, F. et al. Enhanced mechanical properties of short carbon fiber reinforced polyethersulfone composites by graphene oxide coating. **Polymer**, v. 59, p. 155–165, 2015.

LI, F. et al. Advanced Composite 2D Energy Materials by Simultaneous Anodic and Cathodic Exfoliation. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 12, p. 1–8, 2018.

LI, Z. et al. X-band microwave characterisation and analysis of carbon fibre-reinforced polymer composites. **Composite Structures**, v. 208, p. 224–232, 2019.

LI, Z. et al. Mechanisms of Liquid-Phase Exfoliation for the Production of Graphene. **ACS Nano**, v. 14, n. 9, p. 10976–10985, 2020.

LIANG, J. et al. Mechanical properties, crystallization and melting behaviors of carbon fiber-reinforced PA6 composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 1, p. 209–218, 2014.

LIAO, G. et al. Properties of oriented carbon fiber/polyamide12 composite parts fabricated by used deposition moeling. **Materials & Design**, p. 6, 2017.

LIRA, A. S. **Planejamento de Experimentos**. Curtitiba: Universidade Federal do Paraná, 2020.

LIU, L. et al. Improving interfacial properties of hierarchical reinforcement carbon fibers modified by graphene oxide with different bonding types. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 107, p. 616–625, 2018.

LIU, Y.; YANG, G. Non-isothermal crystallization kinetics of polyamide-6/graphite oxide nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 500, n. 1–2, p. 13–20, 2010.

LÕPEZ-DÍAZ, D. et al. The role of oxidative debris on graphene oxide films. **ChemPhysChem**, v. 14, n. 17, p. 4002–4009, 2013.

LUO, H. et al. Preparation and performance of long carbon fiber reinforced polyamide 6 composites injection-molded from core/shell structured pellets. **Materials and Design**, v. 64, p. 294–300, 2014.

MA, Y. et al. Enhanced interfacial properties of carbon fiber reinforced polyamide 6 composites by grafting graphene oxide onto fiber surface. **Applied Surface Science**, v. 452, p. 286–298, 2018.

MANAWI, Y. M. et al. A review of carbon nanomaterials' synthesis via the chemical vapor deposition (CVD) method. **Materials**, v. 11, n. 5, 2018.

MARCANO, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.

MILLOT, C. et al. Assessment of polyamide-6 crystallinity by DSC: Temperature dependence of the melting enthalpy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 122, n. 1, p. 307–314, 2015.

MOHAN, V. B. et al. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. **Composites Part B: Engineering**, v. 142, p. 200–220, 2018.

MOLNÁR, S. et al. Structure and impact resistance of short carbon fiber reinforced polyamide 6 composites. **Journal of Macromolecular Science - Physics**, v. 38, n. 5, p. 721–735, 1999.

MORGAN, P. **Carbon Fibers and their Composites**. 1. ed. Taylor & Francis: London, 2005.

MUNIYALAKSHMI, M.; SETHURAMAN, K.; SILAMBARASAN, D. Synthesis and characterization of graphene oxide nanosheets. **Materials Today: Proceedings**, v. 21, n. Part 1, p. 408–410, 2020.

MYALSKI, J.; GODZIERZ, M.; OLESIK, P. Effect of carbon fillers on the wear resistance of pa6 thermoplastic composites. **Polymers**, v. 12, n. 10, p. 1–14, 2020.

NETO, F.; PARDINI, L. **Compósitos Estruturados**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

NING, L.; ZHENYU, L. Graphene Oxide: Theoretical Perspectives. In: **Quantum Simulations of Materials and Biological Systems**. Dordrecht: Springer, 2012. p. 69.

NISHINA, Y.; EIGLER, S. Chemical and electrochemical synthesis of graphene oxide-a generalized view. **Nanoscale**, v. 12, n. 24, p. 12731–12740, 2020.

OSSWALD, T. A. et al. **Material Science of Polymers for Engineers**. 3. ed. Munchen: Hanser, 2012.

PARK, S. **Carbon Fibers**. 1. ed. Springer: London, 2015.

PATHAK, A. K. et al. Improved mechanical properties of carbon fiber/graphene oxide-epoxy hybrid composites. **Composites Science and Technology**, v. 135, p. 28–38, 2016.

PARODI, E.; GOVAERT, L. E.; PETERS, G. W. M. Glass transition temperature versus structure of polyamide 6: A flash-DSC study. **Thermochimica Acta**, v. 657, p. 110–122, 2017.

PENDOLINO, F.; ARMATA, N. **Graphene Oxide in Environmental Remediation Process**. 1. ed. Switzerland: Springer, 2017. v. 7.

PENG, X. et al. Investigation of processing parameters on tensile performance for FDM-printed carbon fiber reinforced polyamide 6 composites. **Composites Communications**, v. 22, n. July, p. 100478, 2020.

QIANG, W. et al. Study of the Skin Depth and Defect Detection in Carbon Fiber Composites

with Terahertz Waves. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 178, p. 1035–1044, 2018.

QU, C. B. et al. Enhanced cryogenic mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy composites by introducing graphene oxide. **Composites Communications**, v. 22, n. September, 2020.

QUAGLIATO, L. et al. The influence of fiber orientation and geometry-induced strain concentration on the fatigue life of short carbon fibers reinforced polyamide-6. **Materials and Design**, v. 190, p. 108569, 2020.

RABELLO, M.; DE PAOLI, M.-A. **ADITIVAÇÃO DE TERMOPLÁSTICOS**. 2. ed. São Paulo: Artiliber, 2013. v. 2.

RAHMAN, M. A. et al. High crystalline, porous polyamide 6 by anionic polymerization. **Polymer**, v. 138, p. 8–16, 2018.

RAIFORD, J. A.; OYAKHIRE, S. T.; BENT, S. F. Applications of atomic layer deposition and chemical vapor deposition for perovskite solar cells. **Energy and Environmental Science**, v. 13, n. 7, p. 1997–2023, 2020.

RAY CHANDRA, S. **Aplications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials**. Oxford: William Andrew, 2015.

ROSLER, J.; HARDERS, H.; BAKER, M. **Mechanical Behaviour of Engineering Materials**. 1. ed. Wiesbaden: Springer, 2007.

SANG, L. et al. A comparative study of the crystalline structure and mechanical properties of carbon fiber/polyamide 6 composites enhanced with/without silane treatment. **RSC Advances**, v. 6, n. 109, p. 107739–107747, 2016.

SARDINHA, A. F.; ALMEIDA, D. A. L.; FERREIRA, N. G. Electrochemical impedance spectroscopy correlation among graphene oxide/carbon fibers (GO/CF) composites and GO structural parameters produced at different oxidation degrees. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 5, p. 10841–10853, 2020.

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

SHAO-YUN, F.; BERND, L.; YIU-WING, M. **Science and engineering of short fiber reinforced polymer composites**. 1. ed. Abington Hall: Woodhead Publishing Limited, 2009.

SHEN, J. et al. Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 15, p. 3514–3520, 2009.

SIMIELLI, R. E.; SANTOS, A. P. **Plásticos de Engenharia: principais tipos e sua moldagem por injeção.** 1. ed. Artiliber: São Paulo, 2010.

SKÁKALOVÁ, V. et al. Chemical Oxidation of Graphite: Evolution of the Structure and Properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 1, p. 929–935, 2018.

SOUTO, F.; CALADO, V.; PEREIRA, N. J. Fibras de carbono a partir de lignina: Uma revisão da literatura. **Revista Materia**, v. 20, n. 1, p. 100–114, 2015.

STEWART, A. D.; MKHOYAN, K. A. Graphne Oxide: Synthesis, Characterization, Electronic Structure, and Applications. In: RAZA, H. (Ed.). **Nanoscience and Technology**. 1. ed. Iowa: Springer, 2012. p. 622.

SUBRAMANIAN, M. N. **Polymer Blends and Composites**. Hoboken: Wiley, 2017.

SUN, L. Structure and synthesis of graphene oxide. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 10, p. 2251–2260, 2019.

SUN, L. et al. The influence of oxygen on skin-core structure of polyacrylonitrile-based precursor fibers. **Polymer**, v. 197, n. March, p. 122516, 2020.

TAKAI, K.; TSUJIMURA, S.; INAGAKI, M. **Graphene: Preparations, properties, applications, and prospects**. 1. ed. Cambridge: Elsevier, 2019.

TAKETA, I. et al. Influence of cooling rate on the properties of carbon fiber unidirectional composites with polypropylene, polyamide 6, and polyphenylene sulfide matrices. **Advanced Composite Materials**, v. 29, n. 1, p. 101–113, 2020.

TAVAKOL, M. et al. Mechanical properties of graphene oxide: The impact of functional groups. **Applied Surface Science**, v. 525, n. April, p. 146554, 2020.

THOMASON, J. L. The influence of fibre length, diameter and concentration on the strength and strain to failure of glass fibre-reinforced polyamide 6,6. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 10, p. 1618–1624, 2008a.

THOMASON, J. L. The influence of fibre length, diameter and concentration on the modulus of glass fibre reinforced polyamide 6,6. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 11, p. 1732–1738, 2008b.

THOMASON, J. L. The influence of fibre length, diameter and concentration on the impact performance of long glass-fibre reinforced polyamide 6,6. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 2, p. 114–124, 2009.

TRIVEDI, S.; LOBO, K.; RAMAKRISHNA MATTE, Synthesis, Properties, and Applications of Graphene, in: **Fundamentals and Sensing Applications of 2D Materials**, Elsevier, 2019, pp. 25–90.

UNTERWEGER, C. et al. Impact of fiber length and fiber content on the mechanical properties and electrical conductivity of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v. 188, n. July 2019, p. 107998, 2020.

VAN DIJK, Y. L. M. et al. Hygrothermal viscoelastic material characterisation of unidirectional continuous carbon-fibre reinforced polyamide 6. **Composites Part B: Engineering**, v. 150, p. 157–164, 2018.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia**. 1. ed. São Paulo: Artiliber, 2005.
XU, Z. et al. Effect of carbon powder surface treatment on carbon fiber reinforced PA composites. **Energy Procedia**, v. 89, p. 15–23, 2016.

YANG, F. et al. Effect of high temperature treatment on the microstructure and elastoplastic properties of polyacrylonitrile-based carbon fibers. **Carbon**, v. 158, p. 783–794, 2019.

YANG, Y. et al. Electrochemical exfoliation of graphene-like two-dimensional nanomaterials. **Nanoscale**, v. 11, n. 1, p. 16–33, 2019.

YAO, S. S. et al. Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: A review. **Composites Part B: Engineering**, v. 142, p. 241–250, 2018.

YI, M.; SHEN, Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 22, p. 11700–11715, 2015.

YU, P. et al. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 20, n. 5–6, p. 329–338, 2015.

YU, W. et al. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. **RSC Advances**, v. 10, n. 26, p. 15328–15345, 2020.

ZAABA, N. I. et al. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. **Procedia Engineering**, v. 184, p. 469–477, 2017.

ZANG, C. G.; ZHU, X. D.; JIAO, Q. J. Enhanced mechanical and electrical properties of nylon-6 composite by using carbon fiber/graphene multiscale structure as additive. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 19, p. 1–10, 2015.

ZHANG, Y. et al. Functional & enhanced graphene/polyamide 6 composite fiber constructed by a facile and universal method. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 123, n. May, p. 149–157, 2019.

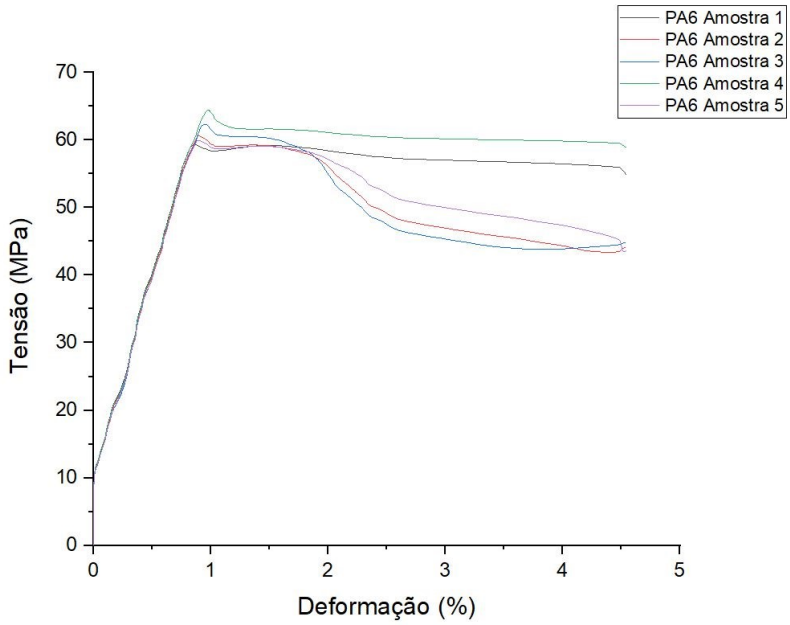
ZHAO, D.; MA, Y.; YANG, Y. Flexural damage behavior of CF/PA6 plain woven laminates with different layers. **Composites Part B: Engineering**, v. 162, n. September 2018, p. 631–642, 2019.

ZHAO, J.; LIU, L.; LI, F. **Graphene Oxide: Physics and Applications**. 1. ed. Dordrecht: Springer, 2015.

ZHU, Y. et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 2010.

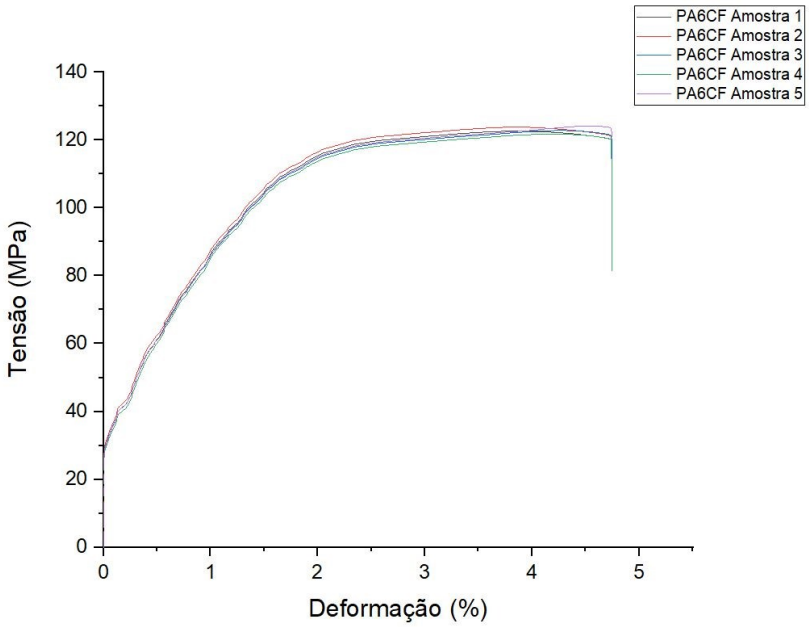
ANEXO A - CURVAS DOS ENSAIOS DE TRAÇÂO

Figura 30-Curva do ensaio de tração do PA6.



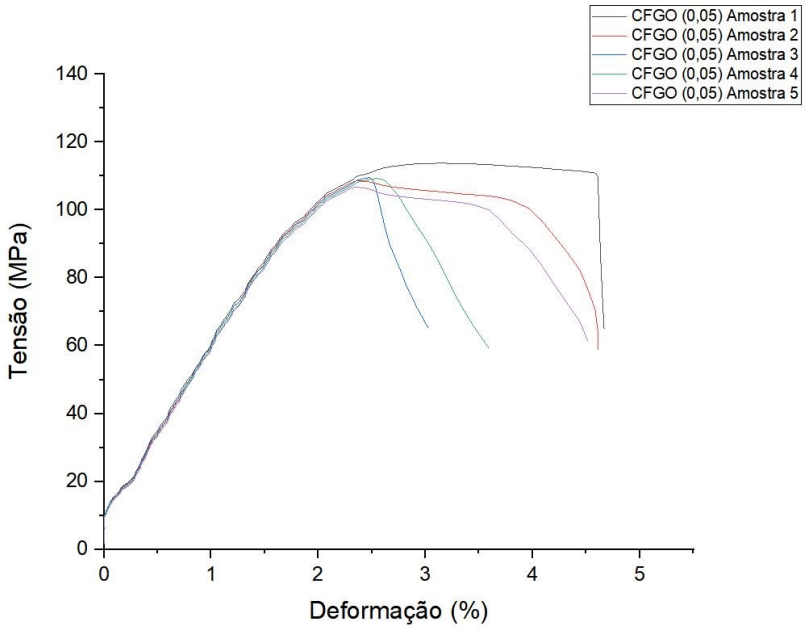
Fonte: Autor, 2021.

Figura 31-Curva do ensaio de tração do PA6CF.



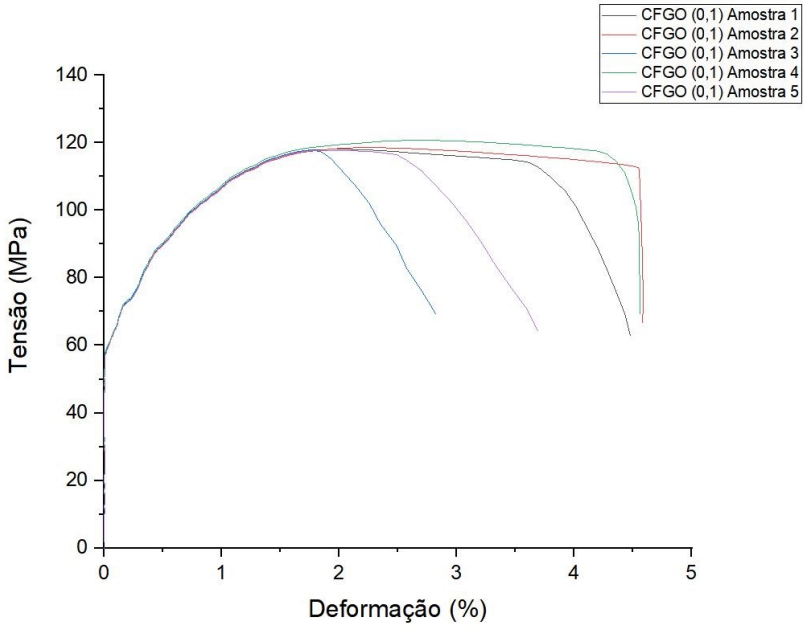
Fonte: Autor, 2021.

Figura 32-Curva do ensaio de tração do CFGO (0,05).



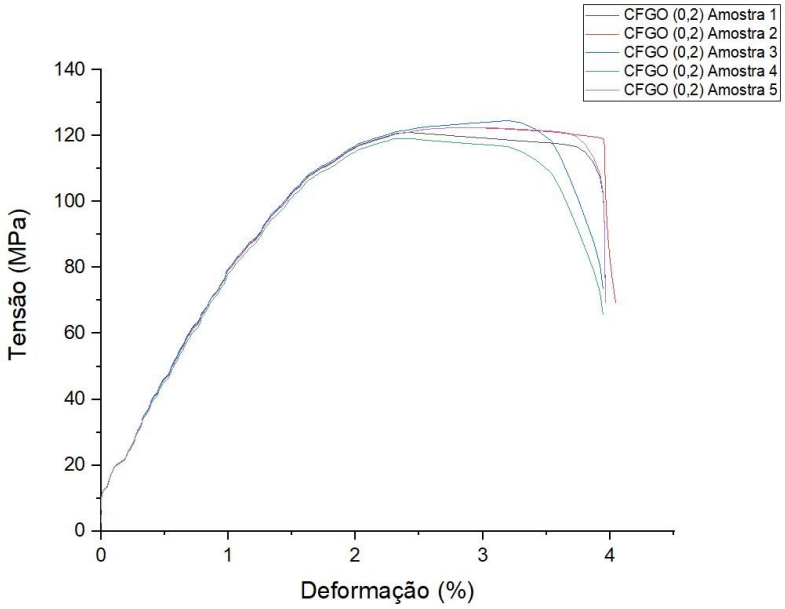
Fonte: Autor, 2021.

Figura 33-Curva do ensaio de tração do GOCF (0,1).



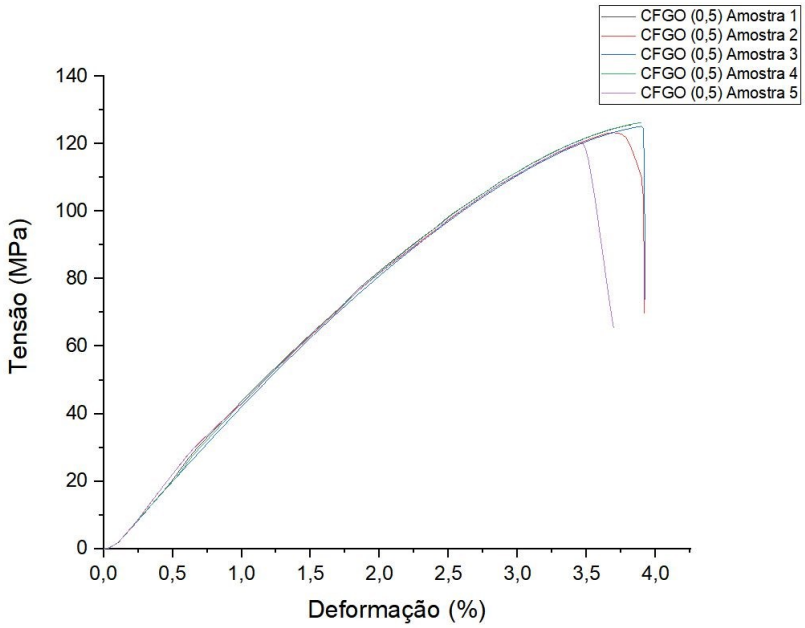
Fonte: Autor, 2021.

Figura 34-Curva do ensaio de tração do GOCF (0,2).



Fonte: Autor, 2021.

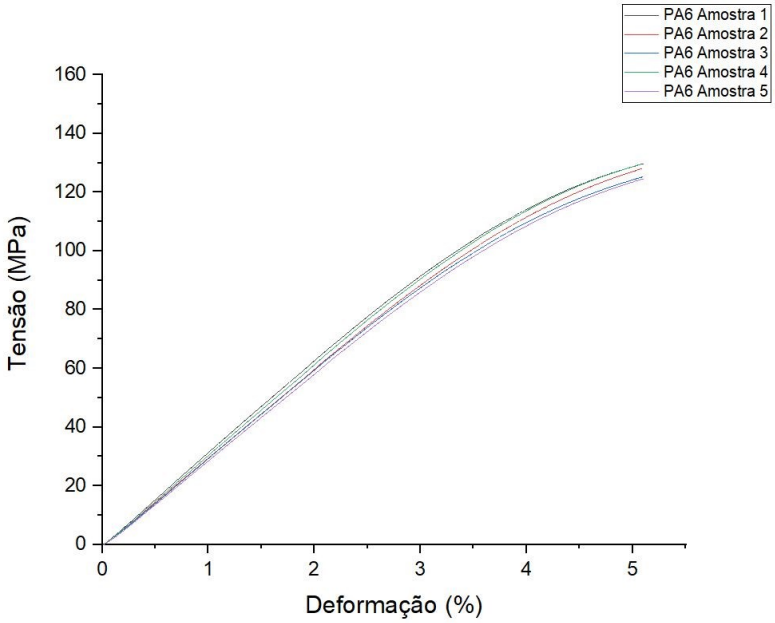
Figura 35-Curva do ensaio de tração do GOCF (0,5).



Fonte: Autor, 2021.

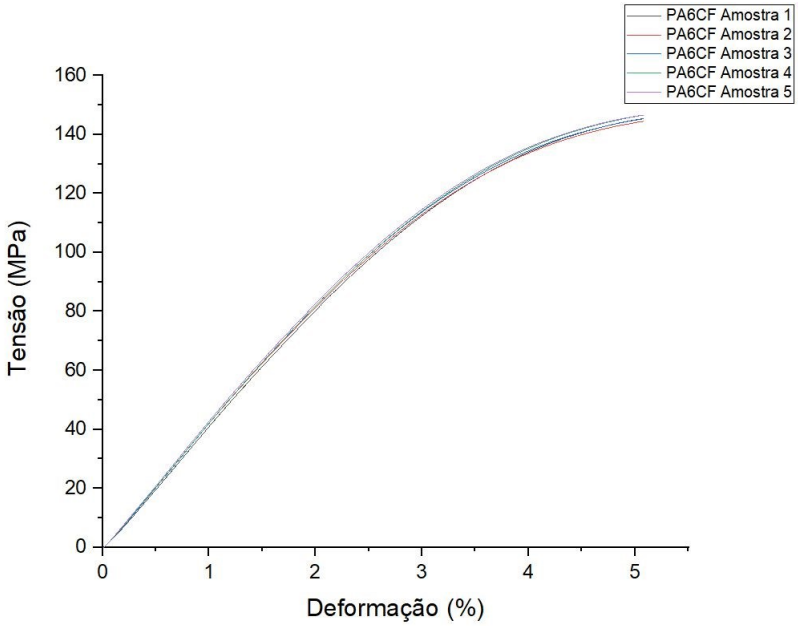
ANEXO B - CURVAS DOS ENSAIOS DE FLEXÃO

Figura 36-Curva do ensaio de flexão da PA6.



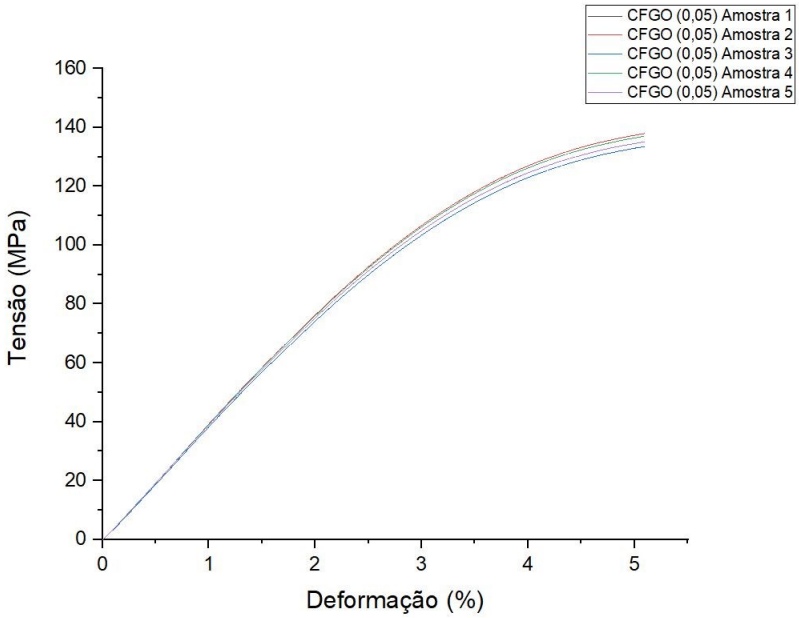
Fonte: Autor, 2021.

Figura 37-Curva do ensaio de flexão da PA6CF.



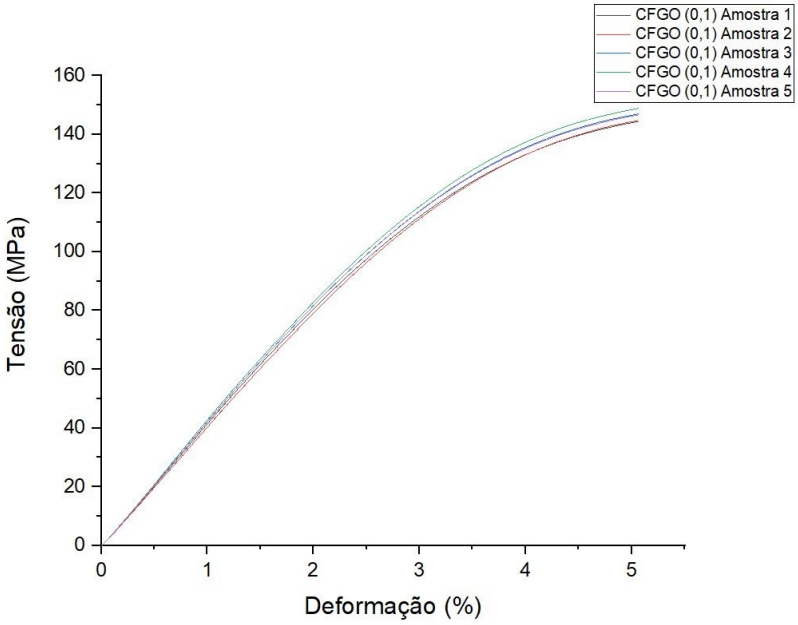
Fonte: Autor, 2021.

Figura 38-Curva do ensaio de flexão da CFGO (0,05).



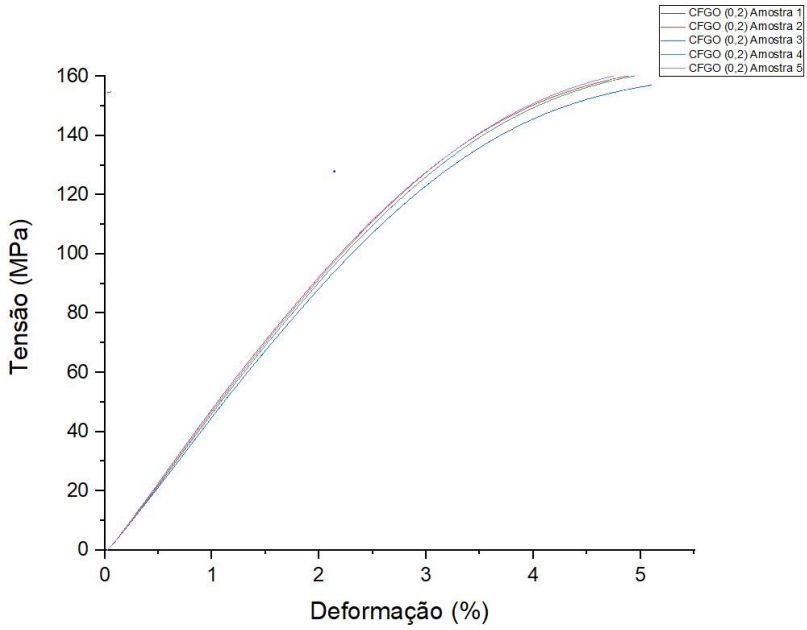
Fonte: Autor, 2021.

Figura 39-Curva do ensaio de flexão da CFGO (0,1).



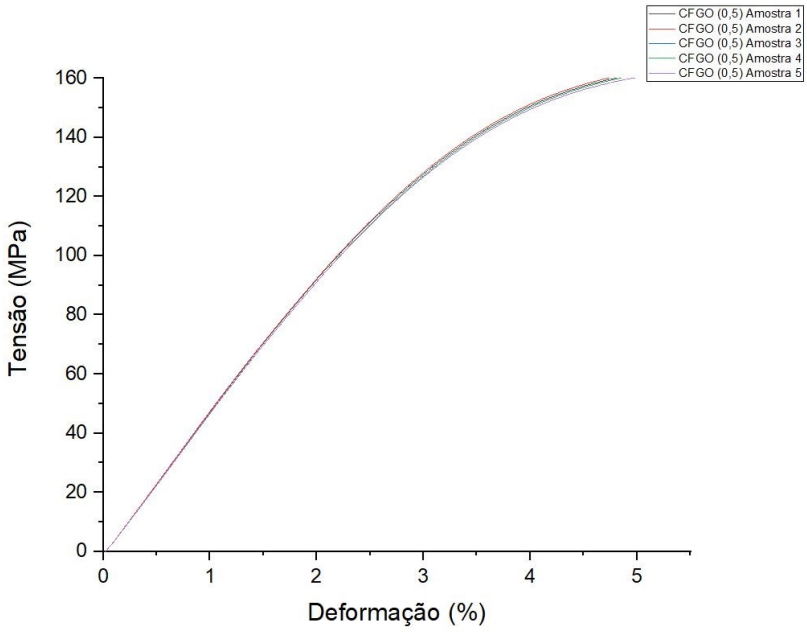
Fonte: Autor, 2021.

Figura 40-Curva do ensaio de flexão da CFGO (0,2).



Fonte: Autor, 2021.

Figura 41-Curva do ensaio de flexão da CFGO (0,5).



Fonte: Autor, 2021.