



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 102016025617-8 B1



(22) Data do Depósito: 01/11/2016

(45) Data de Concessão: 13/10/2021

(54) Título: PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS HIERÁRQUICOS LAMINADOS DE MATRIZ POLIMÉRICA REFORÇADOS COM FIBRAS CONTÍNUAS E MATERIAIS COMPÓSITOS

(51) Int.Cl.: B29B 15/10; B32B 5/24; B32B 5/28; B32B 17/08; B32B 37/15; (...).

(52) CPC: B29B 15/105; B29B 15/10; B32B 5/24; B32B 5/28; B32B 17/08; (...).

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP.

(72) Inventor(es): JOSÉ RICARDO TARPANI; BRAIAN ESNEIDER BUITRAGO URIBE; EMANOELE MARIA SANTOS CHIROMITO; ANTONIO JOSÉ FELIX DE CARVALHO.

(57) Resumo: PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS HIERÁRQUICOS LAMINADOS DE MATRIZ POLIMÉRICA REFORÇADOS COM FIBRAS CONTÍNUAS E MATERIAIS COMPÓSITOS. A presente invenção refere-se a um processo para obtenção de materiais compósitos hierárquicos laminados de resina epóxi reforçados com fibras contínuas a partir da deposição de celulose microfibrilada na superfície da fibra principal de reforço de carbono ou vidro com aplicação principal nas indústrias aeroespacial, aeronáutica, naval, eólica, petroquímica e de energia.

**PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS HIERÁRQUICOS
LAMINADOS DE MATRIZ POLIMÉRICA REFORÇADOS COM FIBRAS CONTÍNUAS
E MATERIAIS COMPÓSITOS**

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção se insere no campo da Química, mais precisamente na área dos materiais compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras contínuas de carbono e/ou vidro com aplicação principal nas indústrias aeroespacial, aeronáutica, naval, eólica, petroquímica e de energia, e descreve um processo para obtenção de materiais compósitos hierárquicos laminados de resina epóxi reforçados com fibras contínuas a partir da deposição de celulose microfibrilada na superfície da fibra principal de reforço de carbono ou vidro.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO E ESTADO DA TÉCNICA

[002] O reforço de matrizes poliméricas com fibras de alto desempenho é um tema de grande interesse nas indústrias aeroespacial, aeronáutica, naval, eólica e de petróleo e energia, devido ao fato de sempre existir a necessidade de materiais de construção com alta eficiência estrutural. O melhoramento da resistência interfacial entre a matriz polimérica e as fibras de reforço sempre foi um grande desafio para cientistas de materiais, que atualmente estão procurando novos métodos mais rápidos, simples e baratos para atingir esse objetivo.

[003] Por exemplo, a utilização de cargas dispostas como monocamadas de grafeno (*Georgios I. Giannopoulos, Ilias G. Kallivokas, Mechanical properties of graphene based nanocomposites incorporating a hybrid interphase, Finite Elements in Analysis and Design, Volume 90, 1 November 2014,*

Pages 31-40) ou de nanotubos de carbono como reforços hierárquicos (*Hansang Kim, Eugene Oh, H. Thomas Hahn, Kun-Hong Lee, Enhancement of fracture toughness of hierarchical carbon fiber composites via improved adhesion between carbon nanotubes and carbon fibers, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 71, April 2015, Pages 72-83*) para aumentar as propriedades físicas e mecânicas em materiais compósitos estruturais já é familiar para os leitores bem-informados, porém esses métodos são caros e trabalhosos nos momentos da síntese e do processamento. A aplicação de produtos químicos, como amônio aquoso, para melhorar a interação eletrostática entre as fibras de carbono e a resina epóxi (*Wei Song, Aijuan Gu, Guozheng Liang, Li Yuan, Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites, Applied Surface Science, Volume 257, Issue 9, 15 February 2011, Pages 4069-4074*), e o emprego de silanos funcionais, polissiloxanos, silsesquioxanos, sílica e grupos silicatos para modificar diretamente as resinas antes do processamento de compósitos, são hoje em dia habituais (*Jerzy J. Chruściel, Elżbieta Leśniak, Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates, Progress in Polymer Science, Available online 23 August 2014*).

[004] O aumento nas propriedades superficiais das fibras de carbono tratadas com plasma atmosférico também tem sido reconhecido na criação de rugosidade nas superfícies das fibras, resultando em uma melhor adesão entre a matriz e as fibras de carbono. Foi demonstrado também que longos períodos de tratamento de plasma são acompanhados pelo

comprometimento de sua resistência mecânica, provavelmente por causa de concentradores de tensões gerados pelas descontinuidades introduzidas nas fibras de reforço após o tratamento. Outro fenômeno que afeta as propriedades interfaciais é a inserção de grupos polares por efeito do plasma atmosférico, os quais em excesso diminuem a força interlaminar (Keming Ma, Baichen Wang, Ping Chen, Xia Zhou, *Plasma treatment of carbon fibers: Non-equilibrium dynamic adsorption and its effect on the mechanical properties of RTM fabricated composites*, *Applied Surface Science*, Volume 257, Issue 9, 15 February 2011, Pages 3824-3830).

Celulose Microfibrilada (MFC)

[005] Recentemente, a celulose microfibrilada (MFC, sua sigla em inglês) foi concebida como um potencial agente interfacial em plástico reforçado com fibra contínua, com a vantagem de ter um custo mais baixo de produção e ser ambientalmente mais amigável do que as técnicas citadas acima (Chinga-Carrasco, Gary, *Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view*, *Nanoscale Research Letters*, Volume 6, N 1, 2011, pages 1931-7573) e (Atsuhiko Iwatake, Masaya Nogi, Hiroyuki Yano, *Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid*, *Composites Science and Technology*, Volume 68, Issue 9, July 2008, Pages 2103-2106). Em relação às fibras naturais, a MFC tem uma estabilidade mais elevada em condições de umidade e uma maior compatibilidade com matrizes hidrofóbicas utilizadas nesse campo (Abdelmouleh M, Boufi S, Belgacem MN, Dufresne A, Gandini A (2005) *J Appl Polym Sci* 98:974). Um dos principais métodos usados até agora para a incorporação de MFC em

materiais compósitos é o intercâmbio de solventes na matriz líquida (Mohamed H. Gabr, Mostafa Abd Elrahman, Kazuya Okubo, Toru Fujii, *Effect of microfibrillated cellulose on mechanical properties of plain-woven CFRP reinforced epoxy, Composite Structures, Volume 92, Issue 9, August 2010, Pages 1999-2006*) e (Gabr Mohamed H, Elrahman Mostafa Abd, Okubo Kazuya, Fujii Toru, *Interfacial adhesion improvement of plain woven carbon fiber reinforced epoxy filled with microfibrillated cellulose by addition liquid rubber, Journal of Materials Science, volume 45, 2010, pages 3841-3850*), possivelmente limitando a manufatura de compósitos só à laminação manual, processo no qual a dinâmica do fluxo de resina não é de grande interesse.

[006] Assim, o processo proposto e desenvolvido na presente invenção incorpora a celulose microfibrilada sintetizada, conforme estabelecido em várias pesquisas (Carvalho AJF. *Nanocelluloses from Eucalyptus wood pulp: A morphological comparison, Journal of Renewable Materials 2014, 2(2):118-122*), e cria um reforço hierárquico dentro do compósito laminado, melhorando de maneira notável suas propriedades mecânicas.

Subestrutura hierárquica de reforço

[007] As estruturas hierárquicas e ordenadas foram observadas inicialmente em compósitos naturais tais como madeira, ossos, dentes, carapaças e moluscos. Estas estruturas conseguem altos desempenhos mecânicos como resistência e tenacidade à fratura a partir da sinergia dos seus constituintes, os quais são relativamente débeis individualmente, e estão distribuídos conjuntamente em diferentes escalas de tamanho (macro, micro e nano escala).

[008] Trasladar estas características que são encontradas na natureza em micro e nano-escalas para construir materiais sintéticos na macro-escala (escala observável) é o desafio real dos cientistas de materiais atualmente. Os materiais sintéticos têm vantagens importantes em relação aos naturais devido ao fato de não estarem limitados pelos requerimentos fisiológicos naturais e ambientais como, por exemplo, a transferência de nutrientes (*J. J. Blaker, K.Y. Lee, A. Bismarck, Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 2011, 5(1):1-16*).

[009] Uma das principais limitações dos materiais sintéticos hierárquicos tem relação com a dificuldade de obter grandes quantidades de nanoreforços em combinação com a falta de controle do seu arranjo ou ordenamento dentro a estrutura do compósito, dificultando a transferência de carga entre a matriz polimérica, o reforço principal e o reforço secundário (nanoreforço) (*H. Qian, E. S. Greenhalgh, M. S. P. Shaffer, A. Bismarck, J. Mater. Chem. 2010, 20: 47-51*).

Materiais compósitos com subestruturas hierárquicas de reforço

[010] Os materiais compósitos com subestruturas hierárquicas de reforço são definidos como sistemas multicomponentes formados por fases distintas, nos quais uma fase principal, chamada fase matricial, é reforçada com uma segunda fase contínua ou descontínua disposta no interior da primeira, chamada reforço principal; gera-se assim uma terceira fase entre elas chamada interfase, a qual é reforçada por uma quarta fase, denominada subestrutura hierárquica de reforço.

[011] As subestruturas hierárquicas de reforço podem apresentar diversos formatos (tubulares, whiskers, esféricos, fibrilares, em rede, dentre outros), com diâmetros e comprimentos variáveis que, dependendo da aplicação, podem estar na escala nanométrica e se estender até a escala milimétrica.

[012] Os materiais compósitos com subestruturas hierárquicas de reforço podem ser aplicados em uma grande diversidade de sistemas, inclusive com fins estruturais, no melhoramento das propriedades mecânicas, e na variação das propriedades térmicas e elétricas dos materiais compósitos de última geração.

[013] Devido à sinergia entre os constituintes dos materiais compósitos, novas aplicações surgiram para eles.

[014] Um exemplo de nova aplicação de alta tecnologia é a fabricação de compósitos unidirecionais de fibra de carbono com propriedades elétricas interfaciais, devido à ação de subestruturas hierárquicas alinhadas de grafeno nanométricas com diâmetros de 100 nanômetros, depositadas por imersão na superfície das fibras de alto desempenho.

[015] Uma segunda aplicação é a incorporação de subestruturas hierárquicas de nanotubos de carbono depositadas pela técnica CVD (sigla em inglês para deposição química de vapores), como expressado no documento US 8815341 B2, segundo o qual é possível depositar subestruturas com direções preferenciais dispostas na superfície das fibras, tendo como resultados materiais compósitos com interfaces funcionais e respostas às estimulações térmica e elétrica.

[016] Conforme descrito no documento US 8585934,

são depositados nanotubos de carbono diretamente na superfície da fibra de carbono criando ligações covalentes, iônicas e de Van Der Waals, porém eles podem ser depositados indiretamente por meio de recobrimentos de barreira compostos por nanopartículas de metais de transição que agem como elemento ligante entre os nanotubos de carbono e o tecido de fibra de carbono funcionalizada.

[017] O principal objetivo é a geração de nanotubos de carbono alinhados em direções específicas para conduzir de maneira programada as respostas elétricas, térmicas e inclusive mecânicas. Para tal efeito é necessário o uso de métodos eletromecânicos assistidos por campos elétricos e magnéticos para modificar as direções de crescimento dos nanotubos de carbono. Outra alternativa é o uso de métodos mecânicos como extrusão, pultrusão, gás sob pressão, dentre outros, para aplicar forças cisalhantes que induzam o alinhamento. Os métodos químicos podem ser empregados para esse fim também por meio de agentes surfactantes, microemulsões e solventes.

[018] Como demonstrado pelo documento EP2698457A2, a mistura de grafeno e nanotubos de carbono como subestruturas hierárquicas de reforço produzem no material uma alta flexibilidade interfacial, o que pode se traduzir no aumento notável da tenacidade do material compósito final.

[019] Como outras alternativas de melhoramento de interfaces são propostas as modificações das fases do compósito de forma independente, pelo tratamento direto das fibras por meio de funcionalizações que incluem silanização, tratamento com amônia e/ou tratamentos físicos como plasma. A resina como fase matricial pode ser modificada também

diretamente pela incorporação de cargas orgânicas e inorgânicas, melhorando suas propriedades físico-químicas para aumentar a adesão com as fibras de reforço.

[020] No documento US20090221201A1, é funcionalizada a fibra de carbono pela incorporação de nanopartículas minerais dentro da estrutura do silano, que tem a função de agente ligante. Dessa maneira, as propriedades superficiais do tecido apresentam mudanças importantes que melhoram a ligação de matrizes poliméricas.

[021] A introdução de silanos diretamente na resina por meio do uso de uma dispersão aquosa é proposta no documento US 005466729, com aplicação principal no melhoramento de interfaces epóxi-vidro. No entanto, no documento US 8309644B1, a introdução de grupos funcionais aminos, carboxilos e hidroxilos reagentes, com grupos silanos na superfície da fibra de carbono, é usada para melhorar as propriedades superficiais e de adesão do tecido em contato com resinas.

[022] Já no documento US 8227051B1, o tratamento físico de plasma atmosférico é aplicado direta ou indiretamente sobre o tecido da fibra de carbono previamente molhado com líquidos ricos em oxigênio e sem ação de vácuo, de modo a aumentar a energia superficial do tecido.

[023] Dentre os grandes desafios na área de materiais compósitos com subestruturas hierárquicas de reforço está a incorporação destes materiais dentro do material compósito visando a métodos simples que reduzam o tempo e a energia consumidos durante seu processo de conformação.

[024] Outro fator importante é o baixo custo do

material a ser depositado como subestrutura, além de sua alta disponibilidade no meio. Ademais, não deve-se desprezar a busca pela redução de impacto ambiental que os materiais podem oferecer ao processo.

[025] Além disso, cabe mencionar também alguns documentos relacionados à tecnologia da presente invenção. Por exemplo, no documento EP1860139 são realizadas modificações químicas à nanocelulose incorporada na matriz polimérica para produzir matrizes com diferentes graus de absorção de umidade e transparência. Já a proposta da presente invenção consiste no melhoramento das propriedades mecânicas interfaciais de compósitos estruturais contendo nanocelulose incorporada diretamente sobre o tecido de fibras principais de reforço (carbono/vidro). Nesta ordem de ideias, os objetos em questão têm enfoques e rotas de processamento diferentes absolutamente distintas.

[026] No artigo intitulado "Effect of microfibrillated cellulose on mechanical properties of plain-woven CFRP reinforced epoxy", mesmo que os materiais usados sejam aparentemente similares, não resolvem os problemas que a presente invenção procura resolver. Dentre eles estão principalmente a rota de incorporação da MFC e o fato de o compósito não exibir nenhuma estrutura hierarquizada (em nosso caso, com base em 3 fases distintas). Os autores do referido artigo usaram uma incorporação direta da MFC na resina epóxi por meio de intercâmbio de solventes, o que foi aparentemente útil para um processo de laminação manual. Para processos modernos e de alta produtividade de infusão a vácuo, transferência, e/ou bolsa de vácuo de resina líquida, as condições de viscosidade da resina são de extrema

importância já que elas definem em última instância o fluxo de resina que será encarregado da correta impregnação das fibras de reforço principal e das MFC hierárquicas durante o processamento. Além disso, devido à MFC ser incorporada diretamente na resina, o material compósito não apresenta uma estrutura hierarquizada entre 3 fases, o que implica em propriedades mecânicas muito inferiores àquelas atingidas na presente invenção. Além disso, no referido artigo os valores apresentados de aumento em propriedades mecânicas para cada condição de incorporação de MFC para o comportamento em tração foi aproximadamente de tão somente 1% (inclusive sem apresentação de dados do desvio-padrão), valor este verdadeiramente insignificante (dentro da faixa de erro de qualquer processo de manufatura ou medida de propriedades), enquanto que a presente invenção atingiu valores excepcionalmente superiores.

[027] No artigo intitulado "*On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites*", são apresentados vários materiais compósitos de matrizes poliméricas (naturais e sintéticas) reforçados diretamente com materiais derivados de celulose (bifásico). Neste sentido não é utilizado nenhum reforço principal contínuo longo como fibras sintéticas (carbono ou vidro) para gerar um compósito hierárquico de alto desempenho, meta fundamental da presente invenção.

[028] No trabalho intitulado "*Effect of surface modification of bamboo cellulose fibers on mechanical properties of cellulose/epoxy composites*", apesar de possuir alguma semelhança com a presente invenção, não cumpre com a função inferida aqui com base nos seguintes aspectos: na

presente invenção, o compósito possui três fases (resina epóxi, MFC, fibra contínua) sendo duas hierarquicamente dispostas e intimamente conectadas (MFC e fibra contínua), enquanto que o compósito de tal trabalho é apenas bifásico (celulose-epóxi). Além disso, o compósito da presente invenção é desenvolvido com base na utilização de fibras contínuas sintéticas ou naturais como reforços principais, tais como: Fibras de carbono, Fibras de vidro, Fibras de aramida, Fibras híbridas carbono-vidro, ou carbono-aramida, Fibras naturais contínuas de Juta, Fibras naturais contínuas de Sisal, Fibras naturais contínuas de Cânhamo, Fibras naturais contínuas de Abacaxi, Fibras contínuas de coco, enquanto que em tal documento não são utilizadas fibras contínuas de reforço. Ainda, na manufatura do compósito da presente invenção são utilizados métodos de processamento tais como, infusão de resina usando vácuo, moldagem por transferência de resina, laminação manual, moldagem por compressão, infiltração, bolsa de vácuo e pré-impregnados de tecidos, processos os quais não foram estabelecidos no artigo em questão.

[029] Em vista de todos os problemas expostos, a presente invenção se refere a um método simples de obtenção de materiais compósitos com subestruturas hierárquicas de reforço a partir de celulose microfibrilada depositada diretamente na superfície das fibras de carbono e/ou vidro por meio de imersão delas na dispersão aquosa contendo tal subestrutura.

[030] Para evitar possíveis problemas associados à reologia da matriz termoestável epóxica durante a etapa de conformação do compósito, as subestruturas de MFC são

depositadas diretamente no reforço e não na matriz. Em uma modalidade preferida, a técnica usada para a manufatura do compósito é a nomeada RIFT (*Resin Infusion Under Flexible tooling*), bem-sucedida na indústria, provando assim que essa solução de aumento de rigidez por efeito da incorporação das MFC nos reforços primários é uma grande possibilidade na indústria de materiais compósitos manufaturados por este método.

[031] Assim o processo proposto e desenvolvido com sucesso na presente invenção incorpora a celulose microfibrilada sintetizada, conforme estabelecido em várias pesquisas, cria um reforço hierárquico dentro do compósito laminado, melhorando de maneira notável suas propriedades mecânicas.

SUMARIO DA INVENÇÃO

[032] A presente invenção tem por objetivo propor um processo para obtenção de materiais compósitos hierárquicos laminados de resina epóxi reforçados com fibras contínuas, onde a celulose microfibrilada é incorporada diretamente sobre as fibras para criar um reforço hierárquico contendo uma subestrutura ou subreforço de celulose microfibrilada.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[033] A FIG. 1 mostra o fluxograma do processo para obtenção de materiais compósitos hierárquicos laminados de resina epóxi a partir da deposição de celulose microfibrilada na superfície da fibra principal de reforço de carbono ou vidro;

[034] A FIG. 2A representa micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, apresentando sua

morfologia;

[035] A FIG. 2B representa micrografias obtidas por microscopia de força atômica da celulose microfibrilada, apresentando sua morfologia;

[036] A FIG. 3A representa uma imagem de microscopia eletrônica de varredura das superfícies das fibras de carbono antes da modificação com celulose microfibrilada;

[037] A FIG. 3B representa uma imagem de microscopia eletrônica de varredura das superfícies das fibras de carbono depois da modificação com celulose microfibrilada;

[038] A FIG. 4A representa uma imagem de microscopia eletrônica de varredura das superfícies das fibras de vidro antes da modificação com celulose microfibrilada;

[039] A FIG. 4B representa uma imagem de microscopia eletrônica de varredura das superfícies das fibras de vidro depois da modificação com celulose microfibrilada;

[040] A FIG. 5A representa uma imagem de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura do compósito carbono-epóxi após tração, antes da modificação com celulose microfibrilada;

[041] A FIG. 5B representa uma imagem de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura do compósito carbono-epóxi após tração, depois da modificação com celulose microfibrilada;

[042] A FIG. 6A representa uma imagem de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura do compósito vidro-epóxi após tensão cisalhante, depois da modificação com celulose microfibrilada;

[043] A FIG. 6B representa uma imagem de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura do

compósito vidro-epóxi após tração, depois da modificação com celulose microfibrilada;

[044] A FIG. 7A representa graficamente as curvas de tensão-deformação após tração e flexão em três pontos, respectivamente, dos laminados compósitos epóxi-carbono com e sem tratamento de celulose microfibrilada;

[045] A FIG. 7B representa graficamente os máximos valores de módulo de elasticidade e resistência última em tração e flexão, nas condições virgem e tratada com MFC;

[046] A Figura 8A representa graficamente as curvas de tensão-deformação após tração e flexão em três pontos, respectivamente, dos laminados compósitos epóxi-vidro com e sem tratamento de celulose microfibrilada;

[047] A FIG. 8B representa graficamente os máximos valores de módulo de elasticidade e resistência última em tração e flexão, nas condições virgem e tratada com MFC;

[048] A FIG. 9A mostra a curva dinâmico-mecânica em modo flexão do módulo de perda e tangente de delta, respectivamente, para os corpos de prova antes do tratamento com celulose microfibrilada;

[049] A FIG. 9B mostra a curva dinâmico-mecânica em modo flexão do módulo de perda e tangente de delta, respectivamente, para os corpos de prova depois do tratamento com celulose microfibrilada;

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[050] A presente invenção refere-se a um processo para obtenção de materiais compósitos hierárquicos laminados de resina epóxi reforçados com fibras contínuas a partir da deposição de celulose microfibrilada na superfície da fibra principal de reforço de carbono ou vidro. O referido processo

compreende as etapas de:

a) impregnar o tecido principal de reforço com celulose microfibrilada, a partir de sua imersão horizontal em uma dispersão aquosa contendo MFC com uma concentração de 0,1%p.p. O tempo de imersão é de aproximadamente 30 segundos. Os teores de celulose microfibrilada depositados sobre a fibra apresentam concentrações que variam de 0,04 a 0,6% em relação à massa da fibra;

b) secar o tecido impregnado. A remoção do excesso de água livre da fibra é necessária mediante à ubicação dos tecidos de forma vertical no forno durante a secagem realizada por um período de 3h a uma temperatura de $102 \pm 3^{\circ}\text{C}$ e uma pressão normal dentro de uma atmosfera de ar;

c) opcionalmente colocar os tecidos tratados por 3 horas no dessecador com ar contínuo até atingirem o equilíbrio de umidade desejado, corroborado pela marcação constante da balança;

d) preferencialmente, arranjar o laminado em 5 camadas de tecido de carbono dispostas uma sobre a outra com a seguinte configuração: $[0^{\circ}/90^{\circ}, -45^{\circ}/45^{\circ}, 0^{\circ}/90^{\circ}, -45^{\circ}/45^{\circ}, 0^{\circ}/90^{\circ}]$;

e) conformar o laminado;

f) curar o laminado à temperatura ambiente por um tempo de 14 horas após atingida a reação exotérmica da resina;

g) dimensionar os laminados compósitos conforme norma ASTM (*American Society for Testing & Materials*) para a realização de cada ensaio proposto para comprovar o ganho de propriedades do material;

[051] A celulose microfibrilada utilizada

proveniente do bagaço de cana-de-açúcar foi sintetizada pelo processo já conhecido, porém o uso pode abranger celulose microfibrilada proveniente de qualquer fonte lignocelulósica disponível.

[052] Os tecidos utilizados na elaboração de materiais compósitos hierárquicos podem ser de vidro ou carbono, com ou sem tratamento superficial e com as diferentes configurações que existem comercialmente, como unidirecionais, bidirecionais, multiaxiais, dentre outras. As diversas gramaturas dos tecidos são aceitáveis e compatíveis dentro do método proposto.

[053] A resina usada pode ser resina epóxi de qualquer grau e característica. Porém, em uma modalidade preferida da invenção, é conveniente usar resinas de viscosidades inferiores a 1500cps, visando um melhor processamento do material pelo método de manufatura RIFT. Este método propõe a infusão de resina ao vácuo RIFT, na qual uma desgaseificação prévia da resina é realizada por um tempo de 8 minutos mantendo um vácuo de -93KPa. A infusão de resina é realizada por um tempo de 2 horas mantendo o vácuo estabelecido até o preenchimento total das camadas de fibra.

[054] No entanto, cabe ressaltar que a etapa (e) pode ser realizada por moldagem por transferência de resina (RTM), laminação manual (HLU), moldagem por compressão, infiltração, bolsa de vácuo (*vacuum bagging*) e pre-impregnação de tecidos (Prepreg).

Exemplo da Invenção

[055] O exemplo aqui mostrado tem o objetivo de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma, podendo

ser concretizada em outras formas específicas, sem fugir dos atributos essenciais da mesma.

[056] Neste exemplo, o processo refere-se à obtenção de um material compósito hierárquico de carbono-epóxi, no qual foi introduzida uma subestrutura de reforço de celulose microfibrilada proveniente do bagaço da cana, conforme mostrado da FIG. 1 e detalhado a seguir.

Impregnação dos tecidos de carbono com celulose microfibrilada

[057] Os tecidos de fibra de carbono bidirecionais de densidade superficial de 200g/m², FIG. 3A, com dimensões estabelecidas de 300x200 mm, são imersos horizontalmente em uma suspensão aquosa de 0,1% p.p em concentração contendo celulose microfibrilada, FIGs. 2A e 2B, mantendo o nível de líquido com uma profundidade de 2 cm. Esse processo é realizado de forma independente para cada um dos tecidos de fibra que compõem a arquitetura do compósito, e por um período não superior a 30 segundos.

Secagem dos tecidos de carbono após impregnação

Os tecidos de carbono que receberam a impregnação com celulose microfibrilada são dispostos verticalmente no forno com atmosfera de ar e pressão normal, por um período de 3h a uma temperatura de 102 ± 3 °C.

[058] Posteriormente, os tecidos são opcionalmente colocados no dessecador por 3h com ar contínuo até atingirem o equilíbrio de umidade desejado. O dessecador mantém os tecidos estáveis em condições de alta umidade relativa.

[059] O produto final foi caracterizado por meio de microscopia eletrônica de varredura para avaliar a efetividade da deposição e observar as nanoestruturas de

celulose microfibrilada aderidas à superfície da fibra principal, conforme Figura 3B.

Manufatura do laminado compósito por meio do método RIFT

[060] Neste exemplo em específico, cinco camadas de tecido bidirecional de fibra de carbono foram empilhadas conforme o arranjo quase isotrópico com a seguinte configuração: [(0/90), (± 45), (0/90), (± 45), (0/90)]. Dois componentes do sistema matricial (resina e endurecedor) foram preparados e misturados por agitação. Posteriormente, a mistura foi desgaseificada a -93Kpa por um período de 8 minutos em temperatura ambiente. O processo de infusão de resina ao vácuo foi desenvolvido usando as mesmas condições de pressão e temperatura já expostas. Quando a temperatura exotérmica da polimerização foi atingida, foi retirado o vácuo e deixaram-se curar os laminados manufaturados por um tempo de 14 horas.

Avaliação das propriedades físico-mecânicas

[061] Os ensaios de tração, flexão estática, análise dinâmico-mecânica (DMA), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM) foram realizados na parte experimental deste trabalho.

[062] Os corpos de prova foram preparados e dimensionados seguindo os parâmetros estabelecidos pelas normas ASTM D3039-08 (ensaio de tração), ASTM D7264-08 (ensaio de flexão) e ASTM D7028-07 (ensaio DMA).

[063] Para a análise MEV, foi depositado carbono pela técnica *Sputtering* como recobrimento condutor na superfície das amostras.

[064] Os resultados, corroborando o sucesso da incorporação da subestrutura de MFC na superfície da fibra principal de carbono, são apresentados conforme mostrados nas FIGs. da seguinte forma:

- Figuras 2A e 2B apresentam a morfologia da subestrutura de celulose microfibrilada;

- Figuras 3A e 3B apresentam a superfície da fibra principal de carbono antes e depois da deposição de celulose microfibrilada, respectivamente.

- Figuras 5A e 5B apresentam a eficiência na adesão matriz-subreforço-reforço com imagens obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura e após fratura por tensão do corpo de prova.

- As Figuras 7A e 7B apresentam as propriedades mecânicas relevantes em tração e flexão, respectivamente antes e depois da deposição de celulose microfibrilada.

- As Figuras 9A e 9B apresentam o comportamento termo-dinâmico-mecânico do compósito hierárquico e do compósito base.

[065] O processo da presente invenção resolve a problemática da dificuldade de gerar uma deposição de nanoestruturas na superfície da fibra de uma maneira simples e rápida sem o uso de equipamentos avançados e de difícil disponibilidade no meio.

[066] O uso de matérias-primas de baixo custo e de grande disponibilidade no mercado é proposto neste processo, conseguindo desempenhos superiores aos atingidos pelos mesmos materiais em estado original ou sem incorporação de celulose microfibrilada.

[067] O processo descrito na presente invenção

apresenta menor consumo energético e maior eficiência nos tempos de processo quando comparado com os processos do estado da técnica, criando assim uma grande possibilidade de seu uso na indústria dos materiais compósitos nacional e mundial.

[068] Os materiais compósitos, obtidos conforme o processo descrito acima, possuem 3 fases, sendo elas resina epóxi, celulose microfibrilada (MFC) e fibra contínua, em que a celulose microfibrilada e a fibra contínua são hierarquicamente dispostas e intimamente conectadas. Dentre as fibras contínuas usadas como reforço principal, destacam-se as fibras contínuas sintéticas ou naturais selecionadas do grupo consistindo em fibras de carbono, fibras de vidro, fibras de aramida, fibras híbridas carbono-vidro, ou carbono-aramida, fibras naturais contínuas de juta, fibras naturais contínuas de Sisal, Fibras naturais contínuas de cânhamo, fibras naturais contínuas de abacaxi, fibras contínuas de coco.

VANTAGENS DA PRESENTE INVENÇÃO

Melhoramento das propriedades da matriz polimérica na vizinhança das fibras de reforço pela incorporação de MFC

[069] As nanoestruturas foram dispostas voluntária, controlada e cuidadosamente na região de integração entre as fibras de reforço principais (carbono e vidro) e a matriz polimérica que as envolve, visando a diminuição da probabilidade de falha por escoamento do polímero termoestável sob baixos níveis de carregamentos. Isso significa dizer que a matriz que envolve as fibras principais constitui uma região do material com elevadíssima probabilidade de falha por carregamentos cisalhantes, efeito bastante comum em materiais contendo, ou confeccionados com base em interfaces, camadas

ou lâminas. Neste sentido, na presente invenção, o reforço hierárquico de nanocelulose (MFC) depositado diretamente sobre o esqueleto principal de fibras (carbono e/ou vidro) atuou imediatamente, na ocasião em que interagiu com a matriz polimérica, como um nanocompósito de ação local, e não disseminada e sistêmica, na forma de MFC fortalecendo o polímero localizado proximamente as fibras de vidro/carbono aumentando substancialmente a tensão necessária para iniciar a fratura desta região, incrementando por consequência a resistência última do material compósito hierárquico final.

Criação de uma interfase volumétrica

[070] Entre as fibras de reforço principal de um laminado compósito fibroso convencional e a matriz polimérica existe única e exclusivamente uma interface superficial em que ocorrem interações químicas entre as partes. Assim, costumeiramente a interface fibra-matriz é gerada espontaneamente pelas duas fases presentes. Entretanto, como a inclusão de nanocelulose no compósito, conforme processo de deposição sobre as fibras de reforço principais, objeto desta invenção, cria-se deliberadamente e de modo controlado uma interfase volumétrica com espessuras chegando à ordem de 500 nm, a qual não é e jamais seria obtida por qualquer outro processo atualmente existente com base em MFC. Esta interfase criada levou a importantes ganhos não só de resistência mecânica a tração e flexão do compósito hierárquico comparativamente ao convencional, mas sim de tenacidade (capacidade de absorção de energia) nestas mesmas condições de ensaio bem como durante carregamentos dinâmicos mecânicos dos compósitos reforçados com MFC em relação aos compósitos como base de referência.

Alteração das propriedades superficiais da superfície das fibras de reforço principal

[071] Embora o processo busque inicialmente um melhoramento das propriedades da resina na região próxima as fibras de reforço principal (fibras de carbono/vidro), foi também obtida de modo inesperado, porém bastante interessante, uma textura superficial das fibras principais como resultados do tratamento destas com MFC. O novo material depositado melhorou a rugosidade das fibras contínuas criando sítios de ancoramento mecânico com a matriz polimérica devido à grande área superficial da nanoestrutura depositada. Este efeito, combinado com as interações químicas e físicas das fases envolvidas, auxiliou substancialmente as propriedades interfaciais do material.

Incorporação da nanoestrutura diretamente sobre a fibra de reforço

[072] Na literatura é possível achar alguns processos de incorporação da MFC diretamente na resina polimérica fazendo que alguns desses resultados não fossem contundentes. Além destes processos não favorecerem a criação de uma estrutura hierárquica preponderantemente na região de máximo carregamento mecânico (local de maior concentração de tensões) no compósito, que é exatamente no interfaceamento entre o reforço fibroso e a matriz contínua polimérica, a qual deve, exatamente por estes motivos ser necessariamente privilegiada quanto a presença massiva de MFC, os processos de mistura de MFC diretamente na matriz polimérica líquida traz inúmeros inconvenientes no que concerne a manufatura de compósitos por técnicas modernas de infusão da resina líquida, transferência de resina ou bolsa de vácuo, somente

para mencionar alguns poucos, visto que a MFC diretamente dispersa na resina prejudica sobremaneira as condições de fluxo da mesma, aumentando a viscosidade desta e diminuindo sua possibilidade de permeação das fibras principais de reforço (vidro e carbono).

[073] Embora a invenção tenha sido amplamente descrita, é óbvio para aqueles versados na técnica que várias alterações e modificações podem ser feitas visando aprimoramento do projeto sem que as referidas alterações não estejam cobertas pelo escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para obtenção de materiais compósitos hierárquicos laminados de matriz polimérica reforçados com fibras contínuas de carbono, **caracterizado** pelo fato de compreender as etapas de:

a) impregnar o tecido de fibra contínua de carbono com celulose microfibrilada (MFC) a partir de sua imersão horizontal em uma dispersão aquosa contendo MFC com uma concentração de 0,1% p.p., sendo os teores de celulose microfibrilada em concentrações de 0,04 a 0,6% em relação à massa de fibra de carbono;

b) secar o tecido impregnado na etapa a) por um período de 3h a uma temperatura de $102 \pm 3^{\circ}\text{C}$ e uma pressão normal dentro de uma atmosfera de ar;

c) colocar os tecidos tratados por 3 horas no dessecador com ar contínuo até atingirem o equilíbrio de umidade desejado;

d) empilhar o tecido de fibra contínua de carbono obtido na etapa c) um sobre o outro em cinco camadas com a seguinte configuração: $0^{\circ}/90^{\circ}$; $-45^{\circ}/45^{\circ}$; $0^{\circ}/90^{\circ}$; $-45^{\circ}/45^{\circ}$; $0^{\circ}/90^{\circ}$;

e) conformar o laminado obtido na etapa d) por infusão de resina epóxi de viscosidade inferior a 1500cps, por um tempo de 2 horas mantendo o vácuo até o preenchimento total das camadas de fibra contínua de carbono, na qual uma desgaseificação prévia da resina epóxi é realizada por um tempo de 8 minutos mantendo um vácuo de -93KPa;

f) curar o laminado de resina epóxi reforçados com fibras contínuas de carbono obtido na etapa e) à temperatura

ambiente por um tempo de 14 horas, após atingida a reação exotérmica da resina.

2. Processo, de acordo a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de a celulose microfibrilada ser proveniente de qualquer fonte lignocelulósica, como do bagaço da cana-de-açúcar.

3. Processo, de acordo a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de os tecidos utilizados na elaboração de materiais compósitos hierárquicos serem de fibras contínuas de carbono, com ou sem tratamento superficial.

4. Materiais compósitos obtidos conforme o processo definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de possuir 3 fases, sendo elas resina epóxi, celulose microfibrilada (MFC) e fibra contínua de carbono, em que a celulose microfibrilada e a fibra contínua de carbono são hierarquicamente dispostas e intimamente conectadas.

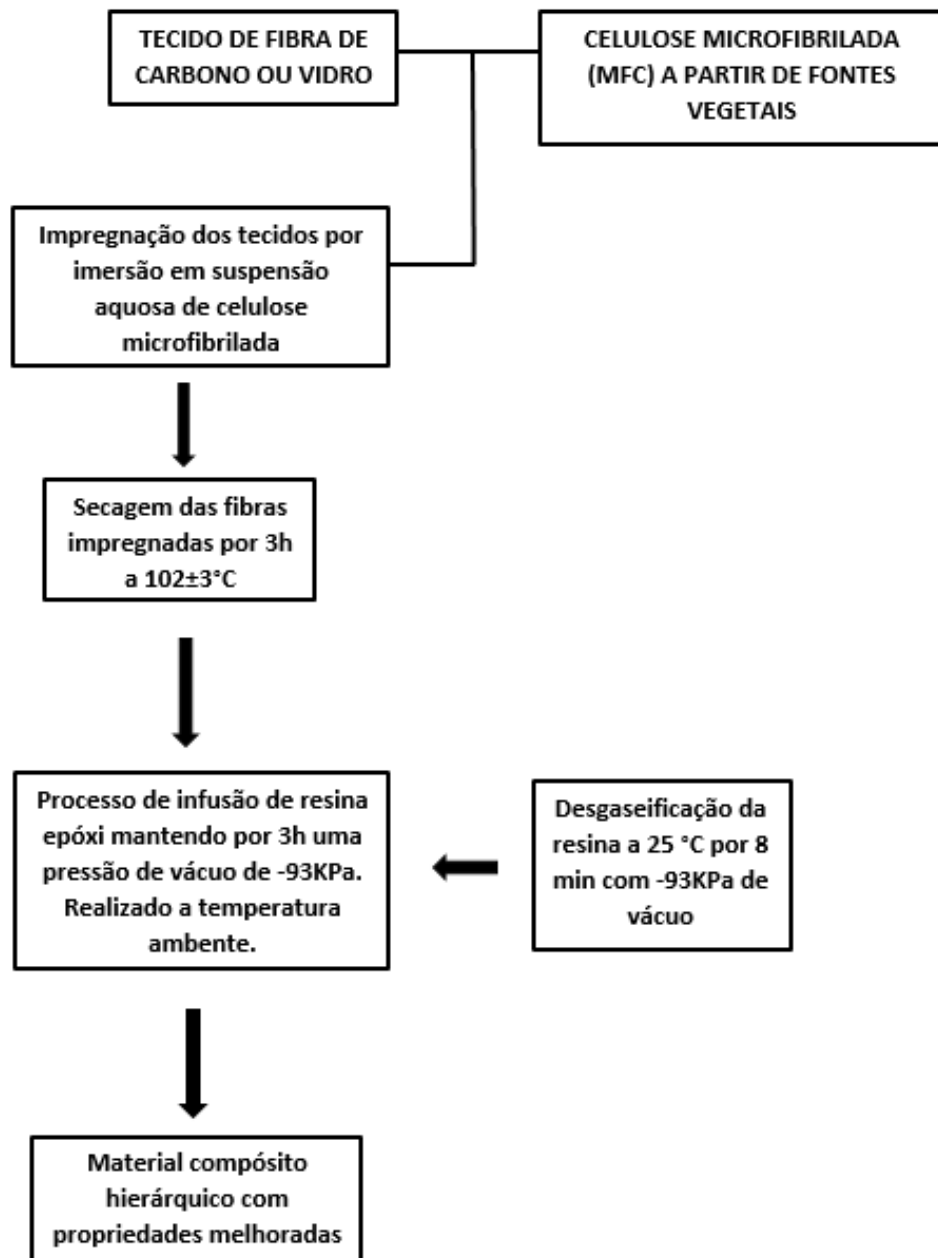


FIG. 1

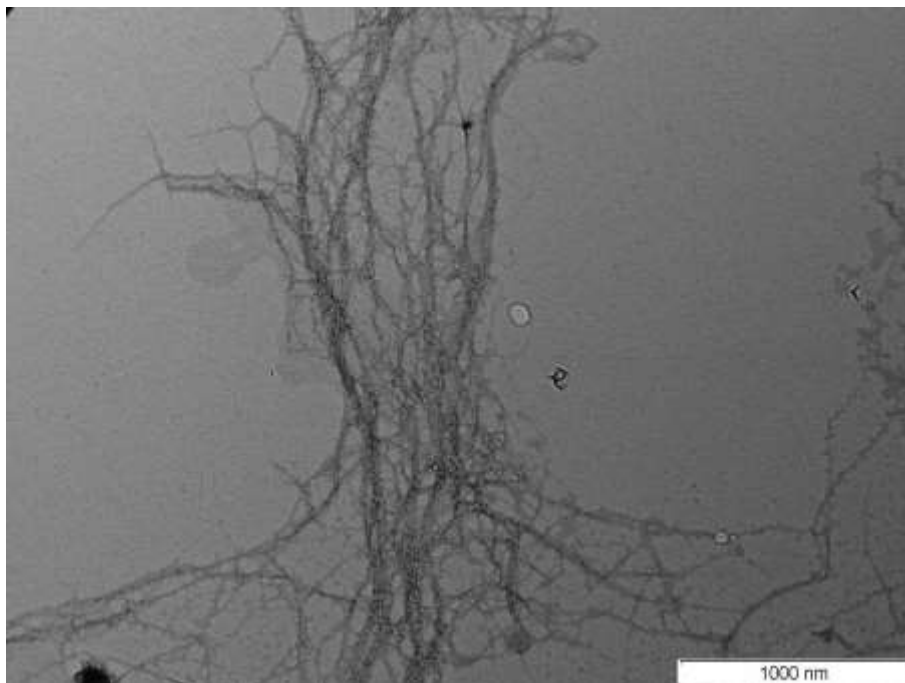


FIG. 2A

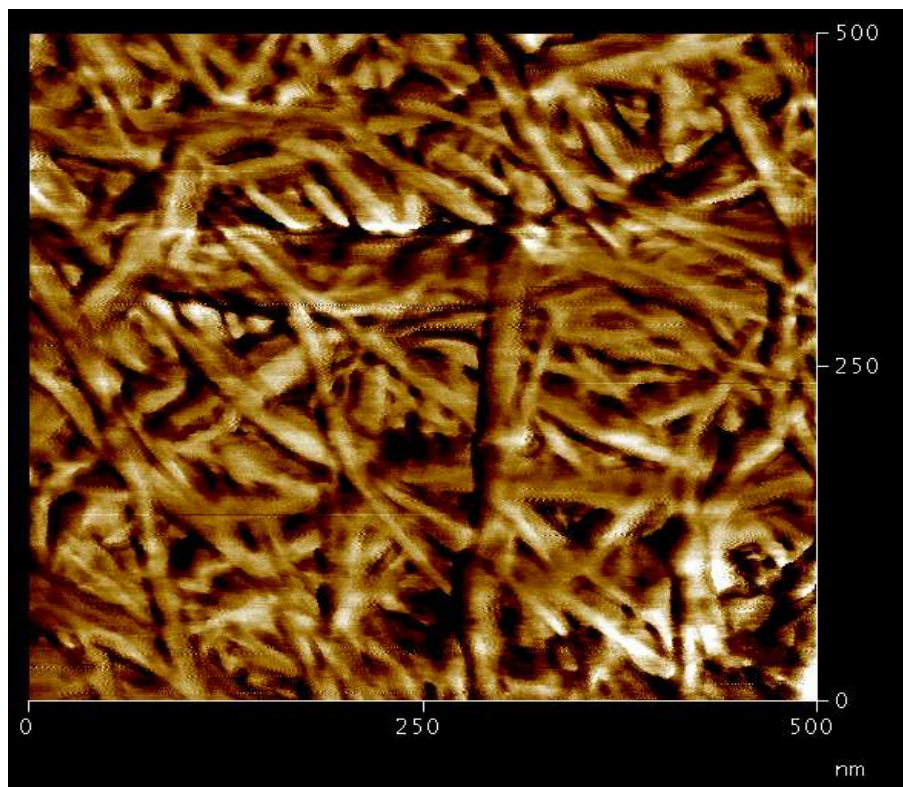
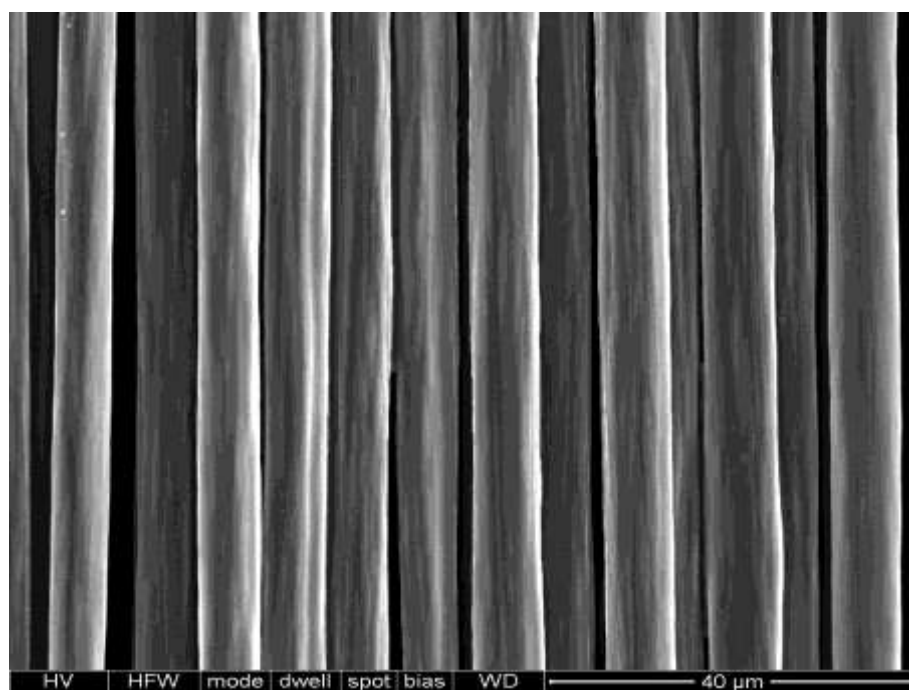
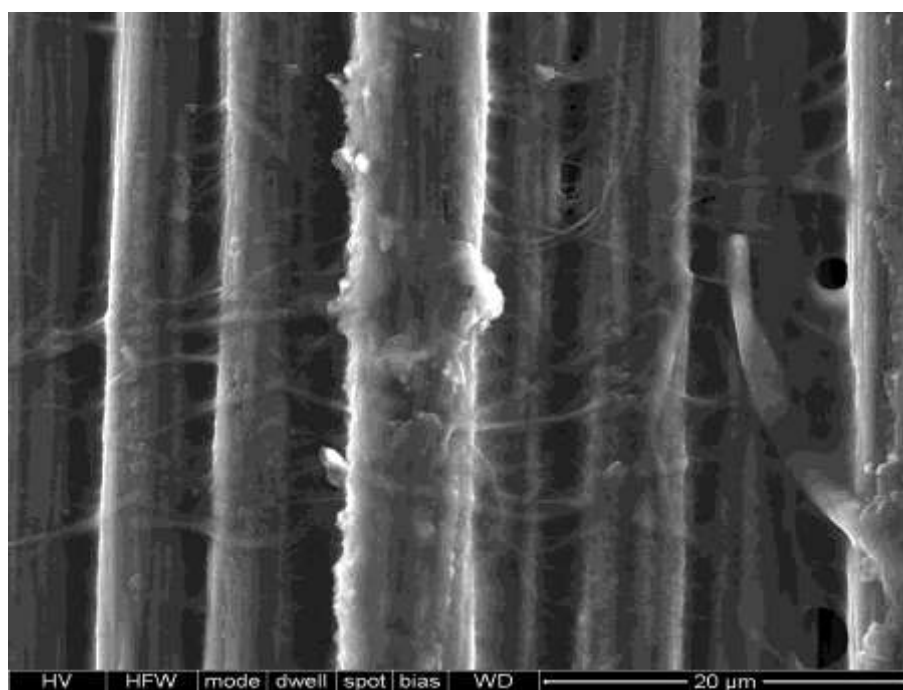
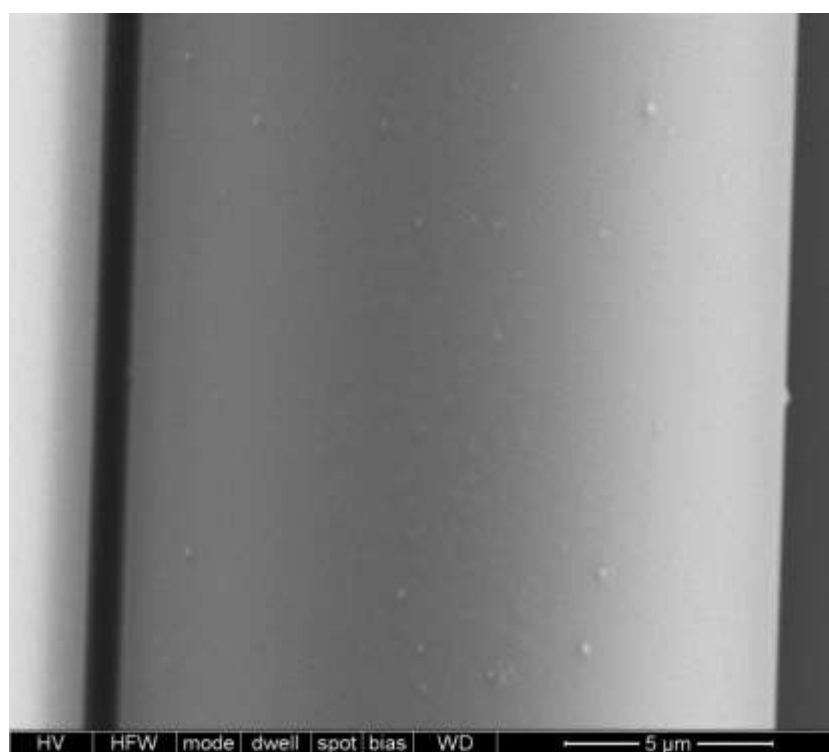


FIG. 2B

**FIG. 3A**

**FIG. 3B**

**FIG. 4A**

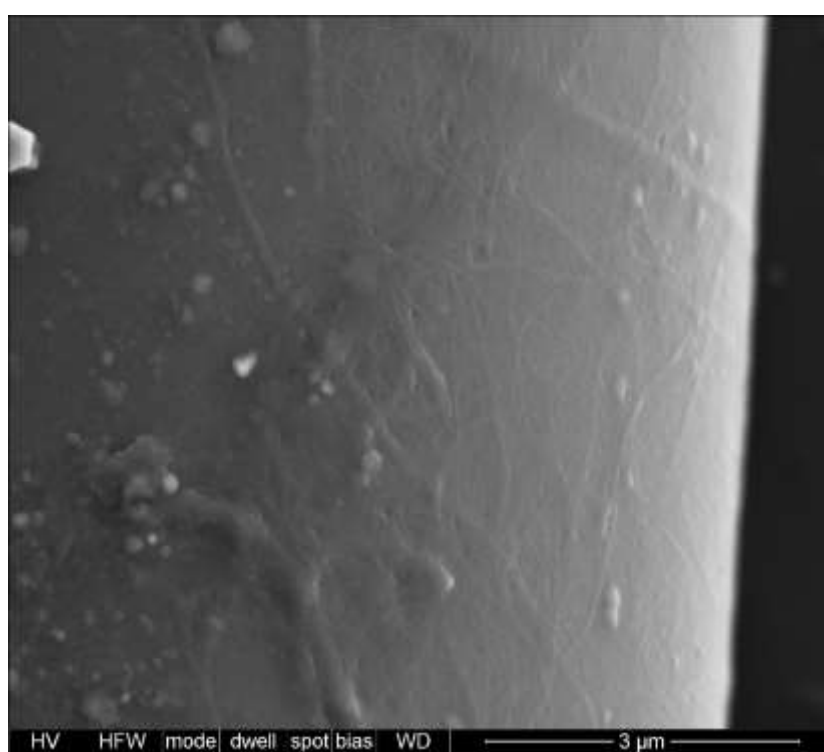
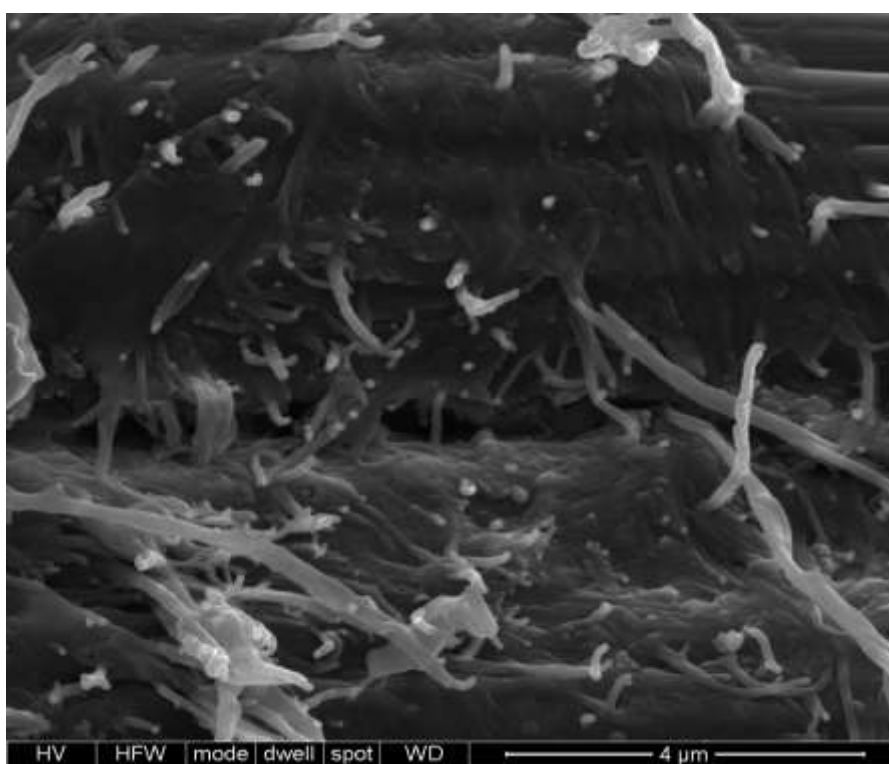
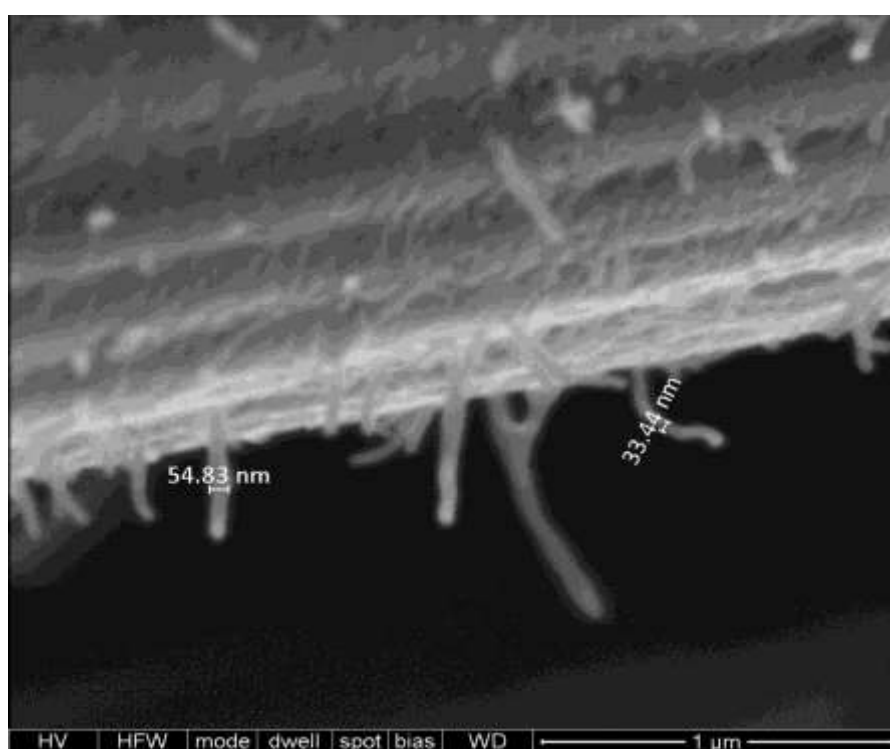


FIG. 4B

**FIG. 5A**

**FIG. 5B**

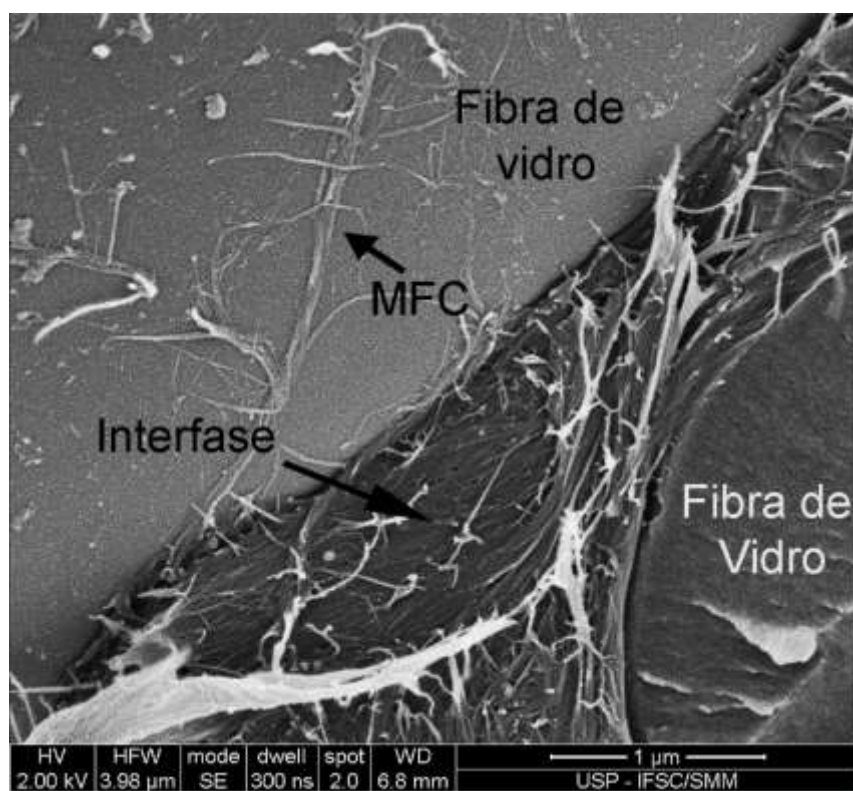


FIG. 6A

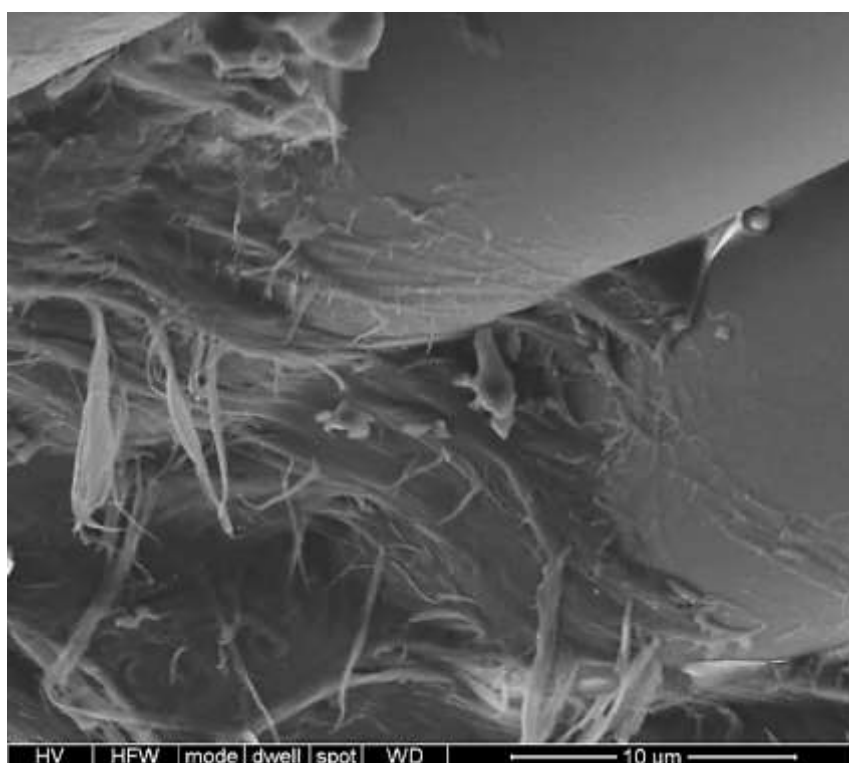


FIG. 6B

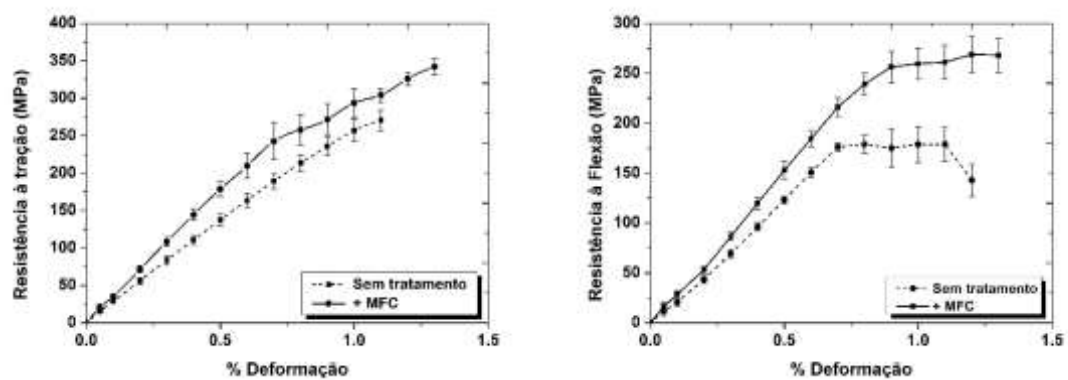


FIG. 7A

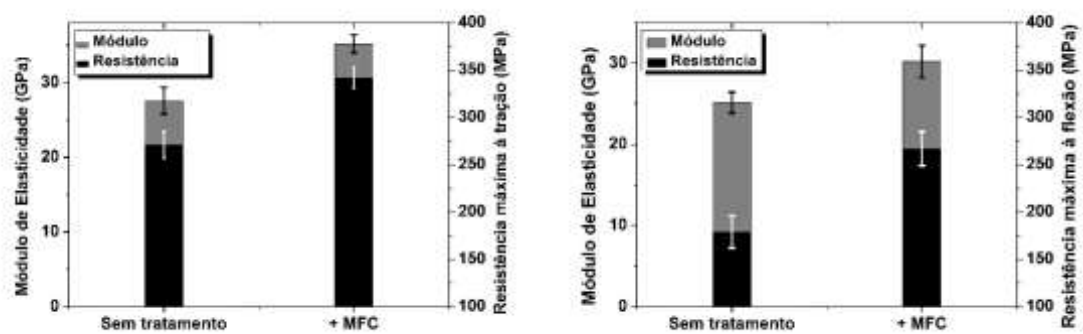


FIG. 7B

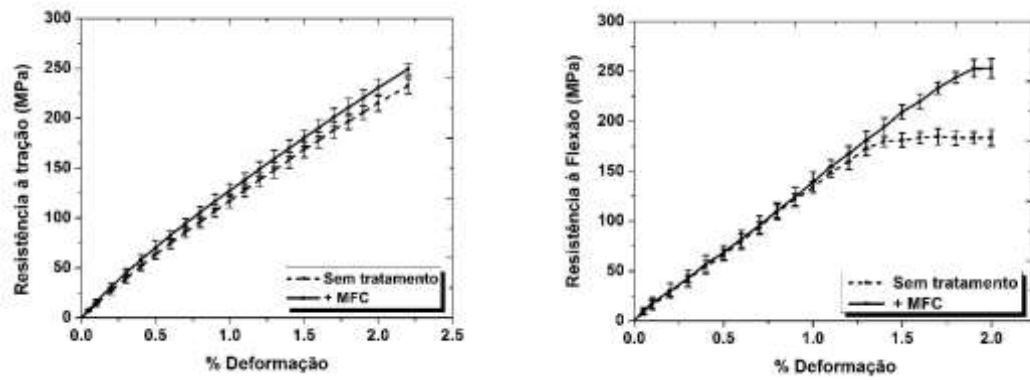


FIG. 8A

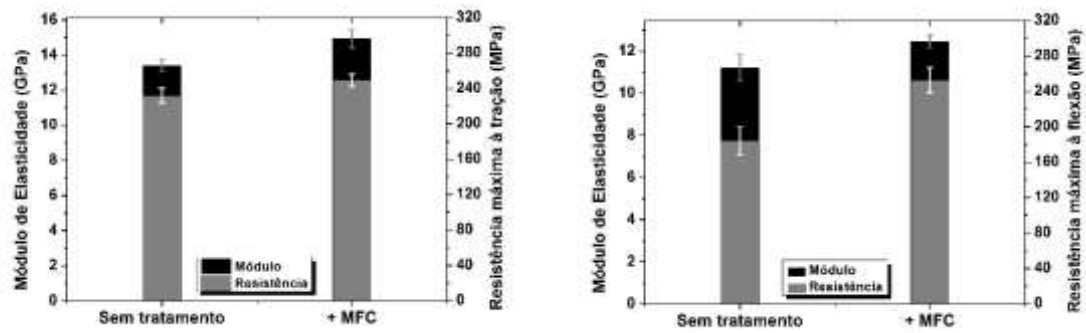


FIG. 8B

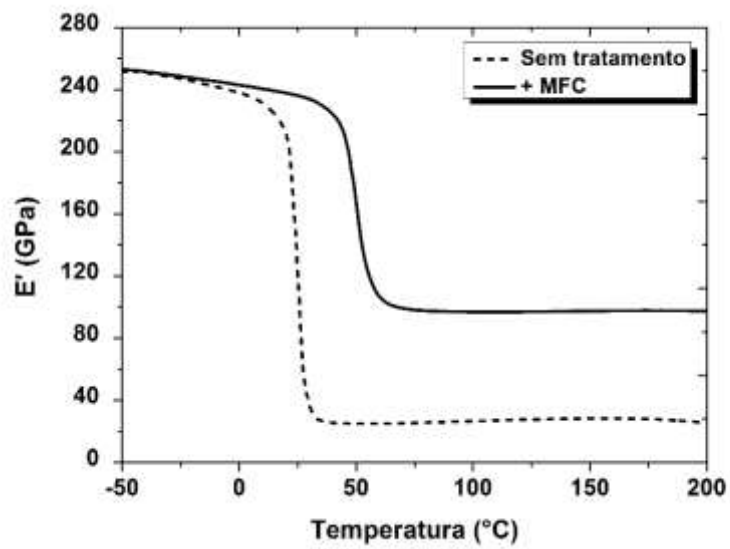


FIG. 9A

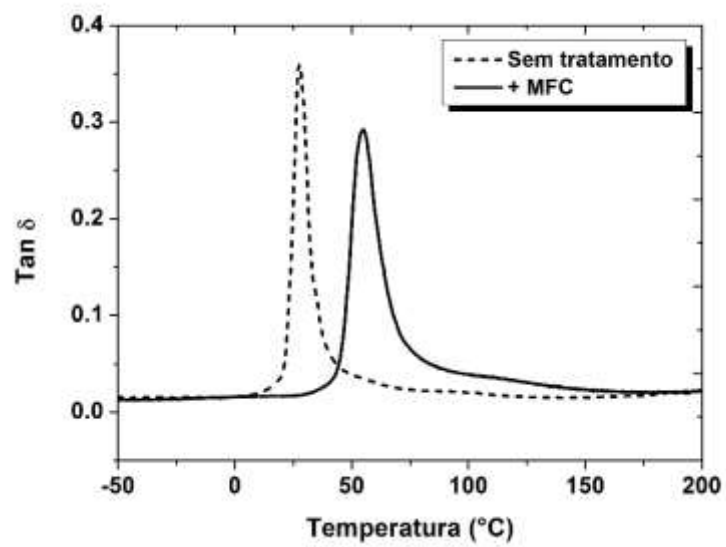


FIG. 9B