



Universidade Federal
do Rio de Janeiro
Escola Politécnica

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Engenharia de Materiais



**ENGENHARIA
METALÚRGICA
E DE MATERIAIS**
Escola Politécnica
COPPE/UFRJ

**MODIFICAÇÃO DA ADESIVIDADE DE FIBRAS DE *p*-ARAMIDA
ATRAVÉS DE TRATAMENTO SUPERFICIAL POR PLASMA**



Samuel Victorino Oliveira da Silva

Rio de Janeiro, Agosto de 2011.

**MODIFICAÇÃO DA ADESIVIDADE DE FIBRAS DE *p*-ARAMIDA
ATRAVÉS DE TRATAMENTO SUPERFICIAL POR PLASMA**

Samuel Victorino Oliveira da Silva

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientadores:

Renata Antoun Simão, D.Sc.

Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

**Rio de Janeiro
Agosto de 2011.**

**MODIFICAÇÃO DA ADESIVIDADE DE FIBRAS DE *p*-ARAMIDA
ATRAVÉS DE TRATAMENTO SUPERFICIAL POR PLASMA**

Samuel Victorino Oliveira da Silva

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

Aprovado por:

Prof.^a Renata Antoun Simão, D.Sc.

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

Marcia Parente Melo da Costa, M.Sc.

Prof. Enrique Mariano Castrodeza, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil.

Agosto de 2011.

SILVA, Samuel Victorino Oliveira da

Modificação Da Adesividade De Fibras De *p*-aramida Através De Tratamento Superficial Por Plasma / Samuel Victorino Oliveira da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ / Escola Politécnica, 2011.

viii, 33 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Co-orientador: Fernando Luiz Bastian

Projeto de Graduação – UFRJ / Escola Politécnica / Curso de Engenharia de Materiais, 2011.

Referências Bibliográficas: pp. 25 – 27.

1. Tratamento Superficial Por Plasma 2. *p*-aramida 3. Epóxi. I. SIMÃO, Renata Antoun *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Engenharia de Materiais. III. Título.

"A coragem significa um forte desejo de viver, sob a forma de disposição para morrer."

Gilbert Chesterton

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me conceder a capacidade de viver, criticar e aprender e acima de tudo, ter consciência disto.

Aos meus pais, Josias e Jovenilda, pelo amor incondicional.

Aos meus irmãos, Júnior, Vanessa, Juliana e Daniel, por serem, de longe, meus melhores amigos.

Aos meus amigos de longa data, Rafael, Wilamim, Rodolpho e Suelen, que apesar de eu ser relapso, estão sempre interessados em ouvir qualquer história nova que eu tenha para contar.

Aos amigos que fiz na faculdade, Natália, Mariana, Diego, Bárbara, Clara e tantos outros, por terem me proporcionado momentos de descontração e por me fazerem ver que a faculdade é realmente viver os melhores anos da nossa vida.

Ao amigo Mauro e aos funcionários “Nininho” e Josimar do CETEM, cuja contribuição e boa vontade foram essenciais para a conclusão deste projeto.

À minha orientadora, Professora Renata Antoun Simão, que foi minha “mãe acadêmica” e amiga, por quem eu sempre terei admiração e gratidão. Foi a pessoa que, na faculdade, acreditou mais no meu potencial do que eu mesmo.

Às pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a formação da pessoa que sou hoje, mas que devido à restrição da minha memória não fui capaz de lembrar.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

MODIFICAÇÃO DA ADESIVIDADE DE FIBRAS DE *P*-ARAMIDA ATRAVÉS DE TRATAMENTO SUPERFICIAL POR PLASMA

Samuel Victorino Oliveira da Silva

Agosto / 2011

Orientadores: Renata Antoun Simão
Fernando Luiz Bastian

Curso: Engenharia de Materiais

Neste trabalho, tratamento superficial por plasma em temperatura ambiente foi utilizado para tratar fibras de *p*-aramida. O principal objetivo foi melhorar as propriedades adesivas das fibras à resina epóxi, através de modificações químicas e físicas da superfície. Quatro diferentes potências de radiofrequência (RF) foram utilizadas: 45, 60, 75 e 90 W, com intervalo de tratamento de 15 min. Após tratamento, a fibra foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e as propriedades mecânicas e a adesividade foram avaliadas por ensaio de tração. Os resultados mostraram que o aumento da potência teve influência na resistência à fratura, causando uma menor alteração do módulo de Young e da deformação máxima. Estes resultados mostraram uma melhoria da adesividade pelo tratamento por plasma.

Palavras-chave: para-aramida, resina epóxi, tratamento por plasma.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

MODIFICATION OF *P*-ARAMID FIBERS ADHESIVENESS BY PLASMA SURFACE TREATMENT

Samuel Victorino Oliveira da Silva

August / 2011

Advisors: Renata Antoun Simão
Fernando Luiz Bastian

Course: Materials Engineering

In this work, room-temperature plasma surface treatment was used on *p*-aramid fibers. The main goal was improving the adhesive properties of the fibers to the epoxy matrix, through physical and chemical modifications on the fibers' surface. Four different radio frequencies (RF) were used: 45, 60, 75 and 90 W, with 15 min of treatment in each case. After treatment, the fibers were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and their mechanical properties and adhesiveness were evaluated through tensile test. The results showed that the ultimate strength of the fibers was influenced by the increasing radio frequencies, while the Young modulus and ultimate strain suffered a lower influence. These results showed an adhesiveness improvement caused by the plasma treatment.

Keywords: para-aramid, epoxy resin, plasma treatment.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 – Polímeros Reforçados por Fibra.....	3
2.2 – Fibras de <i>p</i> -Aramida.....	5
2.3 – Resina Epóxi.....	7
2.4 – Modificação Superficial por Plasma.....	8
2.5 – Motivação.....	9
3 - EXPERIMENTAL.....	10
3.1 – Tratamento Superficial por Plasma.....	10
3.2 – Fabricação dos Corpos de Prova.....	13
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	16
4.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	16
4.2 – Ensaio de Tração.....	21
5 - CONCLUSÃO.....	22
6 – TRABALHOS FUTUROS.....	23
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	24
8 – ANEXO.....	27

1 – INTRODUÇÃO

Polímeros Reforçados por Fibra (*Fiber Reinforced Polymer*, FRP) fazem parte de uma classe de compósito que vem ganhando importância nas últimas décadas, principalmente no que diz respeito a materiais estruturais.

A baixa densidade, alta resistência mecânica específica (tensão/densidade) e alta rigidez específica (módulo de elasticidade/densidade), além da oportunidade de modificar as propriedades através do controle da combinação matriz-fibra e do processo de fabricação são as características que tornaram essa classe de compósito cada vez mais atraente (BEARDMORE, 1980).

A utilização de recursos menos agressivos ao ambiente vem recebendo uma atenção crescente. Foi relatado o estudo da utilização de fibras de coco descontínuas e distribuídas aleatoriamente no reforço da matriz de epóxi, apresentando melhorias na resistência à tração e à flexão, onde se concluiu a obtenção de um material compósito estrutural promissor (GONÇALVES, 2010).

O tratamento superficial por plasma vem se mostrando uma tendência crescente industrialmente devido a uma série de fatores, como o baixo consumo de insumos, praticidade no controle de muitas das variáveis do sistema, economia de água e energia – por não ter processos de secagem, filtragem e afins – e a baixa emissão de poluentes (MORENT *et al.*, 2008). O tratamento de fibras e tecidos tem a finalidade principal de provocar pelos menos um dos seguintes efeitos: esterilização/limpeza superficial, aumento da microrrugosidade e a produção de grupos funcionais que tornem a superfície mais reativa.

As principais aplicações da utilização de tratamentos por plasma em tecidos incluem não apenas a produção de compósitos de alto desempenho, mas também: melhoria de propriedades mecânicas de lã, algodão e seda; acabamento anti-estático de rayon; melhoria da molhabilidade do poliéster, polipropileno, PET e outros polímeros sintéticos; melhoria da

capilaridade da lã e do algodão, além de aplicações biológicas e ambientais e outras (SPARAVIGNA, 2008).

Aplicações estruturais demandam forte interação entre fibra e matriz para que haja transferência de esforços entre as diferentes fases. As interações entre fibra e resina, como grau de ligações químicas e o *ancoramento mecânico* são governados pelo comportamento de molhagem da fibra. O “*Contato íntimo*” entre sólido e líquido é uma condição necessária para uma boa adesão que, por sua vez, desempenha um importante papel na durabilidade do compósito em longo prazo. As fibras de aramida oferecem uma superfície relativamente lisa e inerte, o que limita as potenciais interações químicas ou mecânicas com sistemas de resinas poliméricas, impossibilitando a formação de uma região interfásica com características que se diferenciam da fibra e da resina (LEAL *et al.*, 2009).

Como qualquer outro método de processamento, o plasma possui uma desvantagem principal: por se tratar de um tipo de tratamento que altera apenas a parte em contato com o plasma, há um decaimento das propriedades alteradas pelo tratamento, que ainda não pode ser completamente compreendido, mas no qual o sistema de armazenamento indubitavelmente exerce influência e que pode ser amenizado também ao proceder com um segundo tratamento após o referido decaimento, caso seja possível e viável (IRIYAMA, 2007). Entretanto acredita-se que a umidade na fibra possa facilitar a oxidação da superfície da fibra e afetar a saturação de grupos funcionais na camada superficial (YU, 2007).

Neste trabalho, buscou-se verificar a possibilidade de melhoria da adesividade entre as fibras de *p*-aramida e resina epóxi através da utilização da tecnologia de plasma nas fibras.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – POLÍMEROS REFORÇADOS POR FIBRA

A principal ideia na utilização dos polímeros reforçados por fibra – principalmente em aplicações estruturais – corresponde à alteração de determinadas propriedades mecânicas através do controle da fração volumétrica do reforço. Algumas das principais propriedades obedecem à *regra da mistura direta*, que é uma aproximação teórica utilizada para prever as propriedades resultantes no compósito.

Conforme sabemos, o modelo teórico da regra da mistura direta consiste na seguinte igualdade (PADILHA, 2007):

$$P_M = P_1f_1 + P_2f_2 + \dots + P_if_i$$

$$\sum_{n=1}^i f_n = 1$$

onde

P_M é propriedade da mistura;

$P_1 \dots P_i$ são os valores da propriedade de cada componente; e

$f_1 \dots f_i$ são os valores das frações volumétricas de cada componente.

As propriedades mecânicas, relacionadas à transferência de esforços e propagação de trinca, dependem, além da fração volumétrica de reforço, também da interação reforço-matriz para garantir que o esforço está sendo devidamente aplicado onde se deseja. Caso a fibra não forme uma interface com interação considerável, não haverá transferência de esforços da matriz para a fibra e, portanto, não haverá alteração das propriedades resultantes.

2.2 – FIBRAS DE *p*-ARAMIDA

Atualmente, as fibras de p-aramida consistem de poli(p-fenileno tereftalamida) ou PPPT, que vem sendo utilizada desde 1970 sob o nome comercial de Kevlar®. Sua policondensação era realizada em baixa temperatura numa solução de cloreto de tereftaloila (*terephthaloyl dichloride*, TPC) e p-fenilenodiamina (*p-phenylenediamine*, PPD) em hexametilfosforamida (*hexamethylphosphoramide*, HMPA). Depois, o solvente foi bem-sucedidamente substituído por um sistema N-metil-2-pirrolidona (*N-methyl-2-pyrrolidone*, NMP)/CaCl₂. PPPT é bastante insolúvel e deve ser transformado em fibras através de *spinning* de soluções liotrópicas* em ácido sulfúrico concentrado a altas temperaturas (GARCIA, 2010).

*Soluções liotrópicas são sistemas químicos compostos por dois ou mais constituintes; são misturas de compostos anfífilicos em um solvente. Compostos anfífilicos são caracterizados por possuírem, na mesma molécula, dois grupos que diferem grandemente em suas propriedades de solubilidade. Uma parte da molécula é hidrofílica, altamente solúvel em água e outros solventes polares, enquanto a outra parte é hidrofóbica, altamente solúvel em hidrocarbonetos ou solventes apolares. Dizemos, portanto, que a molécula é formada por uma cabeça polar e uma cauda carbônica (BECHTOLD, 2000).

As propriedades de alto desempenho do PPPT resultam de sua estrutura química. Sua estrutura totalmente aromática com todas as substituições “*para*” criam macromoléculas rígidas do tipo bastão (“*stiff rod-like macromolecules*”), tendo uma alta energia coesiva e uma alta tendência à cristalização devido às ligações hidrogênio intermoleculares muito favoráveis. As fibras PPPT podem ser transformadas em materiais e compósitos tendo resistência mecânica e resistência térmica superiores (GARCIA, 2010).

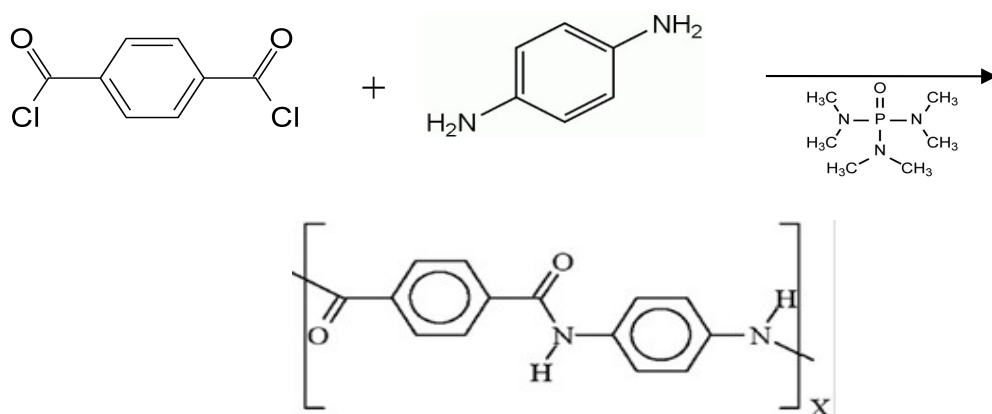


Fig. 1 – Esquema simplificado da formação do poli(p-fenileno tereftalato).

No presente trabalho, foi utilizada a fibra comercialmente conhecida como KEVLAR 49[®], fabricada pela Du Pont, que apresenta as seguintes propriedades:

Tabela 1 – Propriedades da fibra.

Propriedade	Unidade	Valor
Feixe	nº de filamentos	768
Densidade	g/cm ³	1,44
Umidade (como fornecido)	%	3,50
Módulo de Young	MPa	112400
Elongação de Fratura	%	2,40

(Kevlar Technical Guide, 2000).

2.3 – RESINA EPÓXI

Resina epóxi é uma classe de polímeros que possui uma alta versatilidade de aplicações, que vai desde revestimentos protetores até aplicações estruturais (MAY, 1988). Essa versatilidade é fruto da capacidade que o anel epoxídico tem de reagir com diferentes substratos. Suas características mais marcantes são a alta resistência química e à corrosão, boas propriedades mecânicas e térmicas, excelente adesão a vários substratos, baixa retração volumétrica em decorrência da cura, boas propriedades de isolamento elétrico e habilidade de ser processada sob uma variedade de condições.

Diferentes combinações entre resina, agentes de cura e método de cura, além da utilização ou ausência de catalisador, resultam em diferentes propriedades que podem, dentro das possibilidades, se adequarem às necessidades por certas propriedades físicas e mecânicas. Contudo, em aplicações estruturais, as resinas epóxi geralmente são frágeis e sensíveis a identações, fato que motivou inúmeras pesquisas de melhoria de tenacidade desta classe de materiais. Devido à sua facilidade de processamento, baixa contração e boa fluidez, a resina epóxi mais utilizada é a *diglicidil éter de bisfenol A* (DGEBA), cuja estrutura química é mostrada na figura 2 (ZACHARUK, 2011).

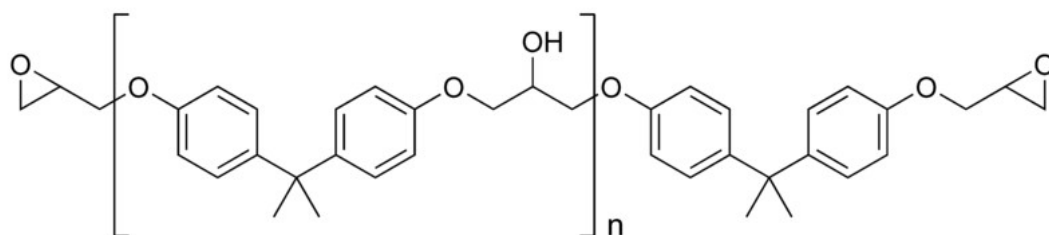


Fig. 2 – Estrutura química da resina epóxi. (Wikipedia, The Free Encyclopedia)

Resinas epóxi são compostos que possuem mais de um grupo epoxídico por molécula, em média. As resinas encontradas comercialmente possuem cadeia principal alifática, cicloalifática ou aromática, sendo preparadas a partir da epiclorigidrina ou por epoxidação

direta de olefinas com perácidos. Já o tratamento dessas resinas com agentes de cura, ou endurecedores, origina uma rede tridimensional insolúvel e infusível, havendo uma ampla gama de agentes de cura disponíveis, cada um com suas aplicações específicas.

As resinas epóxi podem ser curadas com agentes de cura catalíticos ou correativos. Agentes de cura catalíticos funcionam como iniciadores para homopolimerização do epóxi com abertura de anel. Resinas epóxi podem ser curadas por bases de Lewis tais como aminas terciárias ou ácidos de Lewis como trifluoreto de boro monoetilamina. Esses agentes de cura catalíticos podem ser usados para homopolimerização, como aceleradores ou agentes de cura suplementares a outros agentes de cura, como aminas e anidridos (SHAW, 1994).

A resina utilizada no presente trabalho é comercialmente conhecida como Araldite® GY282, produzida pela companhia Huntsman, que consiste no *diglicidil éter de bisfenol F* (DGEBF), cuja estrutura química é apresentada na figura 3. O endurecedor utilizado foi a poliamina Aradur® 14 BD, também produzido pela Huntsman.

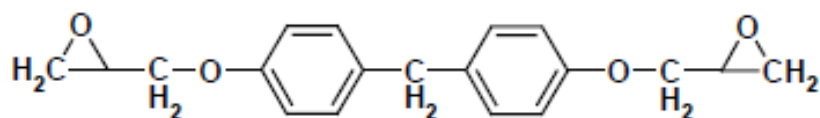


Fig. 3 – Estrutura química da resina DGEBF. (Huntsman Araldite GY282 Data Sheet, 2004)

2.4 – MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL POR PLASMA

Tecnologia de plasma tem sido utilizada em ciências de materiais desde a década de 60. Por exemplo, processos a plasma são utilizados para melhorar as propriedades superficiais de fibras em muitas aplicações. As fibras que podem ser modificadas por plasma incluem quase todos os tipos, tais como: fibras metálicas, de vidro, de carbono e poliméricas. O foco de trabalho tem sido em compósitos reforçados por fibras, especialmente na melhoria de adesão entre fibras e matriz (HUDEC, 2006).

Quando materiais poliméricos são expostos ao plasma, radicais são criados nas cadeias poliméricas. Como resultados das colisões inelásticas de elétrons no plasma com a superfície do polímero e a excitação das moléculas de polímero, esses radicais podem iniciar reações de ligações cruzadas, funcionalização e degradação quando eles estão em contato com monômeros numa fase líquida ou gasosa. Como resultado, uma camada graftizada ou polimerizada é formada na superfície do material polimérico (HUDEC, 2006).

É bem sabido que a molhabilidade superficial e adesão de polímeros podem ser significativamente melhoradas por tratamento a plasma com gases não formadores de polímeros (VIDAURRE, 2002).

O argônio é o mais comum gás inerte usado na tecnologia. Um dos principais usos de plasmas de Argônio é em processos de *sputtering* usados na indústria de semicondutores, pré-tratamento de substratos com propósitos de limpeza e para melhorar as características adesivas de polímeros (VIDAURRE, 2002).

Neste trabalho, feixes de fibras de Kevlar 49[®] foram tratados com plasma de argônio a fim de aumentar a reatividade das fibras, através alterações físico-químicas na superfície das mesmas, enquanto mantidas as propriedades térmicas e mecânicas em seu interior. O próprio tratamento tem também a função de eliminar determinadas impurezas adsorvidas durante o armazenamento da fibra, o que por sua vez facilita o contato direto entre matriz e reforço, consequentemente melhorando as propriedades interfaciais.

2.5 – MOTIVAÇÃO

Conforme citado anteriormente, vários fatores que contribuem na adesão entre matriz e reforço já foram identificados, tais como a interação mecânica e o grau de ligação química na interface resina-fibra, onde ocorrem os mecanismos de transferência de esforços. Devido à baixa adesão das fibras de aramida à maioria das matrizes, os compósitos reforçados por fibras de aramida apresentam baixa resistência ao cisalhamento.

Essa limitação é agravada pelo fato de a superfície das fibras de aramida possuir propriedades mecânicas inferiores ao seu centro. KALANTAR *et al.* (1990) investigaram o mecanismo de falha na interface aramida-epóxi e constataram que este mecanismo envolve falha por fibrilação na superfície externa da fibra, sugerindo a presença de uma camada de baixa coesão no exterior da fibra que pode ceder em baixos níveis de cisalhamento, resultando em baixos valores de resistência interfacial ao cisalhamento e, conseqüentemente, baixa transferência de carga.

TARANTILI *et al.* (1996) modificaram a superfície de fibras de aramida utilizando uma solução de cloreto de metacrilóila em tetracloreto de carbono. Devido à *decapagem* da fibra, as propriedades de tração da fibra decaíram, assim como as propriedades do compósito feito a partir de fibras que sofreram esse tratamento. No entanto, as propriedades flexurais do compósito melhoraram, indicando que a ligação adesiva entre a fibra e a matriz epóxi se tornou mais forte.

LIU *et al.* (2008) utilizaram tratamento ultrassônico em fibras de aramida durante o processo de bobinamento contínuo e os resultados levaram à conclusão de que a cavitação ultrassônica causou um aumento na energia livre superficial da fibra, melhorando a interação molecular na interface, que por sua vez aumenta o intertravamento mecânico e a transferência de esforços.

TIE-MIN *et al.* (2011) utilizaram reações de Friedel-Crafts como tratamento para modificar a superfície de fibras de aramida, empregando epóxi-cloropropano como reagente. Os métodos de caracterização mostraram que a força de ligação interfacial foi altamente melhorada em relação às fibras não tratadas e os danos à estrutura cristalina da fibra, se houveram, foram desprezíveis.

Como podemos notar, a maior parte dos estudos no intuito de aumentar a adesão entre aramida e epóxi ainda não obtiveram resultados suficientemente eficazes, ou então utilizam métodos não amigáveis ao meio ambiente, com insumos ou subprodutos de reação corrosivos.

3 – EXPERIMENTAL

3.1 – TRATAMENTO SUPERFICIAL DAS FIBRAS

As fibras de para-aramida foram tratadas num reator de plasma composto por uma câmara tubular de vidro envolto numa bobina, onde podemos destacar dois circuitos principais: o circuito elétrico, composto pela bobina ao redor da câmara, pelo casador de impedância e pelo gerador de RF; e o circuito do vácuo, composto pela bomba mecânica de vácuo, pelo medidor de vácuo e pela fonte de gás. O reator foi feito no próprio Laboratório de Superfície e Filmes Finos, especificamente para tratamento em fibras e feixes de fibras (figuras 4 e 5).

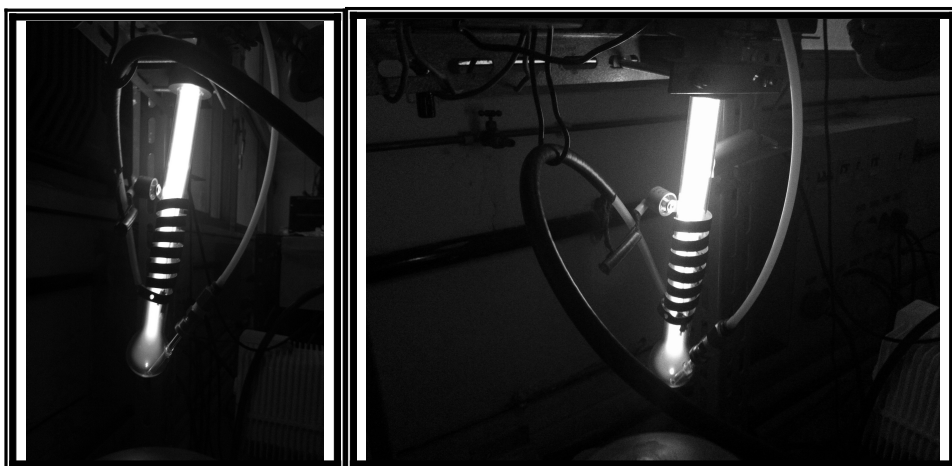
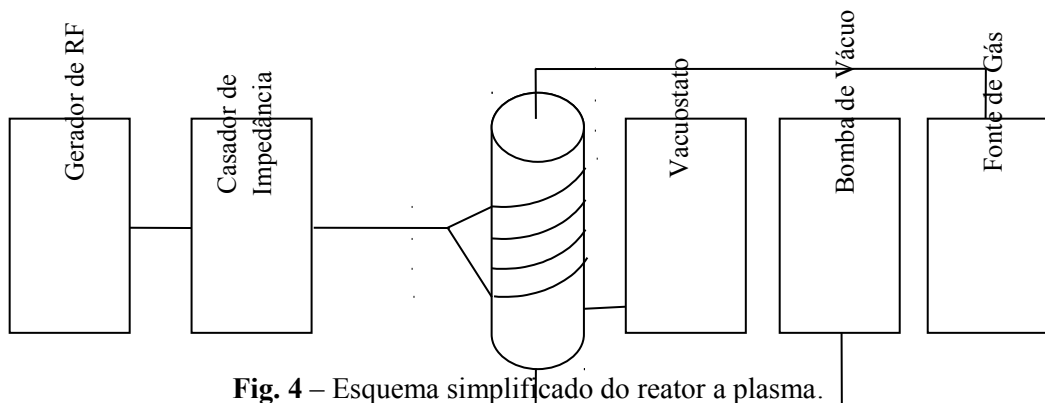


Fig. 5 – Fotografia do Tratamento de Kevlar com Plasma de Argônio sob dois diferentes ângulos de visão.

Os componentes parciais do reator tratam-se dos seguintes equipamentos: Advanced Energy RFX600A[®] (Gerador de RF), Daiwa CNW418 500W PEP Antenna Tuner[®] (Casador de Impedância), Alcatel Adixen Pascal 2015 SD[®] (Bomba Mecânica de Vácuo), Sensus Sensfil DW 144[®] (Vacuostato) e Argônio 99,99%, da AGA (Fonte de Gás).

Após a montagem do equipamento, os feixes de fibras foram presos à tampa da câmara utilizando fita adesiva. O tratamento foi realizado em três feixes por vez presos a um ângulo de 120° um do outro para melhor aproveitamento do espaço dentro da câmara e para minimizar o efeito que a aproximação das superfícies dos feixes causaria na penetração do plasma na fibra. A ponta livre do feixe de fibras foi presa a um pequeno peso de metal, sendo um feixe para cada peso.

Não houve qualquer tipo de controle de umidade ou armazenamento nas fibras precedendo o tratamento, o único cuidado tomado após o tratamento era o de confeccionar o corpo de prova dentro de duas horas após o término do tratamento da fibra. Antes de iniciar o tratamento, a fim de chegar às condições favoráveis à abertura do plasma, precisamos primeiro iniciar o controle do circuito de vácuo. Sendo assim, ligamos a bomba e o medidor de vácuo para que a pressão na câmara de plasma possa ser diminuída até $1,0 \times 10^{-2}$ mbar (aproximadamente $1,02 \times 10^{-5}$ atm); em seguida, o cilindro de Ar deve ser aberto até que a pressão no interior da câmara estabilizasse em aproximadamente $2,5 \times 10^{-1}$ mbar ($2,55 \times 10^{-4}$ atm).

Mantida a pressão na câmara, foi efetuado o controle do circuito elétrico do sistema. O casador de impedância e o gerador de RF foram ligados e então o gerador foi programado para a potência desejada (figura 6). Entretanto, é necessário observar que a potência aplicada não equivale necessariamente à potência na carga, pois geralmente uma parte da potência (a potência refletida) é perdida. Sendo assim, torna-se necessário ajustar a impedância de entrada e saída do sistema para minimizar as perdas e em seguida aumentar a potência aplicada, até

que na carga tenhamos a potência nominal desejada; somente a partir daí que foi feita a contagem do intervalo de tratamento.

O intervalo em que a fibra foi submetida ao tratamento a plasma foi de aproximadamente 15 min. Os valores da potência utilizada nos tratamentos foram 45, 60, 75 e 90 W na carga.



Fig. 6 – Principais equipamentos de controle dos parâmetros do plasma. (a) Fonte de RF; (b) Vacuostato; e (c) Casador de impedância.

3.2 – FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Devido à ausência de moldes com as especificações desejadas para esse trabalho, foi necessária a confecção de moldes apropriados. Para esse fim, foram utilizados seis corpos de prova do ensaio de microtração, unindo-os dois a dois ao longo da profundidade, a fim de produzir corpos de prova com o dobro da espessura dos corpos que tínhamos disponíveis (figuras 7 e 8). O material utilizado para fabricar o molde foi o silicone bege, por ser o material que tem melhor facilidade de desmolde quando usado com resina epóxi.

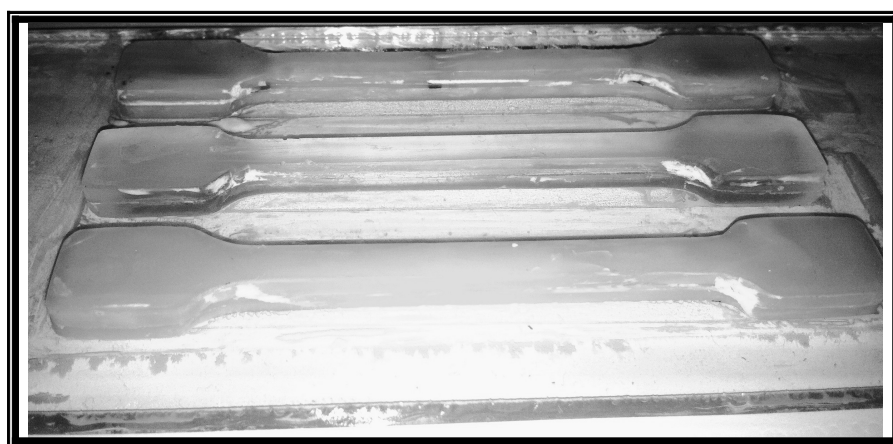


Fig. 7 – Modelo para fabricação do molde.

Nas primeiras tentativas, foi utilizada uma mistura que necessitava ir à estufa a 80° C por 2 horas, em seguida aplicando um gradiente de temperatura de 80° C a 120° C em 30 minutos e finalmente mantendo a esta temperatura por 4 horas. Durante o aquecimento inicial (até 80° C), foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5° C/min, resultando em 16 minutos de pré-aquecimento. O intervalo de tempo necessário para que os corpos chegassem a 80° C em toda sua massa havia sido desconsiderado. Essa composição inicial, no entanto, não foi mais utilizada, pelo fato de que a mesma acarretava a formação de um número muito grande de bolhas ao longo de todo o corpo de prova, tornando-o inapto ao ensaio de tração.

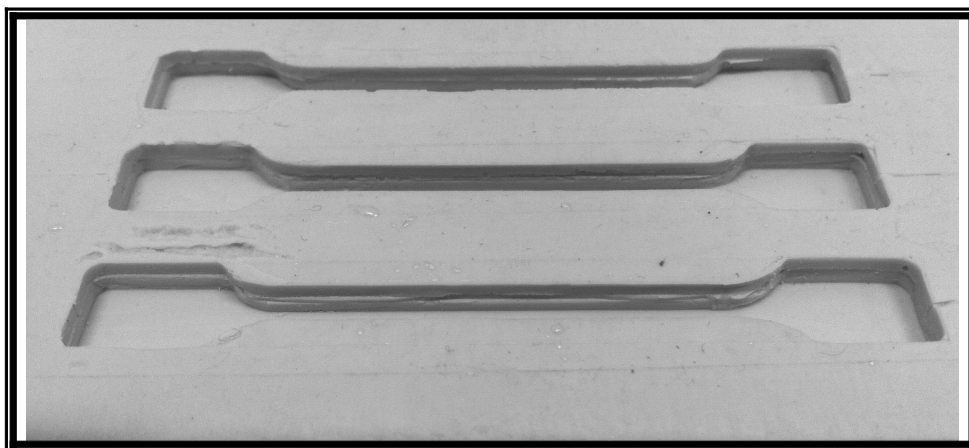


Fig. 8 – Molde (negativo) de silicone bege, para fabricação dos corpos de prova de epóxi.

Entretanto, antes de ser utilizada uma resina diferente, foi encontrado um método para minimizar a quantidade de bolhas formadas no material final: após a mistura da resina com o catalisador e o agente de cura, a solução era posta no molde, que por sua vez encontrava-se dentro de um dessecador, que era acoplado a uma bomba de vácuo para que a baixa pressão no ambiente trouxesse as bolhas à superfície, criando um efeito efervescente que eliminava a maior parte das bolhas e as restantes ficavam ao alcance de uma agulha. Entretanto, por mera inobservância de alguns fatores básicos, isso acarretou no desperdício de uma grande quantidade de material, uma vez que a resina acabava por sair, em sua grande parte, do molde.

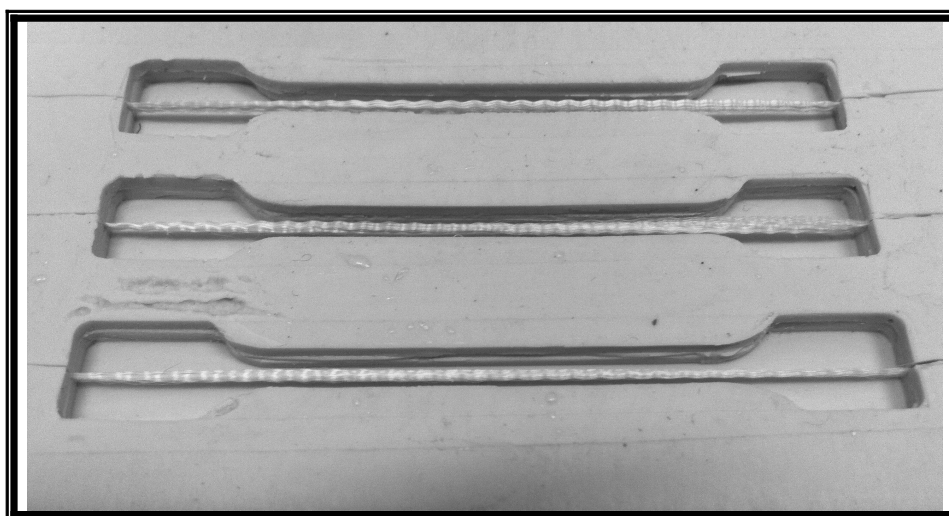


Fig. 9 – Sistema pronto para receber a resina e fabricar os corpos com fibra.

Entretanto, o outro fator crucial para a utilização de uma composição diferente para compor o corpo de prova era a necessidade de aquecimento e resfriamento da mistura anterior, o que acarretava em baixa produtividade. Ao alterar a resina, foi selecionada uma que não necessitava de aquecimento para a cura, nem de catalisador. O problema das bolhas foi facilmente resolvido: após misturar a resina ao agente de cura, a mesma era posta em um recipiente fundo, armazenado numa câmara onde o vácuo era produzido por uma bomba mecânica por 3 a 5 minutos. Caso ainda houvesse alguma bolha após o referido procedimento, a mesma era eliminada com a ajuda de uma agulha comprida.

Tendo os principais problemas do experimento sido resolvidos, foram então realizados os tratamentos superficiais das fibras seguidos da confecção dos corpos de prova (figura 9). Para nossa análise, foram fabricados, no total, 36 corpos, sendo 6 em cada condição: epóxi puro, epóxi com fibra como recebida e epóxi com fibra tratada a 45 W, 60 W, 75 W e 90 W.

Vale citar que o feixe de fibras não foi tratado de forma “aberta”, fazendo com que o tratamento se dê em uma área superficial menor. Na figura 10 é mostrada a comparação do mesmo feixe após a separação das fibras, que pode possibilitar maior eficácia do tratamento.

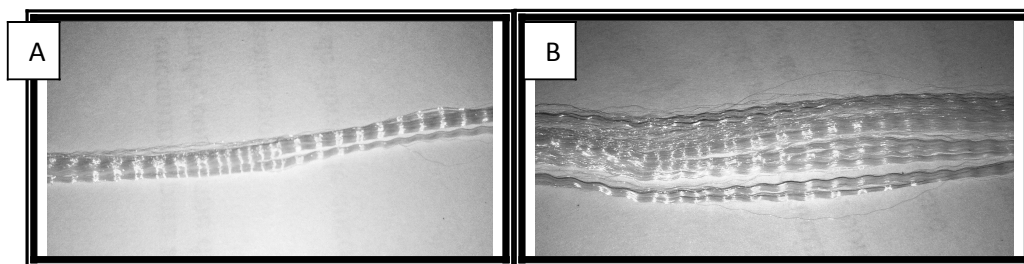


Fig. 10 – O mesmo feixe de fibras em sua forma (a) como recebida e (b) “aberta”.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia das fibras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) em equipamento *Jeol JSM 6460LV*, com tensão de aceleração de 20 kV. A Figura 11 apresenta a micrografias de SEM.

Observa-se que a superfície da fibra, conforme relatada na literatura, é extremamente lisa, dificultando o ancoramento mecânico entre resina e fibra, de forma que haverá uma reduzida ou insignificante transferência de esforços entre os componentes.

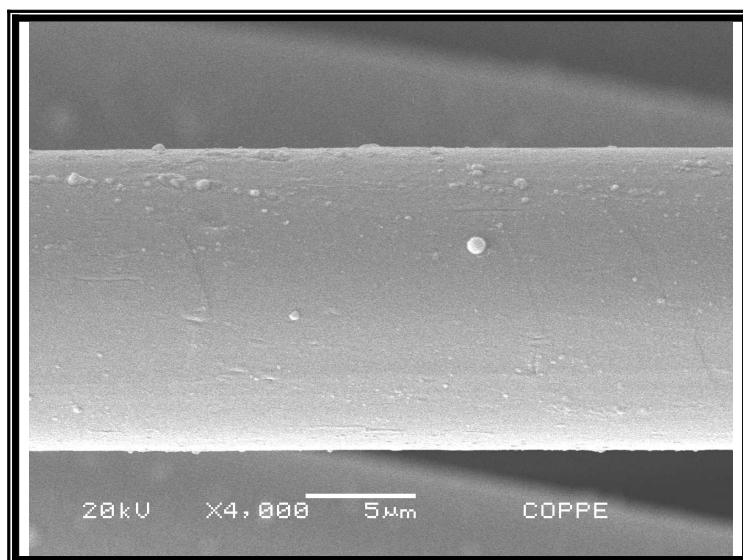
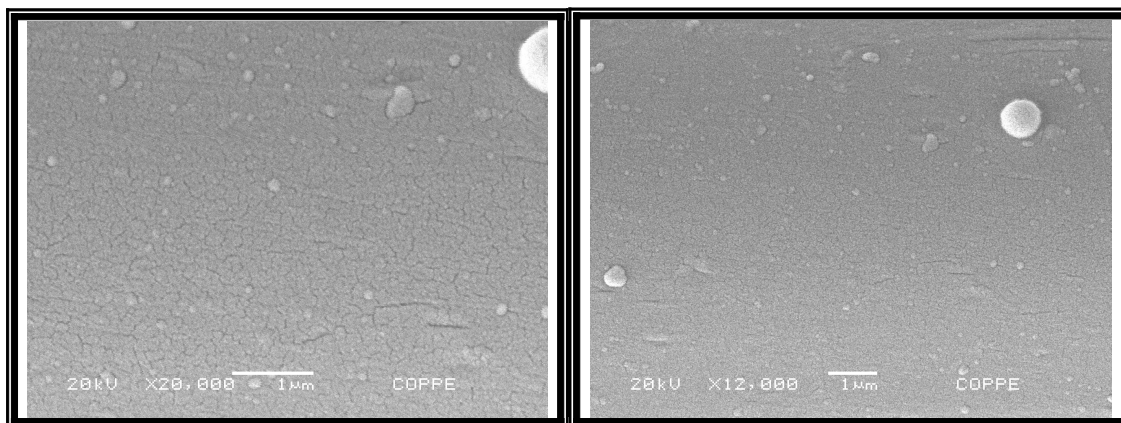


Fig. 11 – Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície das fibras de para-aramida não-tratadas.

Na Figura 12 são apresentadas as micrografias das fibras com tratamento a 45W, onde pode ser observada uma significativa alteração na rugosidade da fibra, o que sugere que é possível haver uma melhora na resistência à tração do compósito, uma vez que as

irregularidades superficiais permitem maior interação mecânica entre matriz e reforço. Observa-se que a modificação não foi homogênea nas fibras, provavelmente, devido à proximidade das mesmas e o tratamento não ter sido efetuado uniformemente.

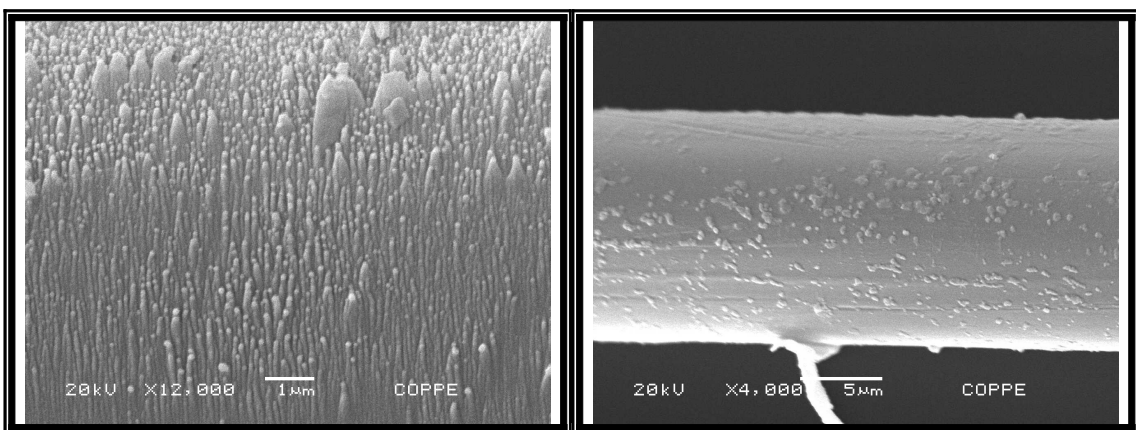
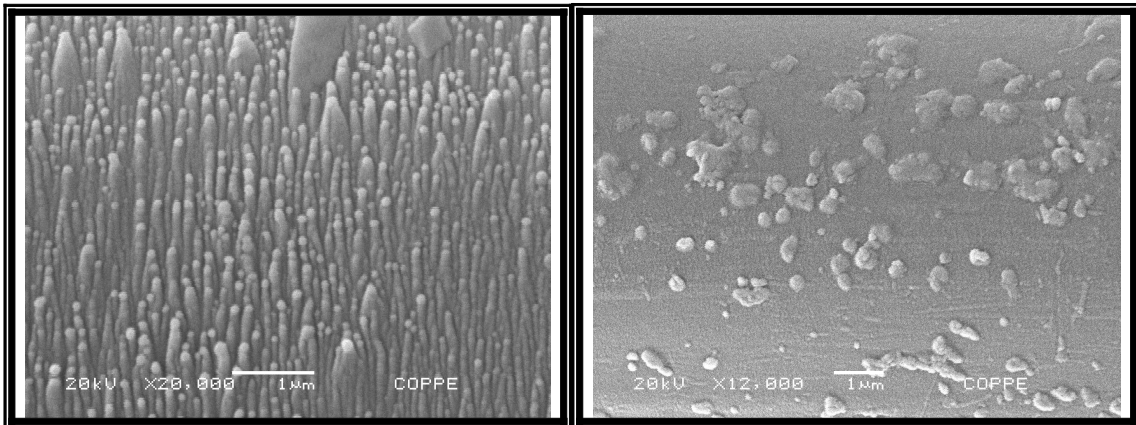
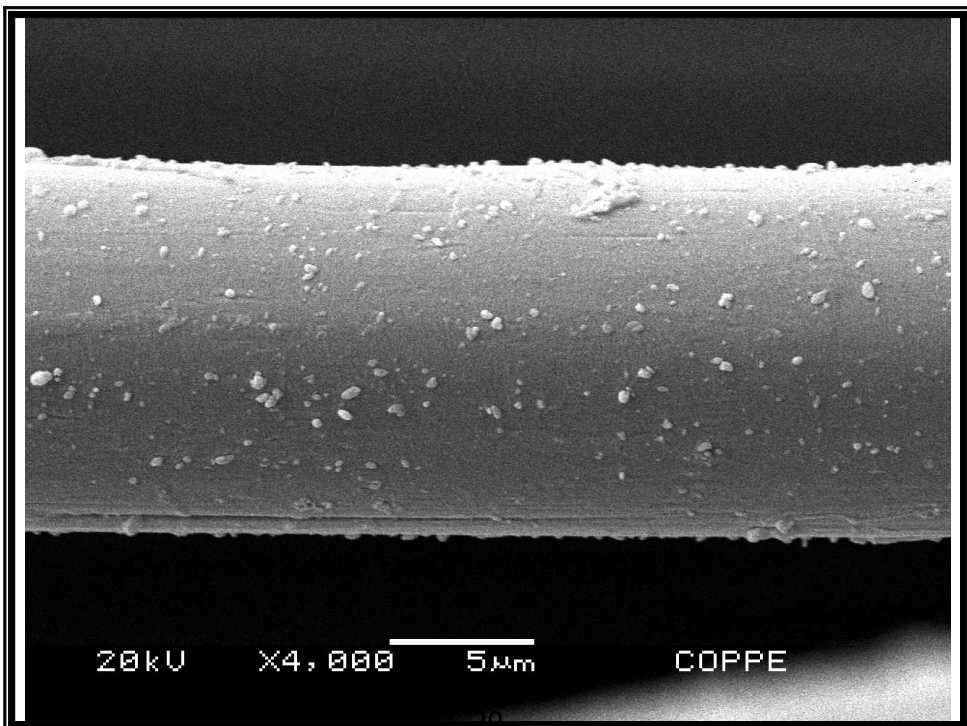
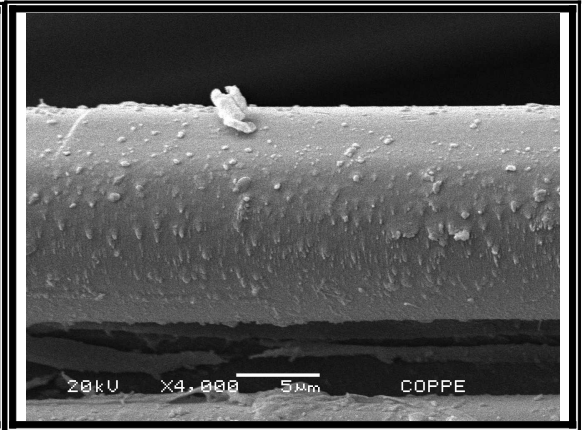
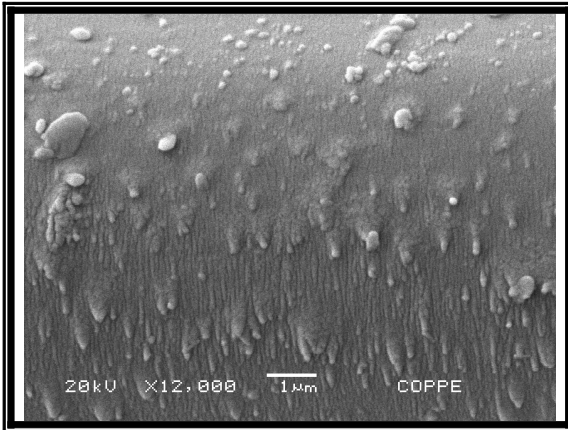


Fig. 12 – Microscopia Eletrônica de Varredura das fibras de para-aramida tratadas a 45 W.

Nas micrografias da Figura 13 pode ser observada uma distribuição maior de irregularidades na superfície da fibra. Este fato pode acarretar uma transferência de carga mais homogênea ao longo da fibra, de forma que não haja uma concentração de tensões localizada como poderá acontecer caso as irregularidades não estejam bem distribuídas por toda a superfície. No entanto, na Figura 14, o tratamento a 75 W parece não ter sido efetivo e não apresentou uma rugosidade acentuada.



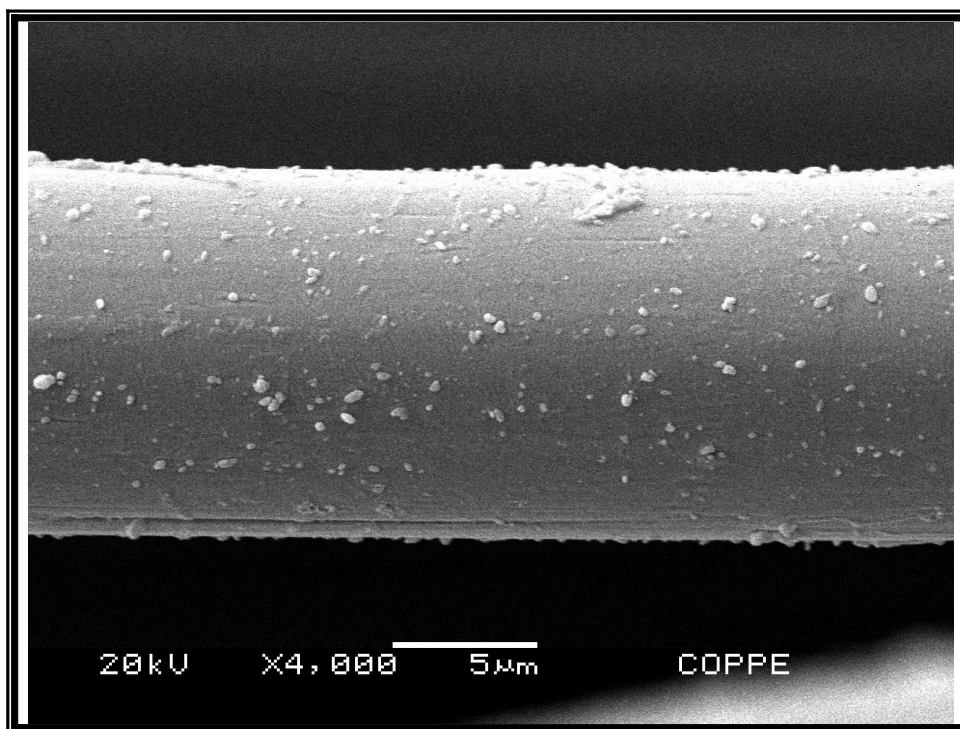


Fig. 13 – Microscopia Eletrônica de Varredura das fibras de para-aramida tratadas a 60 W.

A micrografia (a) da Figura 14 mostra uma fibra aparentemente sem alterações superficiais significativas, o que pode indicar que talvez o ponto em que a alteração superficial por plasma atinja seu ponto máximo seja entre as potências 60 e 75 W. Ainda assim, convém notar que o aumento máximo utilizado nessas micrografias foi de 8000 vezes, o que pode ter limitado a nossa inspeção visual da micrografia.

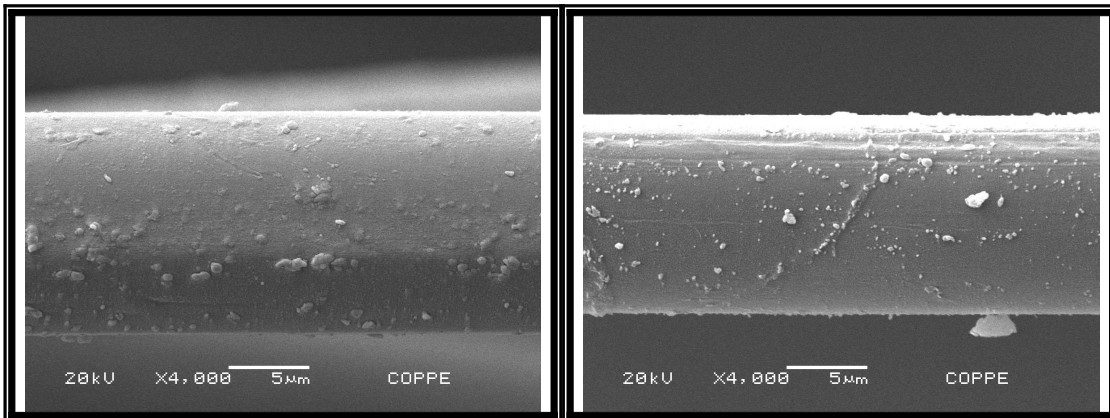
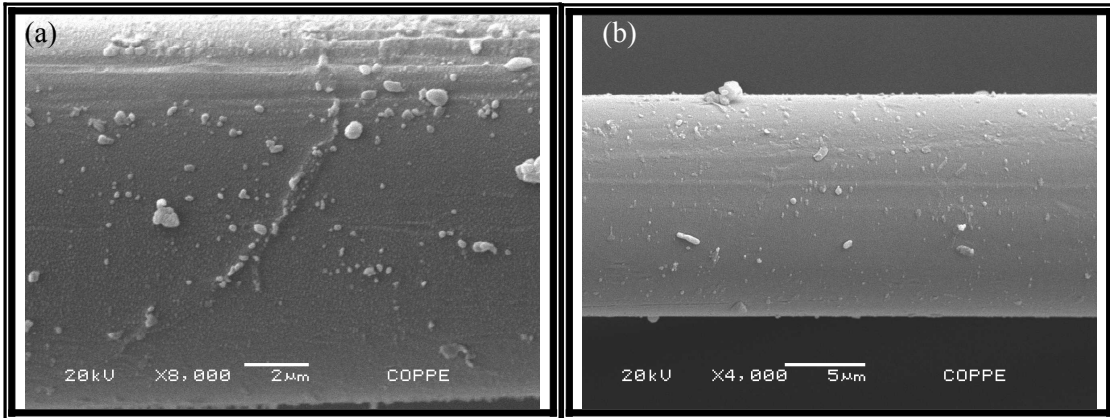


Fig. 14 – Microscopia Eletrônica de Varredura das fibras de para-aramida tratadas a 75 W.

Nas micrografias da Figura 15 observa-se a distribuição da rugosidade ao longo de todas as fibras analisadas.

É observada uma maior alteração superficial nas micrografias 15(a) e 14(b), o que poderia causar melhoria na adesividade, uma vez que há o aumento da superfície de contato entre o reforço e a matriz ou prejudicá-la em caso de rugosidade excessiva, que impediria o molhamento completo da fibra pela resina levando a formação de bolhas e assim, causando diminuição das propriedades mecânicas.

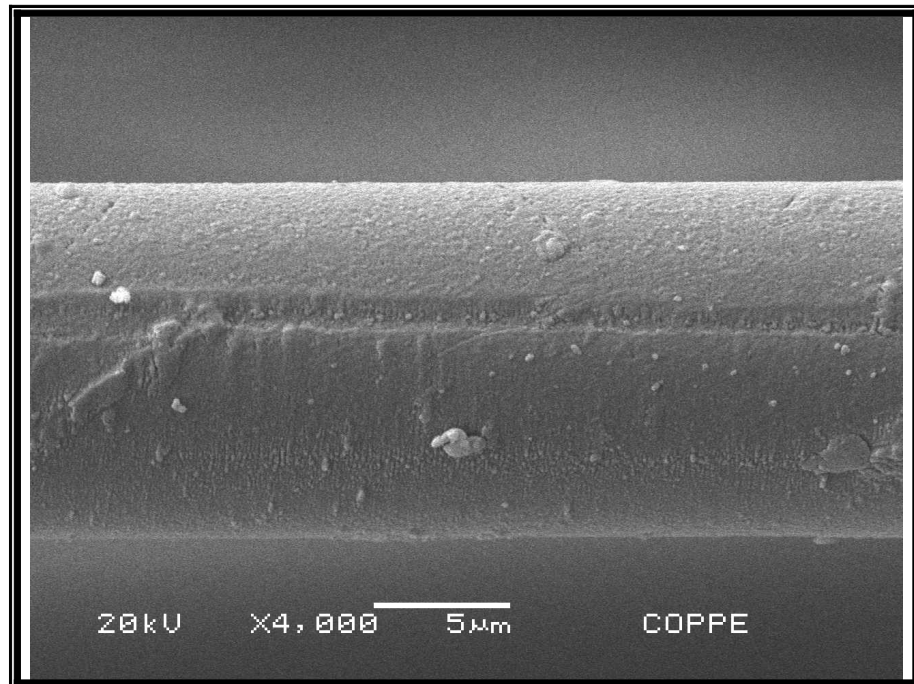
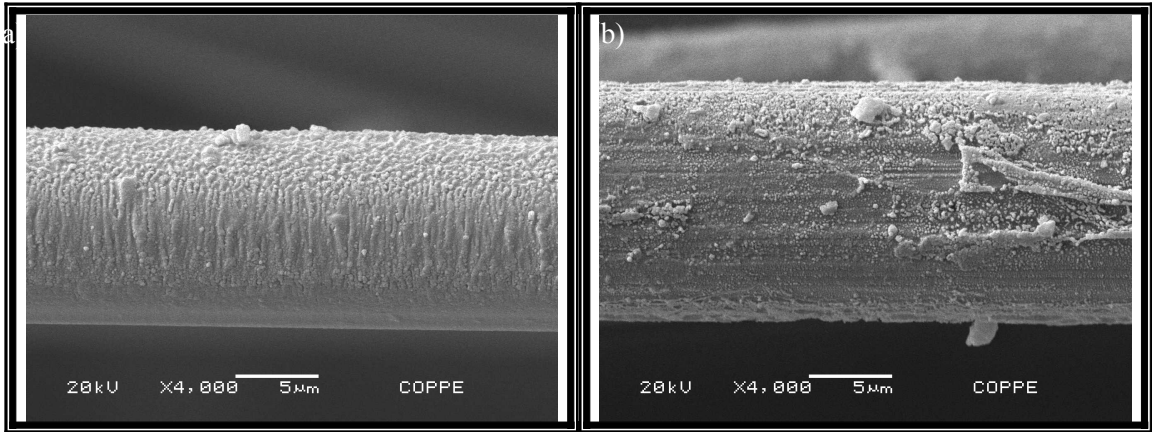


Fig. 15 – Microscopia Eletrônica de Varredura das fibras de para-aramida tratadas a 90 W.

4.2 – ENSAIO DE TRAÇÃO

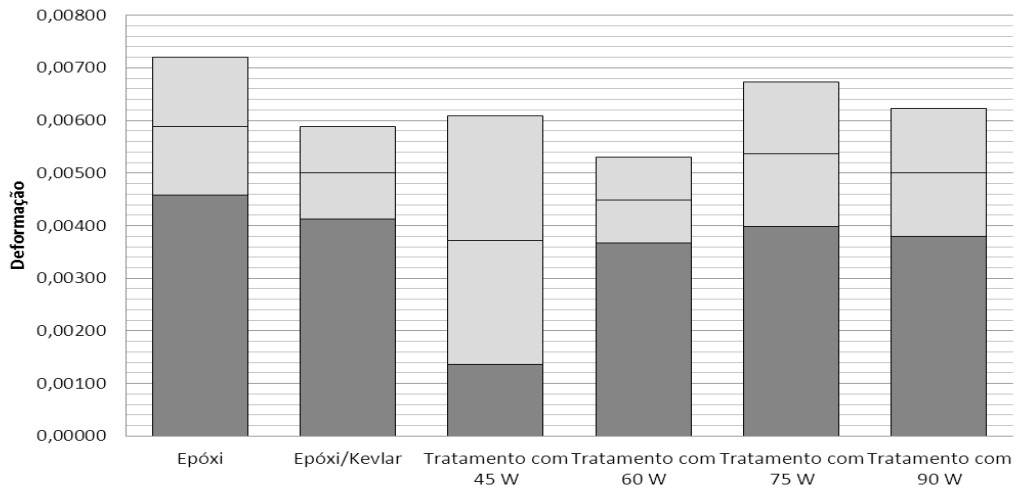
Os ensaios de resistência à tração foram realizados na máquina de ensaio universal EMIC DL 10000[®], com carga máxima de 10 kN e velocidade de deslocamento do travessão de 2 mm/min. Os dados fornecidos pelo sistema força (kN) *versus* deslocamento (mm), foram tratados a fim de fornecer um gráfico tensão (MPa) *versus* deformação. Os gráficos relativos ao ensaio se encontram em anexo. Os valores de módulo de Young foram tomados como a derivada da curva de tendência linear do gráfico, enquanto o limite de resistência à tração foi o valor máximo de tensão antes do rompimento do corpo de prova.

De acordo com os resultados experimentais, em comparação ao compósito fabricado com fibras como recebidas, o tratamento das fibras causou um acréscimo no módulo elástico do compósito de 10,12%, no compósito com fibras tratadas sob uma potência de 45 W. Foi verificada uma menor dispersão dos resultados com o aumento da potência de tratamento e um aumento na resistência à fratura do compósito de até 19,81% foi observado no compósito com fibras tratadas sob uma potência de 75 W. A maior queda na deformação suportada pelo corpo de prova foi de 25,6%, observada no compósito fabricado com fibras tratadas sob uma potência de 45 W.

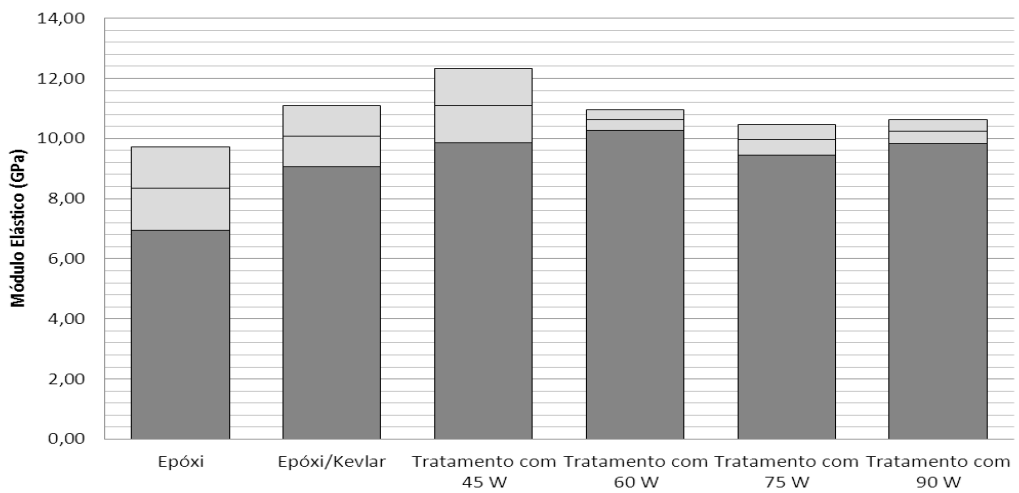
Vale ressaltar que os valores do módulo elástico foram obtidos graficamente pela aproximação da curva toda a uma reta, e não apenas a parte linear da mesma, o que causa uma diminuição do módulo elástico calculado.

A figura 16 mostra os resultados experimentais obtidos e os respectivos erros, calculados a partir da distribuição t de Student com certeza de 90%.

Modificação na Deformação



Modificação no Módulo Elástico



Modificação na Tensão de Ruptura

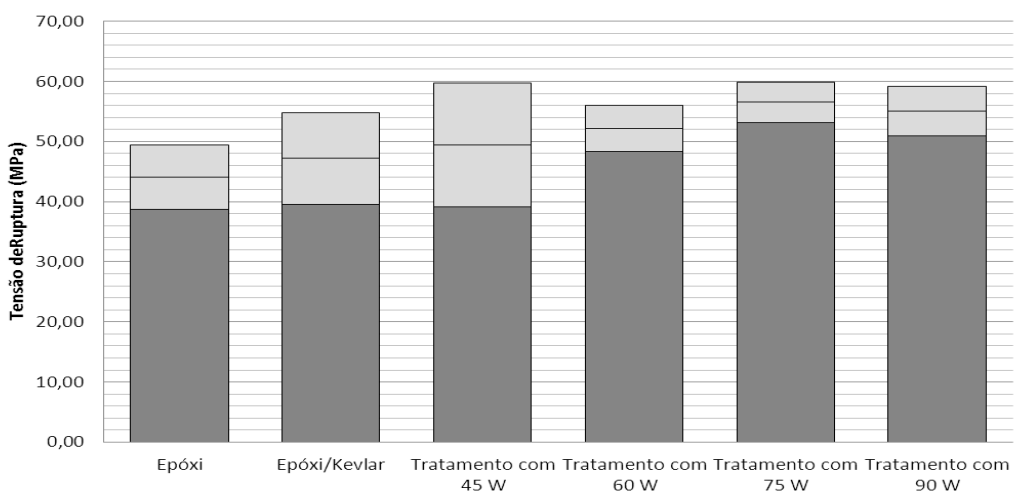


Fig. 16 – Alterações nas propriedades do corpo de prova.

5 – CONCLUSÃO

O tratamento superficial por plasma é um método de modificação de propriedades físico-químicas e tribológicas já altamente consagrado devido às suas principais vantagens em relação aos métodos puramente químicos, por apresentar menor gasto de material, maior facilidade de controle do processo, menos etapas a serem executadas e menor desprendimento de gases poluentes.

No presente trabalho, utilizando um método muito simples, sem qualquer controle sofisticado de armazenamento dos materiais ou algum tipo de pré-tratamento, foi verificado um aumento de aproximadamente 20 % das propriedades mecânicas dos materiais compósitos com fibras tratadas a 75 W, uma melhoria significativa do limite de resistência à fratura.

Entretanto, vale lembrar que o molde com o qual os corpos foram fabricados possuía imperfeições que podem ter prejudicado numa análise mais realista das propriedades, pois as mesmas podem criar pontos de concentração de tensão, impedindo o corpo de prova de chegar ao seu verdadeiro limite de resistência, entretanto, para este trabalho, tendo um objetivo mais qualitativo do que quantitativo de análise, já foi o suficiente para perceber que a melhora foi considerável.

6 – TRABALHOS FUTUROS

Em trabalhos futuros, seria interessante um maior controle do armazenamento das fibras, a utilização de um pré-tratamento das mesmas e alguma forma de executar um tratamento para melhorar também as propriedades da resina epóxi, de forma a garantir uma melhoria significativa na transferência de esforços entre as fases do compósito, além da fabricação de um molde com menor tolerância dimensional, de forma a evitar concentrações de tensão que possam deturpar o resultado obtido.

Outro quesito que é bastante interessante para trabalhos futuros é a utilização de algum método de caracterização que permita verificar se houve alguma alteração química na superfície através de formação de grupos funcionais ou simplesmente quebra de ligações primárias. De qualquer forma, o resultado foi bastante satisfatório para as condições utilizadas e indica um futuro bastante promissor para a utilização da técnica na fabricação do referido compósito.

7 – Referências Bibliográficas

About.com – Chemistry.

<http://chemistry.about.com/od/factsstructures/ig/Chemical-Structures---H/Hexamethylphosphoramide--HMPA-.htm>

BEARDMORE, P. “Fiber-Reinforced Composites: Engineered Structural Materials.” *Science*, 1980, vol. 208, pp. 832-840.

BECHTOLD, I. H. *Efeitos de Superfícies de Contorno na Orientação de Cristais Líquidos Liotrópicos*. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, 2000.

GARCIA, J. M. “High-Performance Aromatic Polyamides.” *Progress in Polymer Science*. No. 35, pp. 623-686, 2010.

GONÇALVES, J. A. V. *Compósitos à Base de Resina Epóxi Reforçados com Fibra de Coco*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe (UFS), São Cristóvão – SE, 2010.

HUDEC, I. “Plasma Treatment and Polymerization of Textile Reinforcing Materials.” *e-Journal of Soft Materials*. Vol. 2, pp. 25–30, 2006.

Araldite® GY 282 Data Sheet. Huntsman, 2004.

IRIYAMA, Y. “Stability of Plasma Treated Surfaces.” *Journal of the Vacuum Society of Japan*. Vol. 50, No 10, pp. 615-618, 2007.

KALANTAR, J. e DRZAL, L. T. “The Bonding Mechanism of Aramid Fibres to Epoxy Matrices. Part 1 – A Review of the Literature.” *Journal of the Materials Science*. Vol. 25, No 10, pp. 4186-4193, 1990.

KEVLAR TECHNICAL GUIDE. DuPont Advanced Fiber Systems, **H-77848 4/00**, 2000.

LEAL, A. Andres *et al.* “Interfacial Behavior of High Performance Organic Fibers.” *Polymer*. No 50, pp. 1228-1235, 2009.

LIU, L. *et al.* “Ultrasonic treatment of aramid fiber surface and its effect on the interface of aramid/epoxy composites.” *Applied Surface Science*. No 254, pp. 2594-2599, 2008.

MCGARRY, F. J. *Polymer Toughening*, Arends, C. B., Marcel Dekker, Inc.: New York, pp 175-188, 1996.

MORENT, R. *et al.* “Non-thermal Plasma Treatment of Textiles.” *Surface & Coatings Technology*. No. 202, pp. 3427–3449, 2008.

PADILHA, A. F. *Materiais de Engenharia – Microestrutura*. Hemus Livraria, Distribuidora e Editora, p. 265. São Paulo, 2007.

SHAW, S. J. “Rubber Modified Epoxy Resins.” *Rubber Toughened Engineering Plastics*. Chapman & Hall, London, pp. 165-207, 1994.

SPARAVIGNA, A. *Plasma treatment advantages for textiles*. Cornell University Library. arXiv:0801.3727v1 [physics.pop-ph], pp. 1-16, 2008.

TIE-MIN, L., YUAN-SUO, Z. e JIE, H. “Surface modification of aramid fibers with novel chemical approach.” *Polymer Bulletin*. Vol. 66, pp. 259-275, 2011.

VIDAURRE, E. F. C. “Surface Modification of Polymeric Materials by Plasma Treatment.” *Materials Research*. Vol. 5, No. 1, 37-41, 2002.

Wikipedia, The free encyclopedia.

<http://en.wikipedia.org/wiki/Epoxy>

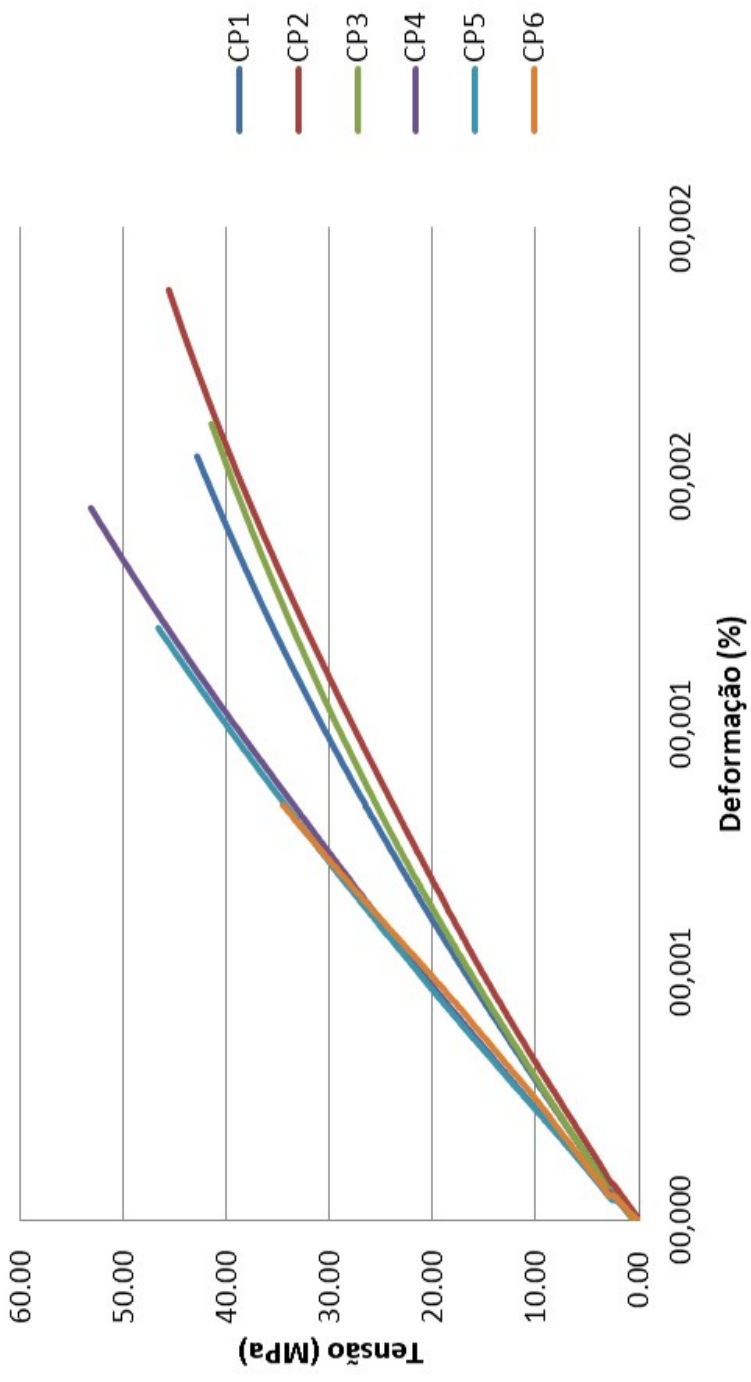
<http://en.wikipedia.org/wiki/P-Phenylenediamine>

http://en.wikipedia.org/wiki/Terephthaloyl_chloride

YU, R. "Influence of Aramid Fiber Moisture Regain During Atmospheric Plasma Treatment on Aging of Treatment Effects on Surface Wettability and Bonding Strength to Epoxy." *Applied Surface Science*. No 253, pp. 9283-9289, 2007.

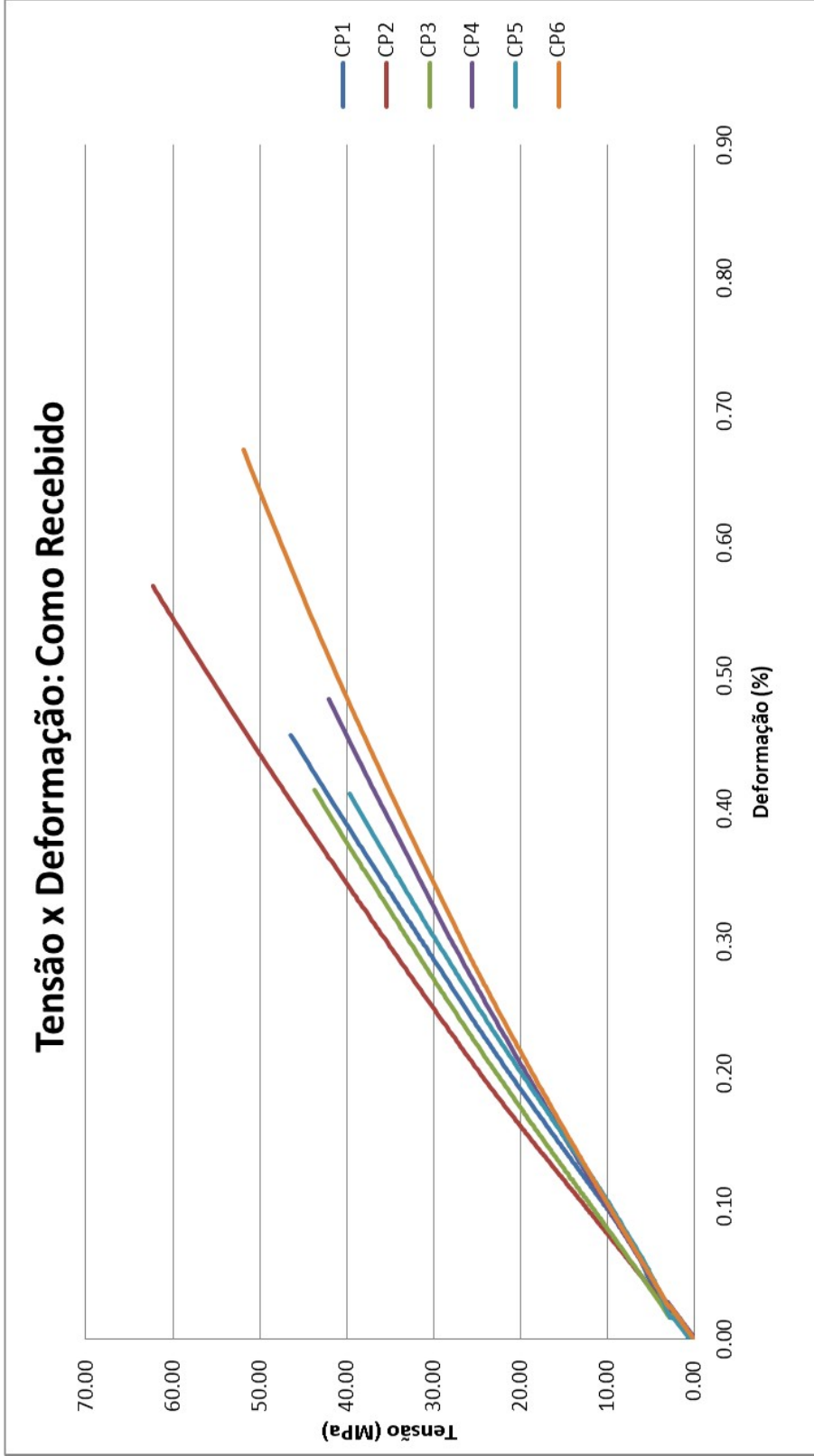
ZACHARUK, M. e BECKER, D. "Estudo da Reação entre Polietileno Glicol e Resina Epoxídica na Presença de N,N-dimetilbenzilamina." *Polímeros*, Vol. 21, No 1, p. 73-77, 2011.

Tensão x Deformação: Resina Epóxi

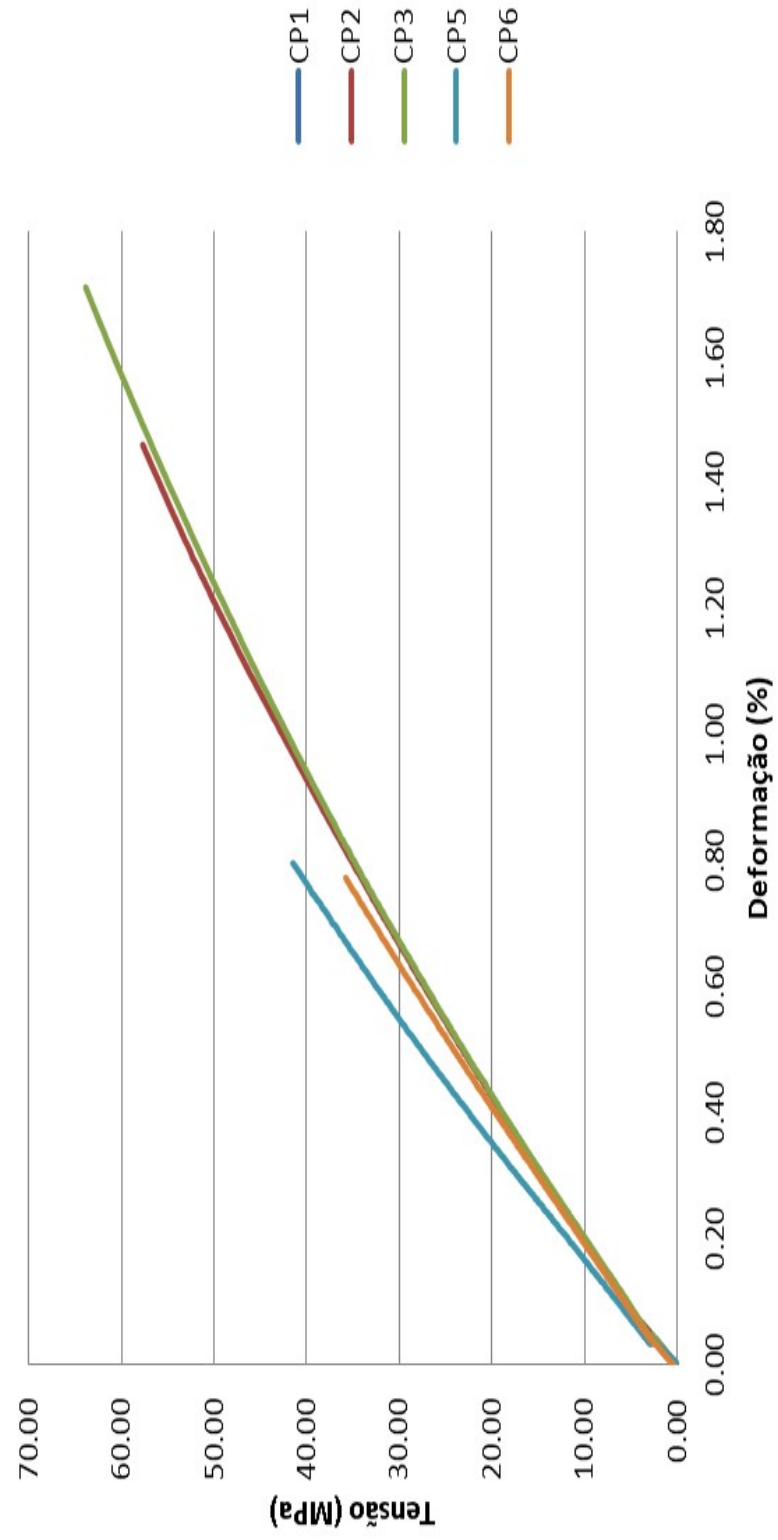


8 – Anexo

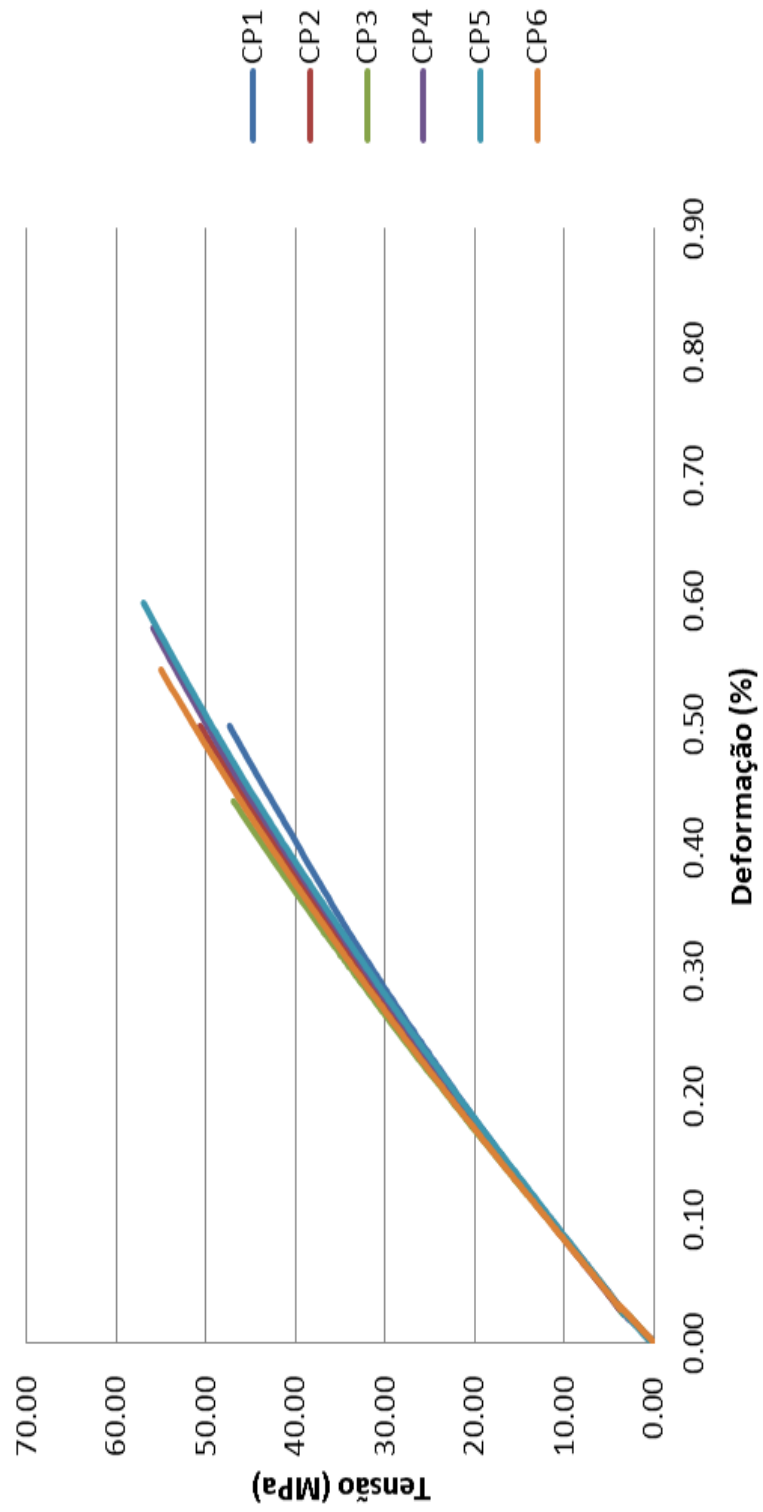
Resultados Gráficos do Ensaio de Tração



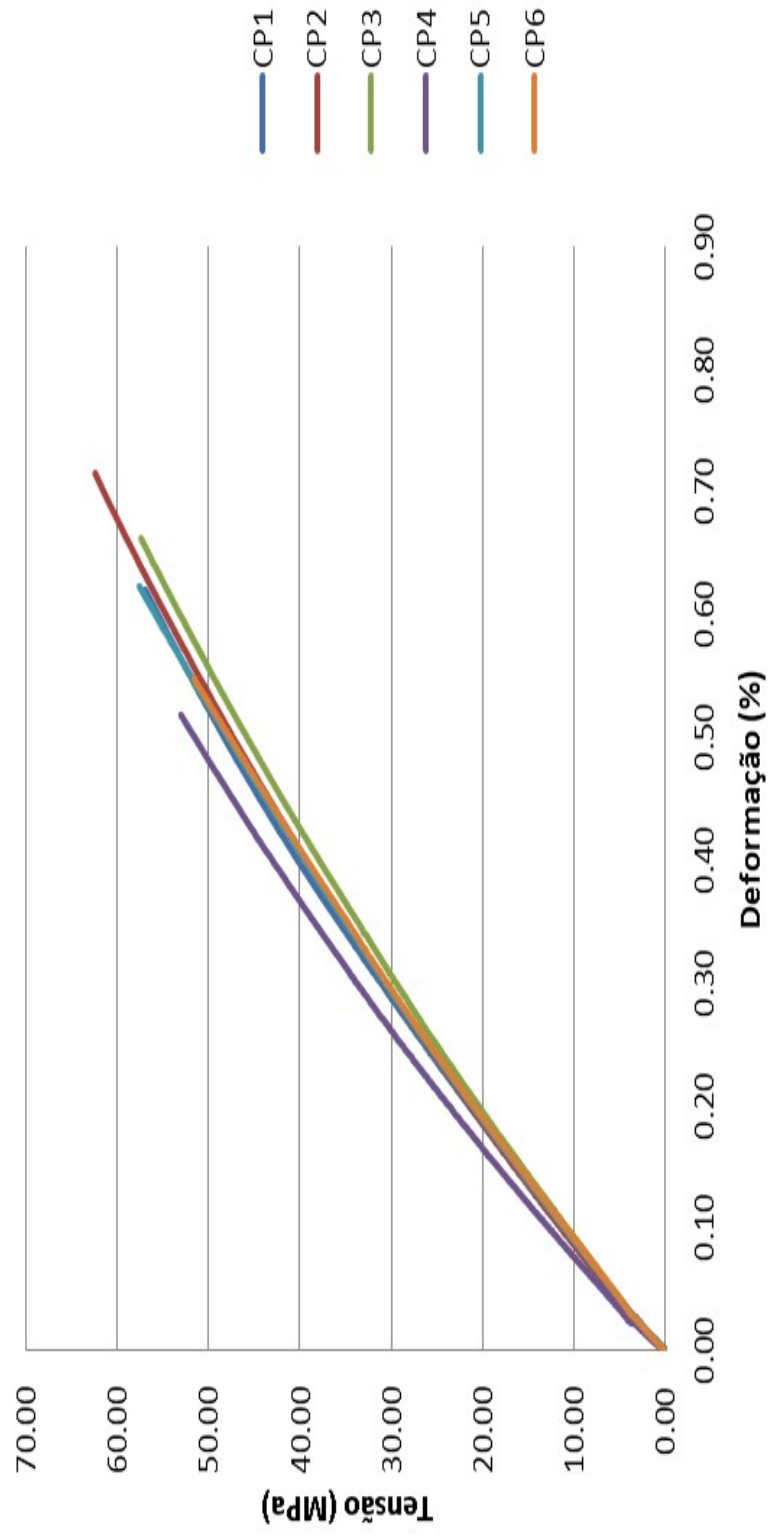
Tensão x Deformação: 45 W / 15 min



Tensão x Deformação: 60 W / 15 min



Tensão x Deformação: 75 W / 15 min



Tensão x Deformação: 90 W / 15 min

