



**Dissertação**

Mestrado em Engenharia Mecânica – Produção Industrial

**Caracterização das propriedades  
mecânicas de uma resina epoxy reforçada  
com nanotubos de carbono e ferro**

**Vanessa Cristina de Sousa Melo Mendonça**

Novembro de 2019

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco.*



## **Dissertação**

Mestrado em Engenharia Mecânica – Produção Industrial

# **Caracterização das propriedades mecânicas de uma resina epoxy reforçada com nanotubos de carbono e ferro**

**Vanessa Cristina de Sousa Melo Mendonça**

Dissertação de Mestrado realizada sob a orientação do Professor Doutor Carlos Alexandre Bento Capela, Professor da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria e coorientação do Professor Sérgio Pereira dos Santos, Professor da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria.

Novembro de 2019

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco.*

# **Originalidade e Direitos de Autor**

A presente dissertação é original, elaborado unicamente para este fim, tendo sido devidamente citados todos os autores cujos estudos e publicações contribuíram para a elaborar.

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição de que seja mencionada a Autora e feita referência ao ciclo de estudos no âmbito do qual o mesmo foi realizado, a saber, Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica – Produção Industrial, no ano letivo 2018/2019, da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria, Portugal, e, bem assim, à data das provas públicas que visaram a avaliação destes trabalhos.

Dedico este percurso académico a duas estrelas que se encontram no céu, os meus avós,  
que sem eles, nada disto seria possível.

# Agradecimentos

A presente dissertação de mestrado representa o terminar de uma etapa de aprendizagem e demarca o início de uma vida profissional, pelo que não poderia esquecer-me de todos aqueles que ao longo deste percurso fizeram com que fosse uma realidade a conclusão deste ciclo.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu orientador Professor Eng.º Sérgio Santos e coorientador Professor Doutor Eng.º Carlos Capela pela orientação e apoio proporcionado ao longo dos últimos meses, bem com a sua disponibilidade e paciência no decorrer desta dissertação.

Deixo também um especial agradecimento á Eng.<sup>a</sup> Fernanda Carvalho e ao Eng.º Vicente Caneiro pela sua disponibilidade e ajuda nos trabalhos realizados no laboratório de Engenharia Mecânica da ESTG e laboratório do CDRSP.

Ao meu Pai, à minha irmã Jéssica Mendonça e ao meu namorado Vasco Mendes pelo apoio, motivação, nos bons e maus momentos desta caminhada em Engenharia.

Um especial agradecimento ao meu amigo e colega Eng.º Jorge Corker pela ajuda e disponibilidade no decorrer deste trabalho.

Finalizo com um agradecimento a todos os que estiveram diretamente ou indiretamente envolvidos no desenrolar desta dissertação, bem como ainda à Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Leiria e ao Centro para Desenvolvimento Rápido Sustentado do Produto do Instituto Politécnico de Leiria.

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco.*

# Resumo

Ao longo dos anos os compósitos têm vindo a vincular uma importância significativa no mundo dos materiais, proporcionando uma constante evolução na investigação de materiais, a necessidade de aplicabilidade de materiais cada vez mais eficientes, mais específicos e com elevadas propriedades, promove um forte investimento e elevado desenvolvimento na área dos materiais.

Os materiais poliméricos são de facto um excelente e versátil material base na produção de materiais compósitos. Associados a estes e com a descoberta da nanotecnologia, uma ciência altamente promissora, surge a fomentação na investigação e desenvolvimento de novos compósitos, neste caso reforçados com partículas à escala nanométrica, designadas por nanopartículas.

A presente dissertação estuda a caracterização mecânica de materiais compósitos compostos por uma matriz polimérica de resina epóxi (Biresin L74) reforçada com nanopartículas de diferentes frações mássicas de nanotubos de carbono (NTC) e de nanopartículas de carbonilo de ferro (NPCFe). Os compósitos processados admitem adição de reforço com frações mássicas de 1% e 3% de NTC e de NPCFe.

A caracterização destes materiais foi efetuada a partir de procedimentos experimentais capazes de determinar o comportamento mecânico e físico dos materiais em estudo, nomeadamente, ensaios de tração e ensaios de flexão, proporcionando assim uma análise quanto à sua resistência de tração e resistência de flexão. De forma a confirmar a veracidade dos resultados, aplicou-se diretamente no material extensómetros elétricos que permitiram uma segunda confirmação dos resultados obtidos, relativamente à sua extensão, bem como a respetiva característica isotrópica. Por fim foi analisada a influência de adição de reforço na resina epóxi e respetiva variação de fração mássica adicionada.

Os ensaios realizados mostram que a adição dos reforços de NTC e NPCFe na matriz polimérica, promove o aumento de resistência mecânica e o aumento do módulo de elasticidade. Por outro o aumento da fração mássica de NTC, diminui a resistência mecânica e o aumento da fração mássica de NPCFe, aumenta a resistência mecânica.

**Palavras-chave:** nanopartículas, nanotubos, NTC, carbonilo de ferro, resina epóxi e nanotecnologia.

# Abstract

Over the years composites have been attaching significant importance to the world of materials, providing a constant evolution in materials research and the need for applicability of increasingly efficient, specific and high property materials, promotes a strong investment and high development in the field of materials.

Polymeric materials are indeed an excellent and versatile base material in the production of composite materials. Associated with these and the discovery of nanotechnology, a highly promising science, comes the encouragement of nanometer-sized particle-reinforced composites called nanoparticles.

The present project studies the mechanical and physical characterization of composite materials with a polymer matrix of epoxy resin (Biresin L74) reinforced with nanoparticles with different mass fractions of carbon nanotubes (NTC) and iron carbonyl nanoparticles (NPCFe). The processed composites allow the addition of reinforcement with 1% and 3% mass fractions of NTC and NPCFe.

The characterization of these materials was made from experimental procedures able to determine the mechanical behavior of the materials under study, namely tensile and flexural tests, thus providing an analysis of their tensile strength and flexural strength. In order to confirm the veracity of the results, it was applied directly to the material electric strain gauges that allowed a second confirmation of the obtained results, regarding the extension of these materials, as well as the respective isotropic characteristic. Finally, the influence of reinforcement addition on the epoxy resin and its variation of added mass fraction was analyzed.

The tests show that the addition of reinforcements of NTC and NPCFe in the polymeric matrix promotes the increase of mechanical strength and the modulus of elasticity. On the other hand, the increase of the mass fraction of NTC, decreases the mechanical resistance and the increase of the mass fraction of NPCFe, increases the mechanical resistance.

**Keywords:** nanoparticles, nanocomposites, NTC, iron carbonyl, epoxy resin and nanotechnology.

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco.*

# Índice

<b>Originalidade e Direitos de Autor .....</b>	<b>iii</b>
<b>Agradecimentos .....</b>	<b>v</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>xii</b>
<b>Lista de tabelas.....</b>	<b>xv</b>
<b>Lista de siglas e acrónimos.....</b>	<b>xvi</b>
<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Enquadramento do trabalho .....</b>	<b>2</b>
<b>1.2. Objetivos.....</b>	<b>2</b>
<b>1.3. Estrutura do Trabalho .....</b>	<b>3</b>
<b>2. Revisão bibliográfica .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Materiais Compósitos.....</b>	<b>4</b>
2.1.1. Evolução dos compósitos .....	4
2.1.2. Indústria dos compósitos .....	4
2.1.3. Definição de compósito .....	6
<b>2.2. Constituintes de compósitos.....</b>	<b>8</b>
2.2.1. Matrizes .....	8
2.2.2. Reforço .....	11
<b>2.3. Classificação dos compósitos .....</b>	<b>12</b>
2.3.1. Compósitos reforçados com partículas.....	13
2.3.2. Compósitos reforçados com fibras .....	13
2.3.3. Compósitos estruturais .....	16
<b>2.4. Técnicas de processamento de compósitos .....</b>	<b>17</b>
2.4.1. Moldação por mistura e vazamento .....	17
<b>2.5. Aspetos gerais de reforço com nanomateriais.....</b>	<b>18</b>
2.5.1. A nanotecnologia e os nanomateriais .....	19
2.5.2. Indústria dos nanomateriais .....	20
2.5.3. Nanotubos de carbono (NTC).....	20
2.5.4. Nanopartículas de carbonilo de ferro (NPCFe) .....	29
<b>3. Materiais e procedimentos experimentais.....</b>	<b>33</b>

<b>3.1. Materiais utilizados no processo de fabrico dos materiais compósitos a testar.</b>	<b>33</b>
<b>3.2. Molde utilizado .....</b>	<b>35</b>
<b>3.3. Proporções da mistura das placas produzidas .....</b>	<b>35</b>
<b>3.4. Placas processadas.....</b>	<b>36</b>
<b>3.5. Preparação de provetes.....</b>	<b>37</b>
<b>3.6. Extensómetros.....</b>	<b>38</b>
3.6.1. Definição .....	38
3.6.2. Escolha dos extensómetros.....	40
3.6.3. Aplicação de extensómetros .....	42
3.6.4. Recolha de dados através do Software LABVIEW .....	43
<b>3.7. Procedimentos experimentais utilizados para os diferentes ensaios .....</b>	<b>46</b>
3.7.1. Ensaio de tração .....	46
3.7.2. Ensaio de flexão em três pontos .....	49
<b>4. Apresentação e discussão de resultados .....</b>	<b>52</b>
<b>4.1. Ensaio de tração.....</b>	<b>52</b>
<b>4.2. Ensaio de flexão em três pontos .....</b>	<b>59</b>
<b>4.3. Propriedades dos materiais determinadas .....</b>	<b>65</b>
<b>5. Conclusão e trabalho futuros .....</b>	<b>67</b>
<b>5.1. Conclusões.....</b>	<b>67</b>
<b>5.2. Trabalhos futuros.....</b>	<b>68</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>69</b>
<b>Anexos .....</b>	<b>76</b>

# Lista de Figuras

Figura 1 – Exemplos de aplicações de materiais compósitos na aeronáutica. [5] [6] [7] .....	5
Figura 2 – Exemplo de aplicação de materiais compósitos na indústria espacial. [9] .....	5
Figura 3 – Chevrolet Corvette de 1953 [10].....	6
Figura 4 - Relevância dos materiais ao longo dos anos (Ashby 1987). [12] .....	7
Figura 5 – Fases e interface que constituem um compósito. [13].....	8
Figura 6 – Estrutura molécula do monômero epóxi. [16].....	10
Figura 7 – Reação da resina de epóxi. [16].....	10
Figura 8 – Geometrias possíveis da fase reforço: a) fibra b) partícula e c) floco. [13].....	11
Figura 9 – Organograma classificativo dos tipos compostos. [22].....	12
Figura 10 – Tipos de orientação de fibras a) fibras contínuas unidirecionais b) fibras contínuas em forma de tecido e c) fibras descontínuas dispersas aleatoriamente. [13] .....	14
Figura 11 – Esquema representativo de compósitos reforçados com fibras descontínuas alinhadas (a) e (b) e compostos reforçados com fibras orientadas aleatoriamente (c) – (Adaptado). [21] .....	14
Figura 12 – Influência das orientações das fibras na resistência e fração de fibra. [25].....	15
Figura 13 – Exemplo de empilhamento sucessivo dos compósitos laminados com orientações diferentes. [21] .....	16
Figura 14 – Exemplo estrutural de compósito sanduíche. [21] .....	17
Figura 15 – Exemplo da moldação por mistura e vazamento a vácuo. [27] .....	18
Figura 16 – A Copa Lycurgus presente na sala 41 no Museu Britânico, apresentada à esquerda e a ilustração de uma das janelas que da Catedral de Notre Dame, apresentada à direita. [29].....	19
Figura 17 – Exemplos em escala nanométrica. [31].....	20
Figura 18 – Exemplo estrutural da molécula fulereno [34]. .....	21
Figura 19 – Diferentes formas alotrópicas do carbono: a) diamante b) grafite c) fulerenos $C_{60}$ d) fulerenos $C_{70}$ e) nanotubos de carbono. [36] .....	22
Figura 20 – Representação micrografia eletrônica de nanotubos de carbono, onde representa: a) Tubo com cinco folhas grafeno (diâmetro de 6,7 [nm]), b) Tubo constituído por duas folhas de grafeno (diâmetro 5,5 [nm]) e c) Tubo de sete folhas de grafeno (diâmetro 6,5 [nm], possuindo menor diâmetro oco cerca de 2,2 [nm]). [37] .....	22
Figura 21 – Sequência esquemática da formação dos nanotubos. a) Folha de grafeno; b) e c) Folha de grafeno a formar um cilindro; d) Nanotubo formado. [40].....	23
Figura 22 - Formas possíveis de enrolamento uma folha de grafeno. [43].....	24
Figura 23 – Referência estruturais de nanotubos a) armchair, b) zig-zag e c) quiral. [44].....	24

Figura 24 – Representação esquematizada estrutural de SWNT (a) e MWNT (b). [46].....	25
Figura 25 – Exemplo de resina epóxi reforçada com MWNTC, imagem capturada através de SEM. [55].....	27
Figura 26 - Variação de resistência à tração entre resina epóxi isolada, resina epóxido com 1% de reforço de MWNTC e resina epóxi com 3% de reforço de MWNTC (adaptado). [55] .....	28
Figura 27 - Variação de resistência à compressão entre resina epóxi isolada, resina epóxi com 1% de reforço de MWNTC e resina epóxi com 3% de reforço de MWNTC (adaptado). [55].....	28
Figura 28 – Imagem microscópica (SEM) das partículas de CFe - À direita numa escala ampliada representativa de 1 µm apresentada em forma de anéis de cebola – À esquerda numa escala reduzida de 10 µm as partículas de CFe. [59] .....	30
Figura 29 – Curvas de tensão-deformação relativa de compósitos poliméricos HDPE, com reforço de partículas de Fe – a) Base HDPE, b) HDPE com 5% de fração mássica de FE, c) HDPE com 10% de fração mássica Fe e d) HDPE com 15% de fração mássica Fe (adaptado de [60]). .....	31
Figura 30 – Curvas da resistência ao impacto/extensão vs fração mássica de reforço (adaptado). [60] .....	32
Figura 31 – Imagens microscópicas SEM tiradas na superfície da fratura dos compósitos, onde as setas indicam os espaços vazios causados pelas partículas - a) Base HDPE, b) HDPE com 5% de fração mássica de FE, c) HDPE com 10% de fração mássica de Fe e d) HDPE com 15% de fração mássica Fe. (adaptado). [60].....	32
Figura 32 – Representação estrutural de nanotubos de carbono de paredes multiplas (sigla representativa MWNT). [61].....	34
Figura 33 – Embalagens dos “ <i>Carbon Nanotube, multi-walled</i> ” e “ <i>Carbonyl Iron</i> ”. [27] .....	34
Figura 34 – Representação do molde de metal utilizado: a) molde em aço b) e c) medição do molde para obtenção das quantidades de mistura e d) geometria a três dimensões da placa a ser concebida pelo molde. [27] .....	35
Figura 35 – Apresentação das várias fases de processamento das placas produzidas. [27] .....	36
Figura 36 – Representação das placas produzidas de base em resina e respetivos reforços. ....	37
Figura 37 – Desenho dimensional dos provetes resultantes. ....	38
Figura 38 – Esquema representativo de um extensómetro. (adaptada de [63]).....	39
Figura 39 – Esquema representativo do circuito elétrico da ponte de Wheatstone da Quarter Brindge I. [64].....	41
Figura 40 - Propriedades dos extensómetros utilizados com a referência BFLA-5-3.....	41
Figura 41 – Aplicação dos extensómetros nos provetes.....	43
Figura 42 – Apresentação do painel frontal desenvolvido para a realização deste trabalho. ....	44
Figura 43 – Apresentação do diagrama de blocos desenvolvido para a realização deste trabalho.....	44
Figura 44 – Representação do chassi cDAQ-9172 (à esquerda) e do módulo NI-9237 (à direita). [65].....	45
Figura 45 – Representação do componente NI-9944. [64].....	45
Figura 46 – Guia de conexão do NI- 9944 apresentado pelo software MAX. [64].....	46
Figura 47 – Esquema de conexão no componente NI-9944 com o extensómetro. [64] .....	46

Figura 48 – Equipamento universal utilizado nos ensaios de tração. ....	47
Figura 49 – Esquema representativo do ensaio de tração. [66] .....	48
Figura 50 – Equipamento universal utilizado nos ensaios de flexão em três pontos. ....	49
Figura 51 – Representação esquemática do ensaio à flexão em 3 pontos. [67] .....	50
Figura 52 - Curvas de tensão de tração/extensão da L74, L74 + 1% NTC e L74 + 3% NTC. ....	54
Figura 53 – Curvas de tensão de tração/extensão da L74, 1% NPCFe e 3% NPCFe. ....	55
Figura 54 – Curvas tensão de tração/extensão relativa da L74, 1% NTC, 3% NTC, 1% NPCFe e 3% NPCFe. ....	56
Figura 55 – Representação de gráfica da influência da quantidade de reforço inserido, na extensão das amostras, relativamente ao ensaio de tração. ....	57
Figura 56 – Representação de gráfica da influência da quantidade de reforço inserido, no alongamento das amostras, relativamente ao ensaio de tração. ....	58
Figura 57 – Representação gráfica da influência da adição e variação da fração mássica inserida de NTC e NPCFe e respetivo módulo de elasticidade de tração nos ensaios de tração realizados. ....	59
Figura 58 – Curvas de tensão de flexão/extensão da L74, L74 + 1% NTC e L74 + 3% NTC. ....	61
Figura 59 – Curvas de tensão de flexão/extensão da L74, L74 + 1% NPCFe e L74 + 3% NPCFe. ....	62
Figura 60 – Curvas de tensão de flexão/extensão da L74, L74 + 1% NTC, L74 + 3% NTC, L74 + 1% NPCFe e L74 + 3% NPCFe. ....	63
Figura 61 – Representação de gráfica da influência da quantidade de reforço inserido, na extensão das amostras, relativamente ao ensaio de flexão. ....	63
Figura 62 - Representação de gráfica da influência da quantidade de reforço inserido, no alongamento das amostras, relativamente ao ensaio de flexão. ....	64
Figura 63 – Representação de gráfica da influência do módulo de elásticidade de flexão, consoante a quantidade de reforço inserida. ....	65

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Características técnicas da resina Biresin® L74. ....	33
Tabela 2 – Características técnicas das nanopartículas de “ <i>Carbonyl-Iron</i> ” - C3518.....	34
Tabela 3 – Características técnicas dos nanotubos “ <i>Carbon Nanotube, multi-walled</i> ”- 724769-35G. ....	34
Tabela 4 – Proporções de misturas utilizadas na produção das placas. ....	35
Tabela 5 – Frações mássicas das várias placas processadas.....	36
Tabela 6 – Dimensões dos provetes produzidos. ....	38
Tabela 7 – Planeamento de ensaios de tração, com objetivo de atingir a rotura dos materiais. ....	52
Tabela 8 – Resultados obtidos no ensaios de tração que promoveram a rotura dos provetes. ....	53
Tabela 9 – Resultados obtidos das extensões e coeficientes de poisson. ....	57
Tabela 10 – Planeamento de ensaios de flexão, com objetivo de atingir a rotura dos materiais. ....	59
Tabela 11 – Resultados obtidos no ensaios de flexão que promoveram a rotura dos provetes. ....	60
Tabela 12 – Resultados obtidos das propriedades mecânicas e físicas da L74, L74 + 1% NTC, L74 + 3% NTC, L74 + 1% NPCFe e L74 + 3% NPCFe. ....	66

## Lista de siglas e acrónimos

ABS	Acrilonitrilo-butadieno-estireno
CTBN	Carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile
FRP	Compósitos reforçados com fibras
ESTG	Escola Superior de Tecnologia e Gestão
F	Força aplicada
y	Linha neutra
E	Modulo de elasticidade
$E_{flex}$	Módulo de elasticidade à flexão
$E_{tração}$	Módulo de elasticidade à tração
I	Momento de inércia
$M_f$	Momento fletor
NPCFe	Nanopartículas de carbonilo de ferro
NTC	Nanotubos de carbono
HDT	Temperatura de deflexão ao calor (heat deflection temperature)
$\sigma$	Tensão
$\sigma_{flex}$	Tensão à flexão
$\sigma_{tração}$	Tensão à tração

# 1. Introdução

Ao longo das últimas décadas, os materiais compósitos têm vindo apresentar uma importância significativa no mundo dos materiais de engenharia, consequentemente apresentam uma elevada investigação e desenvolvimento de novos materiais com características de excelência e específicas para determinadas aplicações, nomeadamente, indústria aeroespacial, automóvel, construção civil, medicina entre outras. Os materiais compósitos apresentam-se representados por um leque diverso de materiais, desde que não sejam solúveis e que o objetivo da respetiva união ultrapasse as limitações encontradas nos materiais convencionais. Assim sendo, os materiais compósitos apresentam inúmeras vantagens em relação aos materiais convencionais, nomeadamente, melhoria na sua rigidez, resistência à corrosão, condutividade térmica e estabilidade estrutural, entre outras.

A utilização de materiais poliméricos na produção de materiais compósitos, de facto não é novidade, pelo que devido às suas características e variabilidade de materiais poliméricos existentes no mercado atual é evidente a sua elevada vantagem de utilização neste ramo. No entanto, os polímeros quando utilizados isoladamente podem apresentar algumas características desvantajosas em certas aplicações, como tal surge a possibilidade de junção/adição de outros materiais numa matriz polimérica que permitirá melhorar algumas desvantagens iniciais. Assim sendo e com a descoberta da nanociência, considerada altamente promissora, surge a possibilidade da conceção de compósitos reforçados com a adição de partículas à escala nanométrica, designadas por nanopartículas.

A presente dissertação teve como tema de base o estudo de compósitos poliméricos reforçados com nanopartículas, de forma mais detalhada, este estudo tem como finalidade a caracterização mecânica e física de materiais compósitos compostos pela matriz polimérica (resina epóxi Biresin L74) reforçada com diferentes frações mássicas de nanotubos de carbono (NTC) e de nanopartículas de carbonilo de ferro (NPCFe). Neste trabalho é dado maior ênfase à comparação entre a resina L74 isolada e a resina L74 reforçada com determinadas frações mássicas de NTC e de NPCFe.

A caracterização destes materiais foi efetuada a partir de procedimentos experimentais capazes de determinar o comportamento mecânico das amostras produzidas. Os materiais produzidos nesta dissertação foram a resina epóxi isolada (L74) e a resina epóxi reforçada com 1 e 3 % de NTC e 1 e 3% de NPCFe.

Foram realizados os ensaios de tração e de flexão, com o objetivo de determinar as características mecânicas principais do material, bem como a respetiva confirmação dos traços predefinidos por autores de outros trabalhos que descrevem e caracterizam a influência da variação na adição reforços dos materiais em questão.

Paralelamente aos ensaios referidos anteriormente e de forma a confirmar a respetiva veracidade dos resultados, utilizou-se extensómetros elétricos aplicados diretamente no material, que permitiram uma segunda confirmação dos resultados obtidos.

## **1.1. Enquadramento do trabalho**

A elevada diversidade de propriedades nos compósitos, o forte investimento na área da ciência dos materiais e curiosidade na orientação de novas soluções estruturais, promove uma evolução constante dos materiais compósitos. Atualmente, torna-se necessário, a descoberta incessante de novos materiais, com capacidades cada vez mais eficientes, capazes de contornar as lacunas existentes em diversas aplicações na área da engenharia, que não seriam ultrapassadas com os materiais convencionais.

As nanopartículas são materiais que pertencem a uma nova geração, resultante dos desenvolvimentos extraordinários no domínio da nanotecnologia. Embora recentes os NTC são nanomateriais que contêm uma base relativamente sólida, sendo já utilizados em aplicações de alta tecnologia.

A atualidade deste tema e o forte potencial das nanopartículas nos compósitos para a engenharia, serviu como ponto de partida para o desenvolvimento e investigação deste trabalho.

É de relevância mencionar que a escassez de trabalhos que envolvam a análise e caracterização de comportamento mecânico e físico para matrizes poliméricas com reforço de NPCFe, levou ao desenvolvimento deste trabalho. Concedendo ainda a comparação entre NPCFe com os NTC, sendo que estes últimos apresentam já estudos relevantes na caracterização deste tipo de propriedades.

Relativamente à produção dos materiais em estudo, os compósitos foram conseguidos pelo processo de moldação por mistura e vazamento, este processo foi selecionado tendo em conta o tipo de matéria prima e existência de moldes para o efeito.

Com finalidade de caracterização dos materiais em estudo, realizou-se os ensaios de tração e ensaios de flexão, numa máquina universal e paralelamente utilizou-se extensómetros elétricos para verificação. Tendo em conta o tipo de material envolvente, os ensaios seguiram as normas ASTM D970 e ASTM D3039. [1] [2]

Assim sendo, o presente trabalho faz parte de um seguimento de estudos focados na análise de comportamento de nanomateriais inseridos em matriz polimérica.

## **1.2. Objetivos**

A presente dissertação tem por objetivo o estudo e caracterização de material compósito de matriz epóxi (L74) reforçado com nanotubos de carbono (NTC) de parede múltipla (MWNT) e com nanopartículas carbonilo de ferro (NPCFe).

A criação dos materiais compósitos foi processada em conformidade com o processo de vazamento manual em molde e respetiva cura a vácuo.

Com este estudo pretende-se conhecer os comportamentos dos compósitos, de forma a comprovar e justificar a sua aplicação no âmbito de materiais de engenharia com capacidade de exercer uma posição relevante no mundo científico e nas mais diversas indústrias.

Os fundamentos determinantes a seguir nesta dissertação são:

- Determinação de propriedades mecânicas e físicas dos compósitos em estudo, em concordância com as diferentes frações mássica de NTC e NPCFe.
- Validação das propriedades mecânicas e físicas encontradas a partir de ensaios mecânicos com utilização extensómetros.

### **1.3. Estrutura do Trabalho**

A presente dissertação está dividida em cinco capítulos, apresentados sequencialmente e devidamente distintos. Inicialmente é apresentado as considerações iniciais da dissertação, passando pelo estado de arte, seguindo-se para a descrição dos materiais e procedimentos utilizados, por fim apresentação dos resultados recolhidos e respetivas conclusões, como finalização, surge os trabalhos futuros, referências bibliográficas e os anexos utilizados no decorrer deste trabalho.

O primeiro capítulo apresenta as considerações inicial devidamente justificadas, segundo a motivação e os objetivos proposto na realização do presente trabalho.

O segundo capítulo é referente ao estado de arte alusivo ao tema em questão, capítulo esse que proporciona a seleção da informação científica e respetivo conhecimento sobre o conteúdo do trabalho.

O terceiro capítulo descreve com pormenor os materiais, procedimentos experimentais utilizados, em toda a sua sequência, desde o processamento dos materiais aos processos experimentais.

O quarto capítulo apresenta os ensaios realizados, resultados obtidos e respetiva discussão.

O quinto e último capítulo referencia as conclusões tiradas na elaboração deste estudo e apresenta algumas possibilidades de trabalhos futuros.

Por fim este trabalho é complementado com as referências bibliográficas e com os anexos que serviram de recurso no desenrolar desta dissertação.

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1. Materiais Compósitos

Atualmente, existe uma panóplia de materiais disponíveis para a utilização em engenharia, materiais esses que se apresentam cada vez mais com características e em aplicações específicas, sendo fulcral uma seleção adequada em função da respectiva aplicação. A meados do século XX, surge os primeiros materiais compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras resistentes e rígidas, intitulados pela sua elevada promessa no ramo dos materiais de engenharia. [3]

#### 2.1.1. Evolução dos compósitos

Desde os primórdios, de forma natural são utilizados materiais compósitos naturais que facilitaram o dia a dia, de geração em geração, até ao presente.

Os Israelitas utilizavam nas suas construções tijolos feitos de barro com reforço de palha, já os Egípcios (1500 a.C.) utilizavam paredes de barro reforçadas com rebentos de bambu e madeira laminada. Estes materiais em conjunto apresentavam boas propriedades, que jamais eram conseguidas de forma individual.

No século XX, mais propriamente na década de 1930, surgiu os primeiros compósitos modernos, constituídos por resina reforçada com fibras de vidro. O desenvolvimento dos compósitos foram ao longo dos tempos, sendo inicialmente desenvolvidos para indústria naval e indústria aeronáutica. [3]

#### 2.1.2. Indústria dos compósitos

Os materiais compósitos estão estabelecidos numa cota de mercado relativamente recente, por este motivo estes materiais apresentam um elevado crescimento industrial, nomeadamente, na indústria automóvel, na indústria aeronáutica, na indústria naval e na indústria espacial. Esta previsto ainda que exista uma forte impulsão na utilização destes durante os próximos anos, na indústria das energias renováveis.

A Figura 1 apresenta exemplos de utilização na indústria aeronáutica. O item A) representa o helicóptero Bell 430, este utiliza materiais compósitos nas pás e no garfo de sustentação, o item B) ilustra o avião C-17 Globemaster III em que partes importantes da estrutura são compostas por materiais compósitos e por último o pequeno avião A500, cujo apresenta um design especial, sendo apenas possível com recurso a este tipo de materiais. [4]



Figura 1 – Exemplos de aplicações de materiais compósitos na aeronáutica. [5] [6] [7]

Com o objetivo de reduzir o impacto do consumo de combustível na indústria espacial, nomeadamente, quando ocorre a introdução de um equipamento na órbita terrestre, a escolha de materiais compósitos é fundamental, pois permite a redução de peso e consequentemente redução do combustível utilizado no processo. Outro aspeto a ter em conta são os componentes com exposição direta aos raios solares (p.e. algumas antenas incorporadas em veículos espaciais), isto por se tratar de componentes onde é indispensável a sua estabilidade estrutural para garantir a emissão de um sinal sem possíveis anomalias. As estruturas produzidas com a combinação resina epóxi/carbono são especialmente úteis em aplicações responsáveis por variações térmicas, visto que poderão apresentar coeficientes de expansão térmicos nulos. [4]

A Figura 2 ilustra o vaivém espacial *Atlantis* (OV-104), constituído pela NASA e lançado pela primeira vez em 1985. Este apresentava menos três toneladas de peso, quando comparado com o anterior vaivém *Columbia*, isto, devido à utilização de materiais compósitos. [8]



Figura 2 – Exemplo de aplicação de materiais compósitos na indústria espacial. [9]

Na indústria automóvel, os compósitos de matriz de poliéster e reforço de fibra de vidro são os que apresentam maior destaque. Em 1953 foi conhecido o Chevrolet Corvette C1 ilustrado na Figura 3, apresentado como o maior caso de sucesso de aplicabilidade de fibra de vidro na estrutura de um veículo automóvel.



Figura 3 – Chevrolet Corvette de 1953 [10].

Entre os anos 70 e 80, as expectativas quanto à capacidade estrutural dos materiais compósitos eram enormes, no entanto, devido às dificuldades encontradas nas técnicas de processamento, o desenvolvimento destes materiais, cresceu de forma lenta, contrariamente ao expetável.

O progresso substancial no crescimento de novas técnicas, ocorrem apenas nos anos 90, surgindo técnicas que acompanhavam as necessidades quantitativas necessárias na produção de automóveis. O exemplo deste progresso é apresentado pela Ford, que exemplificou a moldação de peças de grandes dimensão, com capacidade de reduzir cerca de 60% da utilização de chapa.

Os preços de custo dos compósitos e a sua impossibilidade de produção em maiores séries são os principais contratempos existentes neste tipo de material. Por sua vez, os custos dos materiais também são considerados um fator de limitação, a título de exemplo, temos as fibras de carbono que apresentam um custo quatro vezes superior ao custo do aço, sendo este o principal motivo de desinteresse por parte dos mercados de materiais, reduzindo assim as oportunidades de negócio para os fabricantes de compósitos. [11]

### 2.1.3. Definição de compósito

Nos últimos cinquenta anos, o desenvolvimento de materiais compósitos, proporcionou o aparecimento de novos produtos estruturais.

**A Erro! A origem da referência não foi encontrada.** ilustra o trabalho realizado por Ashby em 1987 e posteriormente citado por Taly em 1998, onde figura os materiais base, nomeadamente, os metais, os plásticos, os cerâmicos e os compósitos. Na II Guerra Mundial, os metais apresentavam-se como materiais fundamentais, no entanto, com a evolução da ciência dos materiais e enquadramento das necessidades existenciais da época, conduziu-se ao

desenvolvimento de materiais cada vez mais eficientes e personalizados para determinadas aplicações.

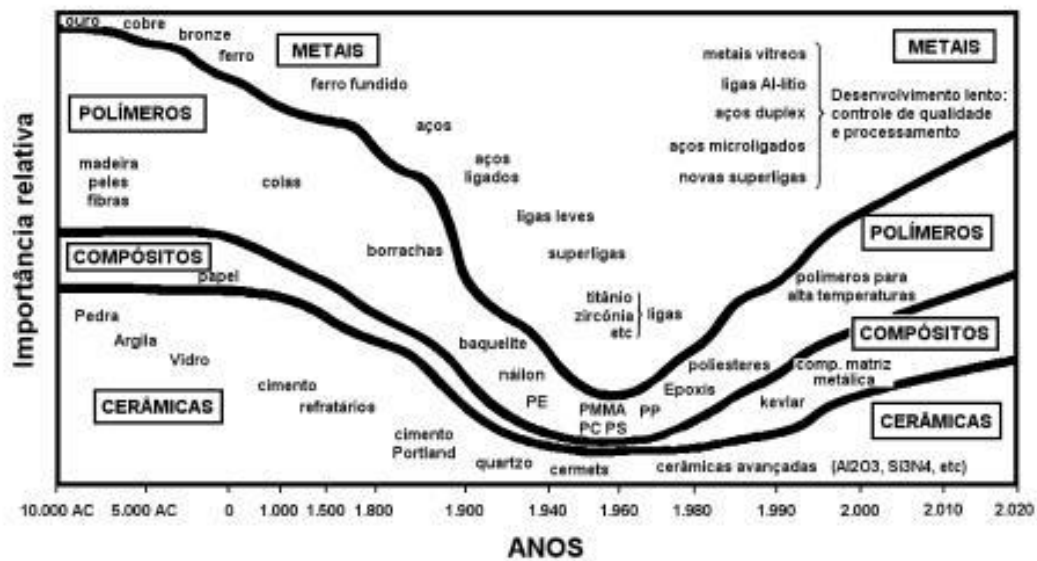


Figura 4 - Relevância dos materiais ao longo dos anos (Ashby 1987). [12]

O aparecimento de materiais compósitos permitiu alcançar propriedades que jamais seriam possíveis de atingir, com recurso apenas a materiais isolados. [12]

Os compósitos são constituídos pela mistura de pelo menos dois materiais com composições, distintas e estruturais. Caracterizados pela diferença e pela melhoria significativa das propriedades químicas e físicas dos materiais em conjunto, comparativamente à sua utilização isolada.

Os materiais que constituem os compósitos combinam entre si, intitulados pela fase de matriz e pela fase de reforço. A fase de matriz tem como principal objetivo a interligação com a fase de reforço.

A Figura 5 representa um esquema ilustrativo dos constituintes principais de um material compósito.

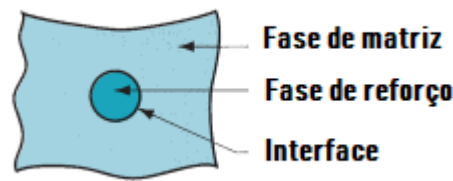


Figura 5 – Fases e interface que constituem um compósito. [13]

## 2.2. Constituintes de compósitos

### 2.2.1. Matrizes

As matrizes dos materiais compósitos, permitem manter o material de reforço nas posições desejadas, garantindo assim a transmissão da carga através da repartição da mesma por toda a peça, bem como a proteção do material de reforço a agressões físicas e química extremas, nomeadamente, a absorção de água, a abrasão, os ataques químicos, o impacto, etc. [12]

Nos compósitos, as matrizes podem ser classificadas como matrizes poliméricas, matrizes metálicas e matrizes cerâmicas, descritas de seguida.

#### Matrizes poliméricas

Nas diversas conjugações possíveis para a constituição de um material compósito, a utilização de matrizes poliméricas é de facto uma solução de elevada aplicabilidade, devido às suas propriedades e facilidades de utilização.

As matrizes poliméricas podem ser divididas em duas grandes famílias, as matrizes termoplásticas e as matrizes termoendurecíveis. A grande diferença entre ambas, encontra-se no facto da primeira conceber a possibilidade de ser novamente aquecida e assim conseguir uma nova forma geométrica, enquanto isso a segunda, após obter a forma geométrica não se pode voltar a sofrer alteração geometria. [14] As funcionalidades de ambas são idênticas, isto é, impossibilitar o movimento, conglomerar e isolar o material de reforço, permitindo uma geometria estável, de forma a facilitar a distribuição homogênea das solicitações provocadas no material. [12]

#### Matrizes termoplásticas

As matrizes termoplásticas são constituídas por materiais designados por plásticos técnicos, formadas a partir de macromoléculas individuais lineares sem reticulação entre si, isto devido influência das suas ligações secundárias, denominadas por forças de *van der Waals* ou por ligações de hidrogénio.

Com a indução de calor, os polímeros termoplásticos quebram as suas ligações provisoriamente, promovendo assim a mobilidade entre moléculas, permitindo a sua alteração estrutural.

Posteriormente com o arrefecimento, as moléculas restabelecem as suas ligações químicas referidas anteriormente, de acordo com as suas posições alcançadas.

É de salientar que os termoplásticos em comparação com os termoendurecíveis apresentam maior resistência ao impacto, maior tenacidade e menor higroscopicidade, no entanto quando utilizados em compósitos apresentam limitações na impregnação de reforços.

No caso de aplicações não estruturais e semiestruturais, poder-se-á encontrar as seguintes matrizes: matrizes de polipropileno (PP), matrizes de poliamida (PA) e matrizes de policarbonato (PC). Os compósitos avançados de alta resistência utilizam, as matrizes de poli-éter-éter-cetona (PEEK), matrizes de poliimidas termoplásticas e matrizes polisulfureto de fenileno (PPS). [4]

### **Matrizes termoendurecíveis**

As matrizes termoendurecíveis são polímeros que contém uma estrutura tridimensional molecular rígida, por esse motivo, após processamento não tem capacidade de voltar a ser a ser reestruturados, assim sendo, são materiais não recicláveis. O processamento destes são frequentemente sob forma de mistura de dois ou três componentes, nomeadamente, uma resina, um acelerador e um catalisador. Em proporções adequadas quando misturados, dá-se a polimerização e respetiva cura (constituição estrutural) à temperatura ambiente ou com recurso à adição de calor e de pressão, dependendo do tipo de resina.

Relativamente às suas propriedades mecânicas, estas tendem a melhorar com tratamentos pós-cura a altas temperaturas. Em comparação com as matrizes termoplásticas, as matrizes termoendurecíveis resultam matrizes mais duras, mais resistentes, mas mais frágeis. [15] A principal vantagem neste tipo de material é na capacidade e facilidade em que estas podem ser impregnadas no reforço, antes da cura, devido à sua baixa viscosidade.

Geralmente são utilizadas em aplicações não-estruturais e semiestruturais, como exemplo, as matrizes de poliésteres insaturados, as resinas de vinilester e as resinas fenólicas. Nos compósitos avançados e de alta resistência, utiliza-se as matrizes de bismaleimidas, as poliimidas e as resinas epóxi, sendo esta última a utilizada neste caso de estudo. [4]

## Resina de epóxi

As resinas de epóxi são resinas sintéticas utilizadas industrialmente como adesivos, componentes de moldação e matrizes para compósitos.

Estas resinas são polímeros termorígidos, com um ou dois grupos que se apresentam com um anel de três membros, como ilustrado na Figura 6, onde o R representa uma cadeia alifática, aromática ou cicloalifática.

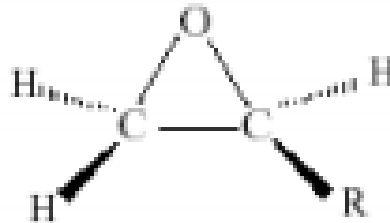


Figura 6 – Estrutura molécula do monómero epóxi. [16]

Segundo Stevens a capacidade do anel epóxi formar ligações cruzadas com uma vasta variedade de substratos, permite formar assim uma rede tridimensional, resultando num material insolúvel e infusível. Apenas é possível promover a reação desta resina com a incorporação de agentes de cura ou catalisadores. [17]

A resina de epóxi mais comum é aquela em que a sua polimerização consiste na reação entre um bisfenol A e um composto que contenha resina epóxi, na presença de base, normalmente o comonómero epocloridrina.

A Figura 7 apresenta o produto da reação da resina epóxi.

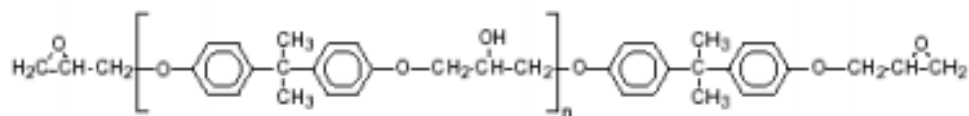


Figura 7 – Reação da resina de epóxi. [16]

Os agentes de cura também denominados por endurecedores, podem ser aminas alifáticas, aminas aromáticas ou anidridos, que ao serem adicionados em determinadas quantidades, reagem com a resina epóxi, promovendo assim a respetiva rede estrutural. Já os catalisadores são adicionados em quantidades pequenas, de forma a diminuir a energia de ativação da reação de cura e aumentar a velocidade de reação.

A densidade de ligação cruzadas apresenta influência direta na resistência química, sendo que quanto maior a densidade, maior será a sua resistência. A temperatura de transição vítrea e a resistência mecânica também aumentam com o aumento da densidade das ligações cruzadas.

As moléculas resina epóxi no seu estado puro e à temperatura ambiente, normalmente não sofre reações, podendo ficar armazenadas durante anos num recipiente seco sem qualquer reação entre elas. É fundamental existir uma relação de mistura, pois é esta que permite a obtenção ótimos resultados, com diferentes níveis de viscosidade, reatividade e flexibilidade. [18]

As resinas de epóxi apresentam diversas vantagens, tais como:

- Excelente adesão a uma grande diversidade de cargas, devido à sua natureza polar;
- Baixa contração na cura, provendo a precisão dimensional no fabrico de estruturas e evitando tensões residuais.
- Ausência de produtos voláteis, consequência da reação de cura, o que evita a formação de bolhas indesejáveis;
- Excelente resistência química, nomeadamente em ambientes agressivos, tanto aquosos como não aquosos, devido à sua estrutura reticulada.

Embora as resinas epóxi apresentem um elevado módulo de elasticidade, também apresentam algumas desvantagens, nomeadamente, uma aderência indesejável nas paredes do molde quando processadas em moldes, bem como, já referido, o facto de serem um material não reciclável. [19] Apesar das características negativas, as resinas epóxi são compatíveis com todos os tipos de fibras e partículas disponíveis no mercado, sendo a mais comum a utilização da mesma em compósitos com altos níveis de exigência, nomeadamente indústria aeronáutica e indústria automóvel. [20]

### 2.2.2. Reforço

De acordo com o que já foi mencionado na secção 2.1.3, o desempenho da fase de reforço é de facto o principal responsável por suportar esforços aplicados ao material compósito. A fase de reforço pode ser constituída por fibras, por partículas ou por flocos, sendo estes apresentados como exemplo na Figura 8.



Figura 8 – Geometrias possíveis da fase reforço: a) fibra b) partícula e c) floco. [13]

Estes tipos de reforços são identificados nas seguintes secções, nomeadamente, durante a apresentação dos compósitos reforçados com fibras e compósitos reforçados com partículas.

## 2.3. Classificação dos compósitos

Atualmente os compósitos podem ser divididos em três categorias quanto ao reforço:

- Compósitos reforçados com partículas – aqueles em que o reforço representa uma dimensão geométrica reduzida, denominadas por partículas de um determinado material, envolvidas entre si por outro material titulado por matriz (como exemplo de compósito de partículas tem-se o betão, asfalto e *cermet*).
- Compósitos reforçados com fibras – onde o reforço é constituído por materiais fibrosos (exemplo de fibras: fibras de carbono, fibras de vidro entre outras), com comprimentos variados e ligados em seu redor por outro material, denominado por matriz.
- Compósitos estruturais – construídos por material homogéneo ou por outros materiais compósitos, sendo que as propriedades não dependem apenas pelos seus constituintes individuais, mas também pelo fator geométrico dos elementos estruturais que o constituem (como exemplo de compósitos estruturais tem-se os contraplacados, os laminados e os sandwich). [21]

O organograma representado na Figura 9, esquematiza os principais tipos de compósitos.

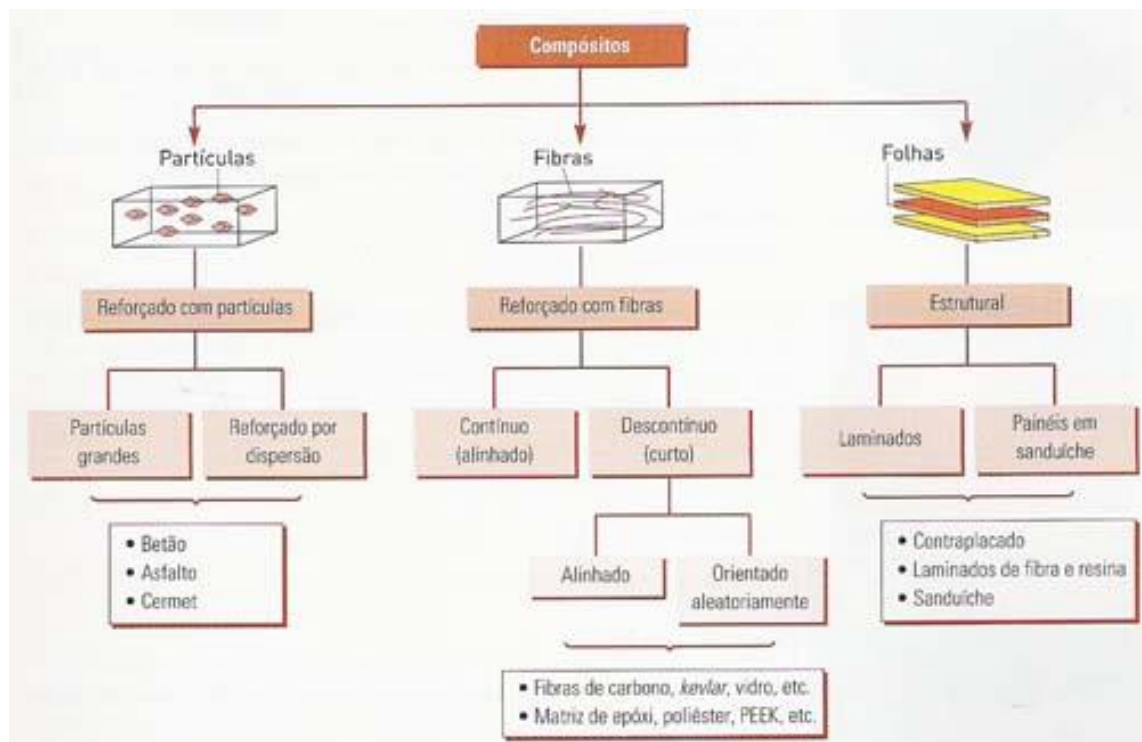


Figura 9 – Organograma classificativo dos tipos de compósitos. [22]

### **2.3.1. Compósitos reforçados com partículas**

De acordo com o organograma presente na Figura 9, os compósitos reforçados por partículas podem ser apresentados em duas subclasses: os compósitos reforçados por partículas grandes e os compósitos reforçados por dispersão. [21]

Os compósitos reforçados com partículas grandes apresentam dimensões que variam entre 0,1 a 50 [ $\mu m$ ]. Na aplicação de cargas, os comportamentos das partículas tendem a restringir o movimento da matriz entre a vizinhança de cada partícula, por esse facto a melhoria do comportamento mecânico depende da interligação entre a interface da matriz e da partícula, de modo a que a matriz transfira a tensão provocada pela carga para as partículas, que suportam uma determinada fração de carga aplicada. [23]

As propriedades resultantes destes materiais compósitos dependem de diversos fatores, sendo o mais significativo a influência da fração volumétrica das partículas adicionadas. A distribuição e o tamanho das partículas são fatores que influenciam significativamente a resistência do compósito, sendo que geralmente, a resistência do material aumenta com a diminuição do tamanho da partícula e de acordo com a sua geometria. De forma a garantir as boas propriedades do material compósito e uma vez que as partículas têm tendência em agregar-se, estas devem estar bem dispersas e bem distribuídas pela matriz, permitindo assim uma boa interligação entre as partículas e a matriz, evitando concentração de tensões e conseqüentemente a redução das propriedades mecânicas. [21]

Os compósitos reforçados por dispersão são constituídos por pequenas partículas que apresentam dimensões compreendidas entre 0,01 e 0,1 [ $\mu m$ ]. As interligações entre a matriz e partícula ocorrem a nível atômico ou molecular e permitem restringir a deformação plástica e respetivo aumento de resistência de tração.

Segundo Callister e Rethwisch uma parte das forças aplicadas nos compósitos reforçados por dispersão são transmitidas ao reforço pela matriz, pelo que a melhoria do comportamento mecânico depende das ligações na interface matriz-partícula. Pelo facto de o reforço suportar a maior parte da sollicitação, permite que as partículas dispersas dificultem ou impeçam o movimento da matriz na proximidade das partículas. [21]

### **2.3.2. Compósitos reforçados com fibras**

Os materiais compósitos reforçados com fibras (FRP) baseiam-se no princípio de heterogeneidade.

A fase matriz é responsável pela aglutinação da fase de reforço e pela transferência de tensões entre fibras, por norma apresenta-se como um material relativamente dúctil. [12]

As fibras pertencem à fase de reforço e geralmente apresentam-se com uma secção transversal circular, podendo ainda conter outro tipo de geometria, nomeadamente, geometria tubular, retangular ou hexagonal. O diâmetro dos filamentos das fibras poderá variar entre menos de 0,0025 [mm] a 0,13 [mm], dependendo do material.

De modo geral, os materiais compósitos podem ser divididos em dois grupos, os compósitos de fibras descontinuas, com comprimentos de fibras inferiores a 6,4 [mm] e os compósitos de fibras contínuas, que se destacam por apresentar melhores propriedades mecânicas (Figura 10). [24]

A Figura 10 representa três tipos de casos de fibras contínuas e fibras descontinuas, sendo elas fibras contínuas unidirecionais, fibras contínuas em forma de tecido e por fim fibras descontinuas dispersas aleatoriamente.

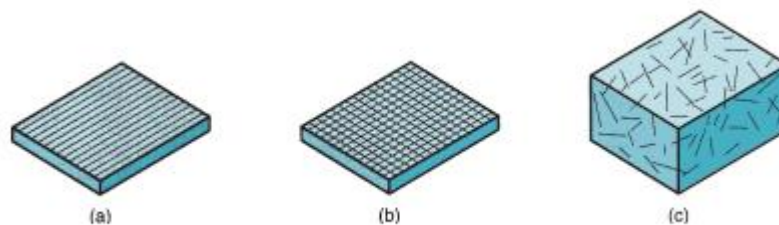


Figura 10 – Tipos de orientação de fibras a) fibras contínuas unidirecionais b) fibras contínuas em forma de tecido e c) fibras descontinuas dispersas aleatoriamente. [13]

Ainda segundo o organograma apresentado na Figura 9, os compósitos de fibras descontinuas podem apresentar-se alinhadas ou orientadas aleatoriamente, sendo estes ilustrados na seguinte figura.

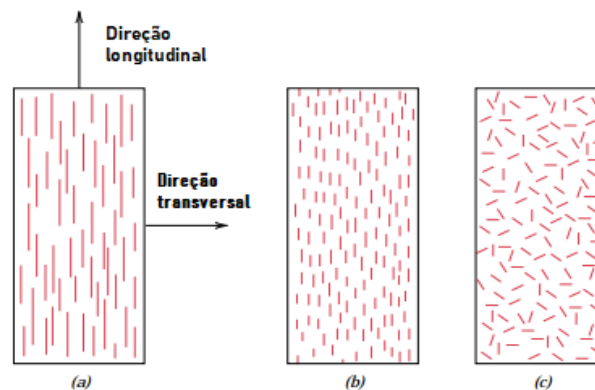


Figura 11 – Esquema representativo de compósitos reforçados com fibras descontinuas alinhadas (a) e (b) e compósitos reforçados com fibras orientadas aleatoriamente (c) – (Adaptado). [21]

Em teoria, as fibras contínuas são longas, o que proporcionam uma ligação contínua entre o material, pelo que quando aplicada uma força, esta é distribuída por todo o material, sendo a orientação da fibra um fator fundamental nas propriedades dos compósitos. Na prática, a afirmação anterior encontra limitações, devido às variações possíveis nas fibras durante o seu processamento.

Os compósitos reforçados com fibras alinhadas (em apenas um único sentido) são dependentes da sua direção e comprimentos das fibras, pelo que se verifica que a anisotropia é proporcional com o comprimento das fibras e quantidades de fibras. Quando as direções das solicitações aplicadas estão alinhadas, de acordo com a direção das fibras, estas resultam na generalidade, a melhoria das propriedades de resistência e melhoria dos módulos de elasticidade. No entanto, quando a aplicação é efetuada com cargas orientadas transversalmente em relação à direção das fibras, estas apresentam as piores propriedades. Por este facto, determina-se que os valores máximos de resistência e módulo de elasticidade são obtidos quando os compósitos são sujeitos a estados de tensões uniaxiais. Nos casos de tensões bidimensionais é aconselhado a utilização de compósitos laminados constituídos por camadas alinhadas e empilhadas em diferentes direções.

Por norma, as fibras utilizadas neste tipo de compósitos são as fibras metálicas, as fibras cerâmicas, as fibras de poliméricas, as fibras de carbono ou as fibras de boro. Em relação à matriz, o material mais usado é a matriz de base polimérica, sendo que cada vez mais existe uma utilização acrescida na utilização de matrizes cerâmicas e matrizes metálicas.

Em comparação com os materiais tradicionais, as propriedades dos FRP são significativamente melhoradas, nomeadamente, em relação às propriedades mecânicas, físicas e químicas. [25]

Analisando a Figura 12 é possível observar a evolução da influência da resistência com fração mássica das fibras adicionadas entre os vários tipos de orientações de fibras.

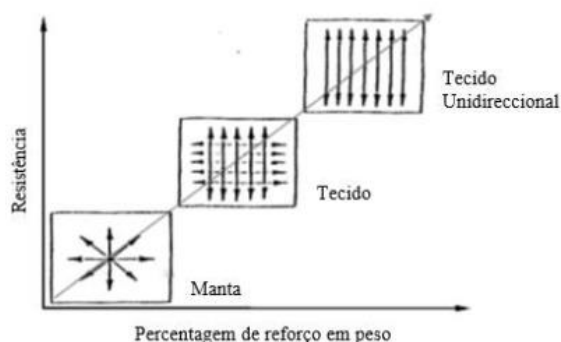


Figura 12 – Influência das orientações das fibras na resistência e fração de fibra. [25]

Os compósitos reforçados com fibras descontínuas de orientação aleatória são normalmente utilizados em aplicações cuja os esforços apresentam-se com direções multidirecionais, isto porque acarretam as propriedades de materiais quási-isotrópicos. [26]

### 2.3.3. Compósitos estruturais

Os compósitos estruturais são compostos por materiais homogêneos e por materiais compósitos, as propriedades não dependem apenas das propriedades dos materiais que o constituem, isto, porque existe uma forte influência no posicionamento dos variados elementos. Estes encontram-se divididos em duas categorias, os compósitos laminares e os compósitos sanduíche. [21]

#### Compósitos laminados

Os compósitos laminados são constituídos por várias camadas empilhadas (lâminas) e orientadas em direções pré-definidas, sendo estes esquematicamente apresentados na Figura 13. As laminações podem ser concebidas, por exemplo a partir de materiais de tecido, como algodão, papel ou fibras. A variabilidade das possíveis combinações de orientações, do tipo de material de cada lamina e a sua espessura, determinam as características do material compósito. Normalmente, possuem elevada resistência em várias direções no plano bidimensional, no entanto, quando é submetida uma força em qualquer outra direção, a resistência poderá diminuir drasticamente. [21]

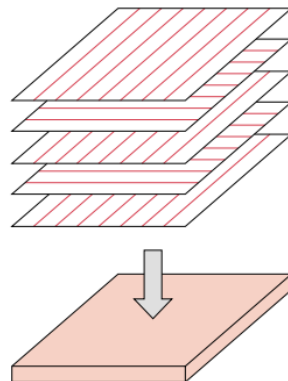


Figura 13 – Exemplo de empilhamento sucessivo dos compósitos laminados com orientações diferentes. [21]

#### Compósitos sanduíche

Estes compósitos são constituídos por duas folhas externas ou duas faces externas fortes, separadas por uma camada interna menos densa, com menor rigidez e menor resistência, chamada de núcleo.

O núcleo encontra-se com duas principais funcionalidades, uma primeira que diz respeito à separação das faces externas e à resistência das deformações perpendiculares ao plano da face, por sua vez, a segunda admite rigidez às forças de corte ao longo do plano perpendicular das faces externas. As faces externas têm como finalidade principal, o suporte da maior parte das tensões no plano.

Nestes tipos de compósitos destaca-se a utilização de materiais como espumas, madeiras leves e estruturas em forma de ninho de abelhas (favos de mel). Alguns exemplos de aplicações típicas que utilizam este tipo de compósitos são telhados (pisos, paredes de edifícios) e aeronaves (estrutura da asa, fuselagem e cauda).

A Figura 14 apresenta um exemplar estrutural de um compósito sanduíche. [21]

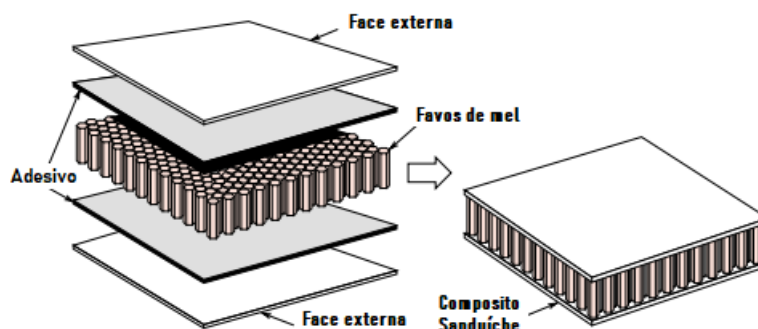


Figura 14 – Exemplo estrutural de compósito sanduíche. [21]

## 2.4. Técnicas de processamento de compósitos

As técnicas de processamento de compósitos, tal como o nome sugere, refere-se ao método de produção dos materiais compósitos. Nesta secção apenas é apresentado o processo utilizado no desenvolvimento desta dissertação, titulado por moldação por mistura e vazamento.

### 2.4.1. Moldação por mistura e vazamento

A moldação por mistura e vazamento é um dos processos mais requeridos nos processamentos dos compósitos reforçados com partículas. Pode ser utilizado em pequenas produções para compósitos de pequenas ou grandes dimensões. Neste tipo de processamento o vácuo é o requisito essencial para o fim esperado, assim sendo, utiliza-se uma bomba de vácuo, que obviamente é dimensionada consoante a utilização necessária.

Inicialmente, começa-se a preparar a mistura das partículas, de forma manual ou semiautomática (misturadora). Após o revestimento do molde com um produto desmoldante que irá facilitar a extração do material é necessário vaziar a mistura no molde e respetiva cura. Neste processo o recurso à utilização do vácuo ocorre por duas razões, nomeadamente, na garantia de compactação dos materiais utilizados (matriz e reforço) e na preservação de ausência de espaços vazios entre a matriz e o reforço (p.e. bolhas de ar).

As vantagens apresentadas neste processo diz respeito, à rapidez e à facilidade de manuseamento na preparação destes materiais. [4]

Este procedimento é ilustrado na Figura 15, sendo este utilizado no processo de conceção dos materiais compósitos em estudo nesta dissertação, que será exposto posteriormente no capítulo 3.

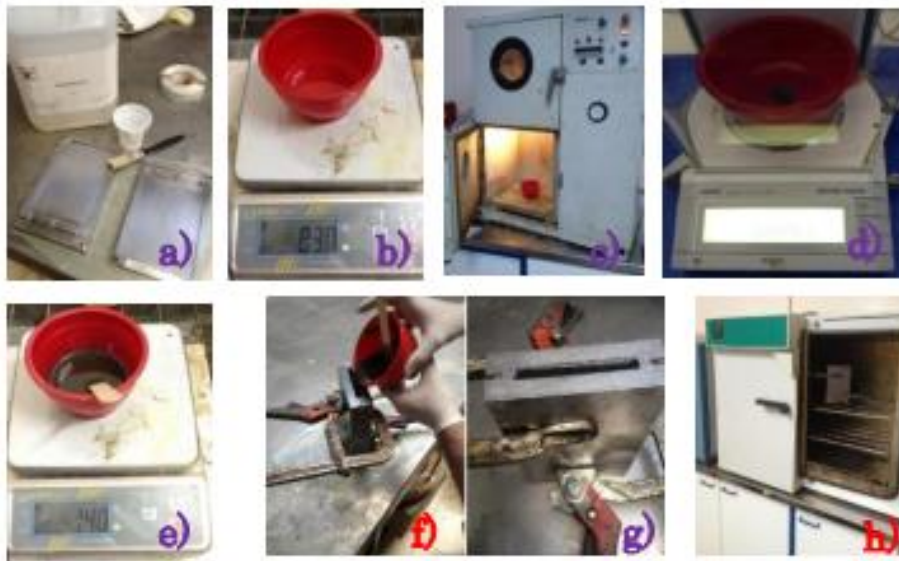


Figura 15 – Exemplo da moldação por mistura e vazamento a vácuo. [27]

## 2.5. Aspetos gerais de reforço com nanomateriais

O desenvolvimento da ciência e física quântica começa a marcar terreno comparativamente à física clássica, ou seja, as observações convencionais e lógica deixam de ser determinantes, transitando a ciência de uma escala micrométrica para uma escala nanométrica. [28]

O conceito da nanotecnologia foi comentado em dezembro de 1959, na palestra intitulada “Há muito espaço no fundo” pelo físico Richard Feynman no California Institute of Technology (CalTech), numa reunião da American Physical Society. Na palestra, Feynman indicou que no futuro, os cientistas seriam capazes de manipular, controlar átomos e moléculas individualmente. [29]

Em 1981, Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, no laboratório de IBM em Zurique, desenvolveram o microscópico STM (em inglês, *Scanning Tunneling Microscope*), permitindo que os cientistas pudessem visualizar os átomos individualmente pela primeira vez. Esta descoberta proporcionou vencer o Prémio Nobel em 1986. [28]

Embora a nanotecnologia seja uma ciência relativamente moderna, a verdade é que existe registos da mesma a ser utilizada na produção de peças anteriores à sua descoberta oficial. A Copa Lycurgus (Roma), ilustrada na Figura 16, em vidro dricrónica, que alterna a sua cor consoante a incidência de luz (efeito lycurgus). Este efeito é conseguido através da ação de pequenas proporções de nanopartículas de ouro e prata, misturadas no vidro. O processo de produção é incerto e é provável que tenha sido um descoberta ocasional, através da contaminação acidental do material.

Entre o século VI e XV, surge alguns vitrais vibrantes nas catedrais europeias (Figura 16), as cores ricas presentes devem-se às nanopartículas de cloreto de ouro, cloretos de metal e outros óxidos



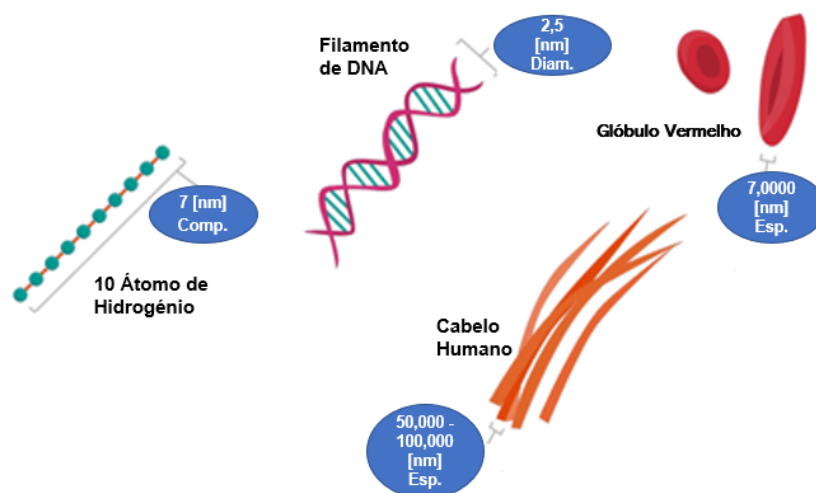
Figura 16 – A Copa Lycurgus presente na sala 41 no Museu Britânico, apresentada à esquerda e a ilustração de uma das janelas que da Catedral de Notre Dame, apresentada à direita. [29]

A nanotecnologia e os nanomateriais são descritos com mais pormenor na seguinte secção.

### 2.5.1. A nanotecnologia e os nanomateriais

A expressão “nano” significa um bilionésimo, isto é  $1 \times 10^{-9}$  de metro. De forma prática, ao olhar para a nossa mão a olho nu, facilmente identifica-se que a pele é plana numa escala de milímetro. No entanto, ao utilizar uma lupa sobre a pele é possível visualizar que esta apresenta-se enrugada com rachas e dobras, ou seja, a função da lupa permite estudar a pele fina em menos de um milímetro. Se olharmos para a mesma pele, mas agora com recurso a um microscópico, este permite examinar a nível celular, com uma escala micrómetro (um milésimo de um milímetro). Ao diminuir um pouco mais a escala, obtém-se o nível nanometro [nm] (um milésimo de um micrómetro).

Numa ideia genérica e com referência à Figura 17, um glóbulo vermelho apresenta cerca de 7.000 [nm] de espessura, enquanto um cabelo humano tem de espessura cerca de 50.000 a 100.000 [nm]. [30]



### 2.5.2. Indústria dos nanomateriais

O desenvolvimento de novas tecnologias no ramo da eletrônica encontra-se em constante crescimento, prevendo-se que tal crescimento estimule a procura de nanomateriais. Em contrapartida os preços altos, as preocupações ambientais e os riscos para a saúde certamente poderão prejudicar o respetivo desenvolvimento.

Em relação ao mercado dos nanomateriais, os materiais mais utilizados são os nanotubos de carbono, sendo que estes contemplam-se numa vasta ampla gama de aplicações, nomeadamente, células solares, atuadores, baterias e vários dispositivos médicos. Dentro das diversas aplicações, verifica-se que a produção de NTC é significativamente maior na fabricação de dispositivos elétricos, circuitos e baterias.

As empresas produtoras de nanomateriais encontram-se concentradas em desenvolver novas tecnologias de produção que lhe permitem obter vantagem competitiva no mercado. Os principais produtores de nanomateriais são Arkema SA (França), Showa Denko KK (Japão), Nanocul SA (Bélgica), Hyperion Catalusis International (EUA) e CNano Technology Ltd. (EUA). [11]

### 2.5.3. Nanotubos de carbono (NTC)

Com origem do latim *carbo* que significa carvão, o carbono é um elemento químico com capacidade de formar estruturas distintas e diferentes, associadas ao símbolo C, com uma massa atômica de aproximadamente 12.

Cada átomo de carbono possui quatro protões na camada de valência, as suas ligações de covalência apresentam diferentes formas de organização, dando origem a hibridações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , ou seja, é um elemento alotrópico tendo como formas mais conhecidas o diamante e o grafite.

O diamante apresenta uma hibridação  $sp^3$ , formando quatro ligações de átomos de carbono covalentes, apresentados em cristalização de sistema cúbico (isométrico).

Por outro lado, o grafite apresenta uma hibridação  $sp^2$ , com uma cristalização em sistema hexagonal, em que cada camada, apresenta um átomo de carbono ligado em três outros átomos, formando uma estrutura semelhante a uma “colmeia de abelhas”, com um intervalo de distância entre os átomos de carbono mais próximo de  $1,42 \times 10^{-10}$  [m] e um intervalo de  $3,34 \times 10^{-10}$  [m] entre camadas. As camadas dos átomos são estabelecidas por ligações de *Van Der Waals* (fraca ligação), que permitem deslizamento fácil de umas sobre as outras, justificando assim a sua utilização como material lubrificante e macio.

Segundo a escala de Mohs, a diferença entre as duas formas de hibridação do carbono referidas anteriormente a nível de dureza é extremamente significativa e incrível, o diamante é catalogado por ter uma dureza de 10, ou seja, é considerado o material mais duro do planeta, enquanto o grafite apresenta uma dureza entre 1 e 2. Por outro lado o grafite é um excelente condutor elétrico, contrariamente, o diamante apresenta características isolantes. [32]

Segundo Dresselhaus, as primeiras experiências foram realizadas com filamentos de carbono, preparadas entre 1970 e 1980, no entanto não foram relatadas. Realizadas através da síntese de fibras carbono através da técnica de processamento de *vapor-grown carbon fibers* (VGCFs), produzidas pela decomposição de hidrocarbonetos a alta temperatura com presença de partículas catalisadoras metálicas de transição com diâmetros <10 [nm]. [30]

Em novembro de 1985, os cientistas Harold W. Kroto e o cientista Ricardo E. Smalley, observaram experimentalmente a terceira forma alotrópica mais estável, chamada de molécula de fulereno (inicialmente chamada de *buckminsterfulereno*). Estas moléculas nanométricas esferoidais, com uma estrutura semelhante a uma bola de futebol, formada por uma rede que contém 20 hexágonos interligados em 12 pentágonos, representados pela fórmula  $C_{60}$ , como demonstra a Figura 18.

Tal como no grafite, os fulerenos apresentam hexágonos de estrutura plana, em que cada pentágono apresenta uma curvatura para fechar a superfície sobre si mesma. Os fulerenos são uma vasta família de nanomoléculas super aromáticas e simétricas compostas por dezenas de átomos de carbono, em que cada átomo apresenta uma hibridação. Esta descoberta foi merecedora de um Prémio Nobel de Química em 1996. [33]

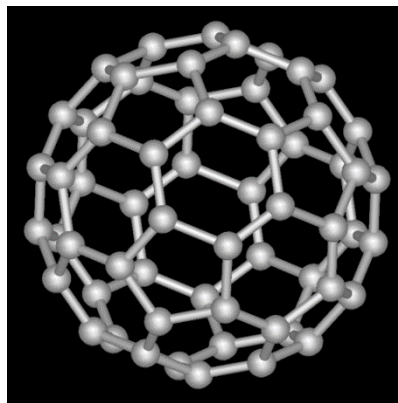


Figura 18 – Exemplo estrutural da molécula fulereno [34].

Anos depois, mais concretamente em 1991, o cientista japonês Sumio Iijima, relata em literatura outra forma alotrópica estrutural do carbono, obtida através da sintetização de fibras em escala nanométrica através da técnica de descarga em arco. Com recurso às imagens microscópicas com transmissão eletrónica de alta resolução (HRTEM), Iijima observou pela primeira vez os nanotubos de carbono (NTC), de estrutura morfológicamente tubular, de diâmetros nanométricos, formados com paredes de camadas de grafite enroladas. [35]

A Figura 19 apresenta as 4 formas alotrópicas possíveis do carbono, o diamante, a grafite, os fulerenos  $C_{60}$  e  $C_{70}$  e os nanotubos de carbono.

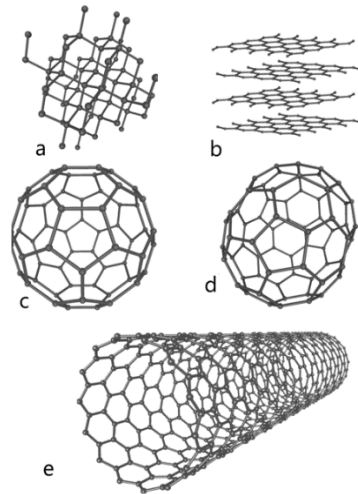


Figura 19 – Diferentes formas alotrópicas do carbono: a) diamante b) grafite c) fulerenos C<sub>60</sub> d) fulerenos C<sub>70</sub> e) nanotubos de carbono. [36]

As propriedades mecânicas e elétricas dos NTC, até hoje, despertam grande interesse e potencial para a comunidade científica. [30]

Após a descoberta dos NTC pelo cientista Iijima do NEC Corporation – Fundamental Research Laboratories, seguiu-se em 1992, a primeira produção macroscópica de NTC, realizada por T. Ebbesen e P. Ajayan, produzindo pela primeira vez os SWNT (nanotubos de parede simples) e os MWNT (nanotubos de parede múltipla), pelo método de descarga de arco. [37]

A Figura 20 ilustra a micrografia eletrônica dos nanotubos de carbono, apresentada pelo cientista Iijima. [38]

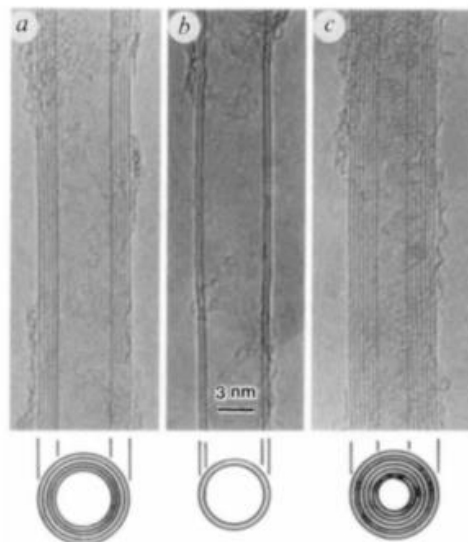


Figura 20 – Representação micrografia eletrônica de nanotubos de carbono, onde representa: a) Tubo com cinco folhas grafeno (diâmetro de 6,7 [nm]), b) Tubo constituído por duas folhas de grafeno (diâmetro 5,5 [nm]) e c) Tubo de sete folhas de grafeno (diâmetro 6,5 [nm], possuindo menor diâmetro oco cerca de 2,2 [nm]). [37]

## Tipo de geometria dos NTCs

Os nanotubos de carbono são formados por folhas de grafeno enroladas com a espessura de um átomo de carbono, com estrutura hexagonal equivalente aos “favos de mel de uma colmeia”, de cavidade interna oca e numa escala nanométrica.

Os átomos são interligados por ligações covalentes do tipo  $sp^2$ , proporcionando excelentes propriedades. [39]

A Figura 21 representa a sequência de formação de nanotubos.

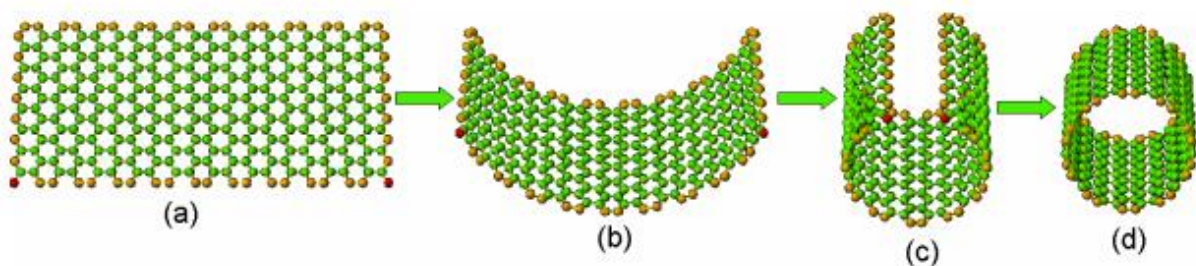


Figura 21 – Sequência esquemática da formação dos nanotubos. a) Folha de grafeno; b) e c) Folha de grafeno a formar um cilindro; d) Nanotubo formado. [40]

Os físicos Hamada et al. (2003) afirmam existir um leque de formas infinitas de enrolamento de uma folha de grafeno. No entanto, a forma de ligação reflete no desempenho do material e as suas características finais. [41]

Com recurso à Figura 22 e segundo Bertholdo (2001) existem três referências possíveis estruturais de tipos de nanotubos, com as seguintes designações, zig-zag, armchair e chiral, que se encontram diretamente dependentes da quiralidade. [42] A quiralidade relaciona o sentido de formação dos NTC, isto é, aquela que se entende como o método que determina as ligações dos átomos. As ligações já indicadas anteriormente são definidas pela variação dos ângulos formados pelas respetivas extremidades, sendo que este titula-se por ângulo quiral, variável entre  $0^\circ$  (nanotubo perfeitamente enrolado – tipo zig-zag) e  $30^\circ$  (tipo armchair). É importante referir que esta é a propriedade de quiralidade, permitindo assim o enrolamento intrínseco da folha de grafeno, bem como a responsável, na maior parte das vezes, pela fratura de um nanotubo. [42]

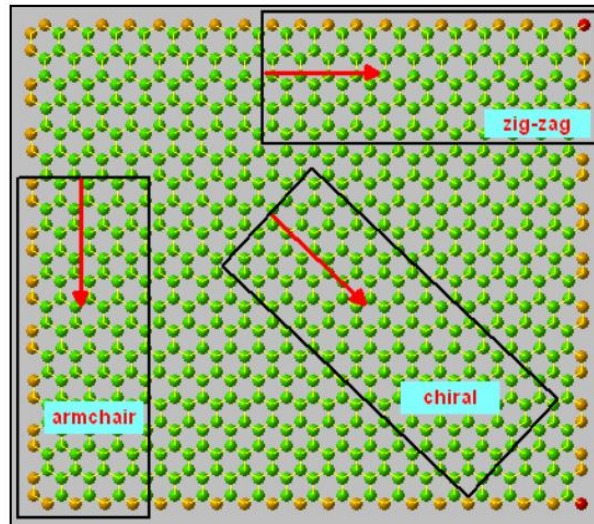


Figura 22 - Formas possíveis de enrolamento uma folha de grafeno. [43]

A Figura 23 exemplifica o estado estrutural final dos nanotubos, dependendo do tipo de ângulo quiral.

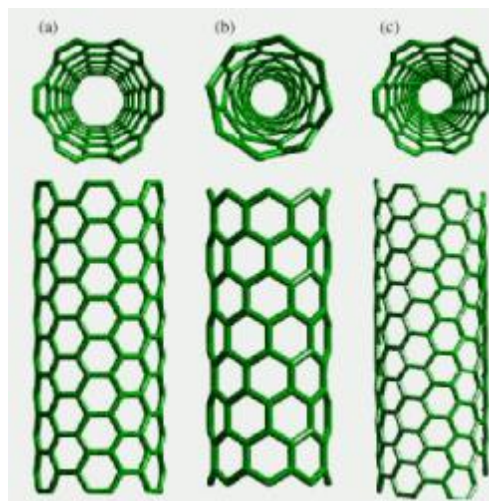


Figura 23 – Referência estruturais de nanotubos a) armchair, b) zig-zag e c) quiral. [44]

Os NTC são construídos por duas categorias: os nanotubos de carbono de parede simples (SWNT – em inglês, “*single-walled carbon nanotubes*”), e os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWNT – em inglês, “*multi-walled carbon nanotubes*”), representados na Figura 24 com a referência (a) e (b), respectivamente. Ainda na categoria dos MWNT, verifica-se a existência de nanotubos carbono de parede dupla (DWNT – em inglês “*double walled carbon nanotubes*”), tal como o nome indica são constituídos apenas por duas folhas de grafeno.

Os nanotubos de SWNT são finos e compostos apenas por uma folha de grafeno enrolada sobre si, formando um tubo em forma de cilíndrica, com diâmetros que variam entre 1 a 5 [nm], como verificado na ilustração da Figura 24.

Por sua vez, os nanotubos de MWNT são coaxiais e apresentam entre 2 a 40 camadas de folhas de grafeno concêntricas e enroladas em forma de tubos, com as camadas analogamente distanciadas por aproximadamente 0,34 [nm], com diâmetros correspondentes entre 10 a 50 [nm] e comprimentos na ordem dos 10 micrómetros. O diâmetro e o comprimento dos MWNT diferem-se dos SWNT, conseqüentemente as suas propriedades também são diferentes. As propriedades dos NTC estão diretamente relacionadas com os seus diâmetros internos e com a quantidade de camadas existentes. [45]

Na Figura 24, os MWNT apresentam-se com dois tubos concêntricos, no entanto, podem conter mais de vinte paredes, depende do método usado na produção. Por exemplo, no método de arco foi verificado que o número de tubos concêntricos pode variar entre dois a várias dezenas.

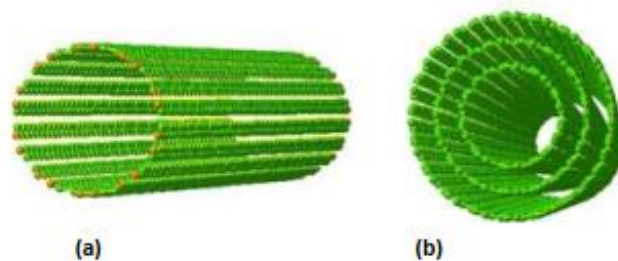


Figura 24 – Representação esquematizada estrutural de SWNT (a) e MWNT (b). [46]

Também foi verificado que os diâmetros externos e internos dos SWNT e dos MWNT, podem variar. Sabendo que os SWNT apresentam diâmetros entre 1 a 3 [nm], os MWNT podem apresentar-se com diâmetros entre 10 e 100 [nm], dependendo das camadas concêntricas. [47]

Os SWNTC quando utilizados em compósitos formam materiais com excelentes propriedades e aplicabilidades elevadas, nomeadamente, dispositivos eletrônicos, díodos e transístores, baterias de íões de lítio, células de combustível, dispositivos fotovoltaicos, entre outros. [45]

Estes materiais são altamente promissores NTC, pelo que a sua técnica de produção tem sofrido elevados avanços tecnológicos, o que promove aumentos consideráveis nas suas taxas de produção. No entanto, as tecnologias existentes utilizadas na produção de SWNTC, não garantem a sua pureza requerida, nem são capazes de produzir quantidades necessárias à escala industrial, tornando-o um processo dispendioso e posteriormente um produto caro. Por este facto os MWNTC são os mais requisitados, isto devido à sua maior facilidade de produção comparativamente aos SWNTC e por consequente, reduzido custo de produção. [48]

## **Propriedades dos NTC**

Os nanotubos de carbono são materiais de conteúdo estratégico, que devido às suas boas propriedades em diversas áreas. Esta seção tem como finalidade apresentar as propriedades dos NTC.

## **Propriedades mecânicas dos NTC**

Em relação às propriedades os NTC, estes apresentam-se como um material de baixa densidade, com resistência à oxidação, alta resistência química e uma grande capacidade de transporte elétrico, nomeadamente, devido às suas características metálicas, semicondutoras ou até supercondutoras, que dependem da sua estrutura (SWNT ou MWNT), do seu diâmetro e da sua quiralidade.

Materiais de elevada flexibilidade que não agregam danos na sua estrutura quando submetidos a grandes pressões ou mesmo quando dobrados. Segundo Yakobson, os NTC de parede múltipla (MWNT), quando submetidos a tensões elevadas, apenas a última camada tem tendência a romper. Por consequência, embora caracterizados com um alto valor de resistência em relação a outros materiais, a existência de imperfeições na sua estrutura resulta numa diminuição de resistência. [49]

Os NTC são descritos em literatura por conter uma excelentes propriedades mecânicas, elétricas e químicas. O valor do módulo de elasticidade individual dos NTC, em alguns estudos apresentam-se com valores em torno de 1 [TPa] e densidade de  $1,33 \text{ g/cm}^3$ . [50]

Segundo Yu M. et al. (2002) a resistência à tração observada nos MWNT foi 63 [GPa]. Entanto isso, em 2008, Peng et al. (2008) regista uma resistência  $> 100$  [GPa] para os SWNT. [51] [52] Com recurso a simulações dinâmicas moleculares, Belytschko (2002) determinou que os NTC rompem com extensões de 10% a 15% para tensões exercidas na ordem os 65 e 93 [GPa]. [50] Em suma, genericamente os SWNT apresentam resistências à tração entre 20 a 100 [GPa], com módulos de elasticidade de 500 a 1500 [GPa], entanto os MWNT apresentam valores baixos, na ordem dos 10 a 60 [GPa] de resistência e módulos de elasticidade entre 200 a 1000 [GPa]. [53]

### Influência da variação da fração mássica de reforço de NTC

As propriedades mecânicas dos NTC, nomeadamente, a resistência de tração, a resistência de compressão, resistência térmica, resistência elétrica e o módulo de elasticidade, dependem de uma boa dispersão de enchimento do reforço pela matriz. [54].

A Figura 25 ilustra um caso de estudo de compósitos de resina epóxi reforçada com NTC de MWNTC, que tal como demonstrado na figura apresentam claramente uma boa dispersão. A imagem captada é obtida através do microscópio elétrico de varredura (SEM). [55]

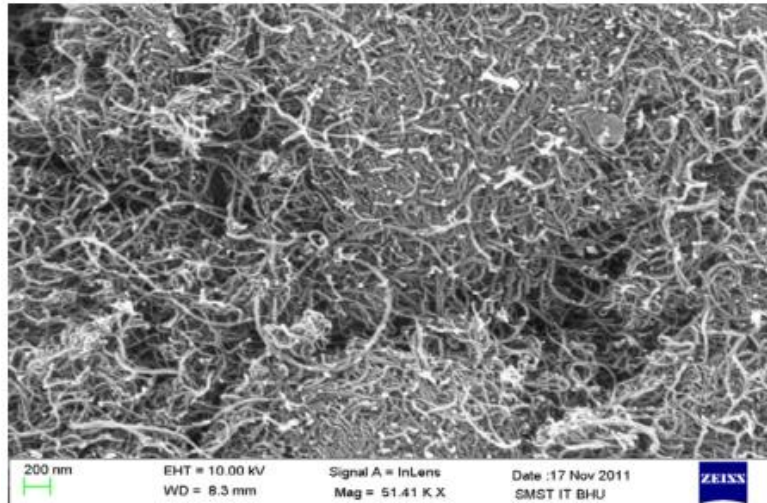


Figura 25 – Exemplo de resina epóxi reforçada com MWNTC, imagem capturada através de SEM. [55]

*Singh S et al.*, afirmam como conclusão do seu caso de estudo, que a adição reforço de MWNTC numa matriz de resina epóxi, em dispersão adequada, promove o aumento de resistência de tração e resistência de compressão, comparativamente com a resina epóxi isolada. [55] Os resultados mencionados anteriormente encontram-se em paralelo com outros trabalhos, nomeadamente, de *Dassios et al.* (2012) e de *King et al.* (2013). [54] [56]

Relativamente à comparação entre a variação da fração mássica dos reforços de MWNTC/epoxi, *Singh S. et al.* demonstram no seu caso de estudo que a resistência à tração aumenta ligeiramente com a adição de reforço, nomeadamente, em frações mássicas de 1 e 3 % de reforço MWNTC com resina epóxi. A informação apresentada anteriormente é demonstrada na Figura 26. [55]

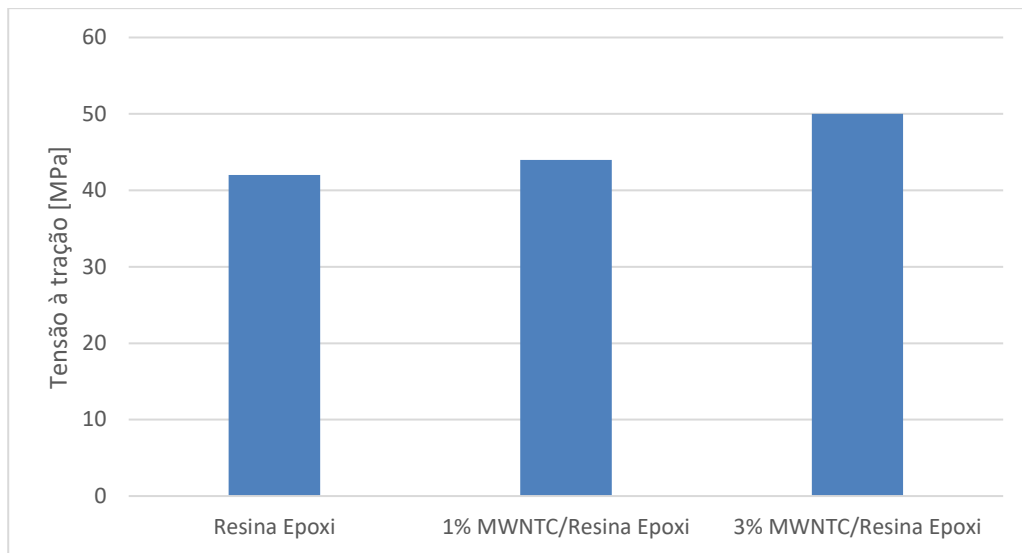


Figura 26 - Variação de resistência à tração entre resina epóxi isolada, resina epóxido com 1% de reforço de MWNTC e resina epóxi com 3% de reforço de MWNTC (adaptado). [55]

De acordo com os parâmetros anteriores, *Singh S. et al.* verifica que para a resistência de compressão, cresce ligeiramente com a adição de reforço de MWNTC em resina epóxi, como é demonstrado na Figura 27.

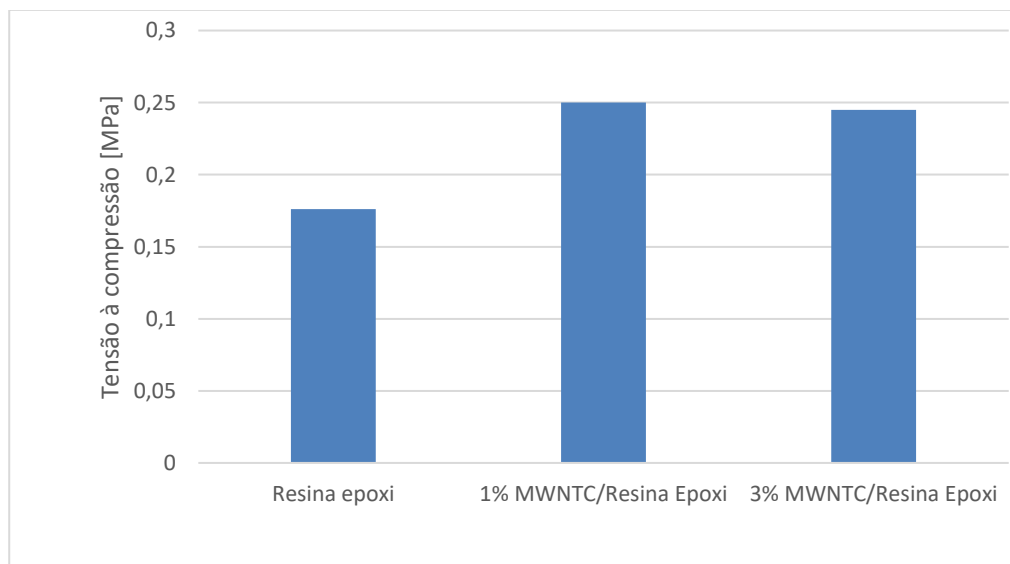


Figura 27 - Variação de resistência à compressão entre resina epóxi isolada, resina epóxi com 1% de reforço de MWNTC e resina epóxi com 3% de reforço de MWNTC (adaptado). [55]

#### 2.5.4. Nanopartículas de carbonilo de ferro (NPCFe)

Em 1925, a entidade química BASF inventou o pó de carbonilo de ferro (CFe), sendo esta considerada a principal produtora deste tipo de produto.

Nove anos depois foi uma das responsáveis pelo desenvolvimento das primeiras fitas magnéticas utilizadas no gravador *AEG Magnetophon*. [57]

O pó de carbonilo de ferro é caracterizado por ter cor cinza, geometricamente constituído por micropartículas esféricas, tendo como principal aplicação na indústria eletrónica (p.e. plástico incorporado com núcleos indutores), na indústria magnética (p.e. fluídos magnéticos-reológicos e tintas magnéticas) e na indústria farmacêutica (p.e. suplementos). [58]

Este pó é obtido através da decomposição química do pentacarbonilo de ferro (PCFe) definido pelas seguintes reações:



A decomposição química ocorre quando as partículas de PCFe em estado líquido são vaporizadas a uma temperatura próxima de 103 [°C], em conjunto com a amónia, composto químico que tem a finalidade de catalisador. Os vapores resultantes desta decomposição são armazenados num recipiente e reaquecidos a uma temperatura entre 250 a 300 [°C], sendo este processo referenciado pela reação R1. O pó resultante é depositado no fundo do recipiente e separado mecanicamente por categorias. As dimensões das partículas são influenciadas por diversos parâmetros, tais como, pela sua forma, dimensão, temperatura do recipiente e quantidade de PCFe introduzido. O processo final desta decomposição é caracterizado pela realização das seguintes operações, peneiração, trituração e a triagem, o que permite a capacidade de separação os pós por categorias.

É importante referir que o monóxido de carbono libertado durante a reação, tem condições para ser reciclado, o que torna esta medida essencial para o meio ambiente, isto por se tratar de um elemento tóxico.

Algumas destas categorias poderão ainda ser reaquecidas com a finalidade de cristalização da estrutura, por forma a permanecer uma estrutura mais estável com menos impurezas.

A maioria dos pós produzidos detém a finalidade de obter propriedades elétricas específicas, e maior parte destes são utilizados na indústria eletrónica. Por vezes, este material é aplicado na sua forma final sem necessidade de mais processamentos, por exemplo, em situações em que os pós são utilizados em conjunto com materiais plásticos, ou como produto final, exceto quando utilizado para injeção de pós em moldes ou como um suplemento na alimentação.

Segundo *J. Japka*, através de uma imagem resultante da tecnologia de SEM, é possível verificar com pormenor as partículas de CFe com recurso a uma amostra polimérica, onde foram

incorporadas as partículas devidamente polidas e catalogadas, sendo possível visualizar o resultado obtido pela Figura 28. *J. Japka* conclui que as partículas apresentavam camadas semelhantes a uma casca de cebola, com cerca de  $0,4 \mu\text{m}$  de espessura e uma distância entre camadas de  $0,1 \mu\text{m}$ . [59]

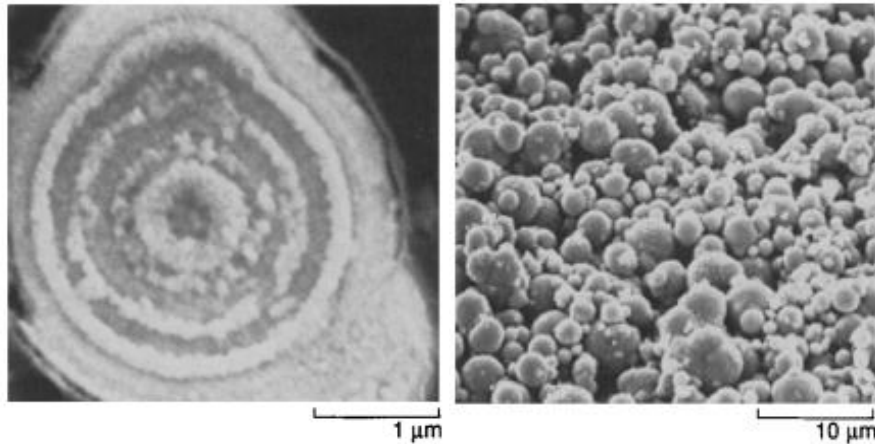


Figura 28 – Imagem microscópica (SEM) das partículas de CFe - À direita numa escala ampliada representativa de  $1 \mu\text{m}$  apresentada em forma de anéis de cebola – À esquerda numa escala reduzida de  $10 \mu\text{m}$  as partículas de CFe. [59]

### **Propriedades mecânicas e influência da variação da fração mássica de NPCFe**

A inexistência de pesquisas de caso de estudo relativamente à influência dos NPCFe nas propriedades mecânicas dos materiais em estudo nesta dissertação, a análise desta secção teve como base casos de estudo de materiais da mesma família, nomeadamente, compósitos com base polimérica reforçadas com partículas de Fe.

O caso de estudo de Gungor A., analisa os compósitos poliméricos com uma base de polietileno de alta densidade (HDPE) reforçado com partículas de Fe. As partículas apresentam-se com uma pureza de 99,75%, com um tamanho médio de partículas de  $50 \mu\text{m}$  de morfologia de pó irregular. O estudo indica que o aumento da fração mássica das partículas de Fe provoca uma diminuição contínua da resistência à tração, comparativamente ao polímero base.

A Figura 29 ilustra as curvas tensão-deformação relativa, referentes à resistência à tração analisada por Gungor A.

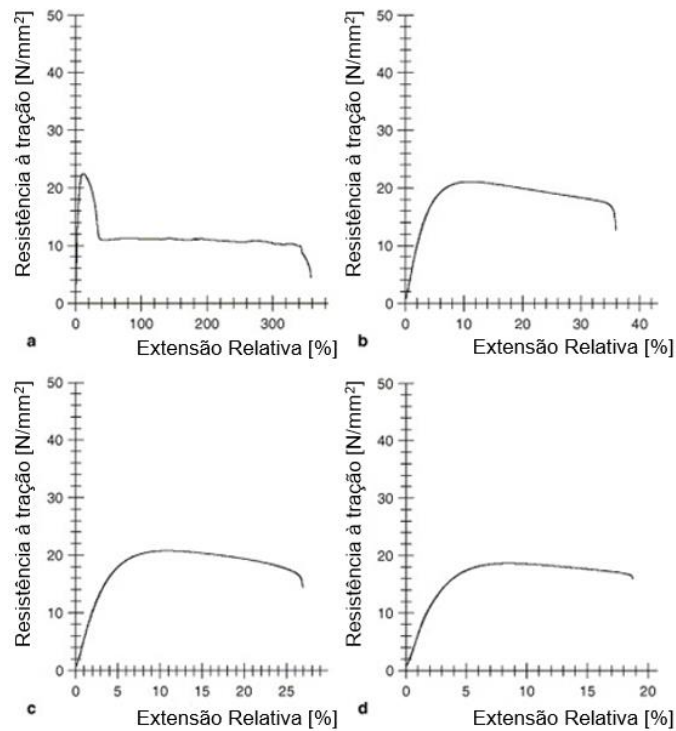


Figura 29 – Curvas de tensão-deformação relativa de compósitos poliméricos HDPE, com reforço de partículas de Fe – a) Base HDPE, b) HDPE com 5% de fração mássica de FE, c) HDPE com 10% de fração mássica Fe e d) HDPE com 15% de fração mássica Fe (adaptado de [60]).

No que diz respeito à deformação relativa deste material, identifica-se com recurso à Figura 30, que a deformação diminui com o aumento da fração mássica dos reforços adicionados, distinguindo-se uma decadência acentuada com a adição de reforço, nomeadamente, cerca de 90% em relação ao material polimérico base. No entanto, quando comparando o efeito das várias frações mássicas adicionadas admite-se apenas uma ligeira diminuição da deformação com o aumento da quantidade de reforço adicionado.

O mesmo acontece com a resistência ao impacto Izod, isto é, o aumento da fração mássica de reforço provoca uma ligeira redução de resistência de impacto, sendo esta situação também identificada na Figura 30. [60]

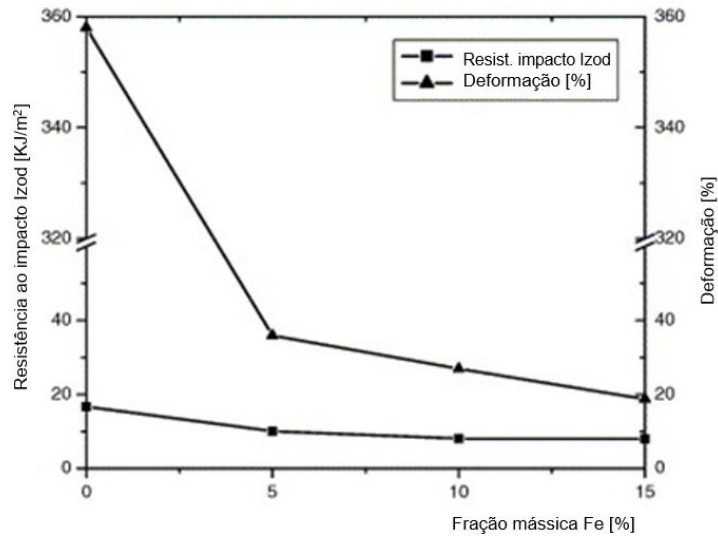


Figura 30 – Curvas da resistência ao impacto/extensão vs fração mássica de reforço (adaptado). [60]

Gungor A., verificou ainda a zona de fratura das amostras com recurso as imagens microscópicas de SEM (Figura 31) e concluiu que na fratura as partículas deixavam espaços vazios. Isto significa que a ligação entre o polímero e as partículas era fraca. [60]

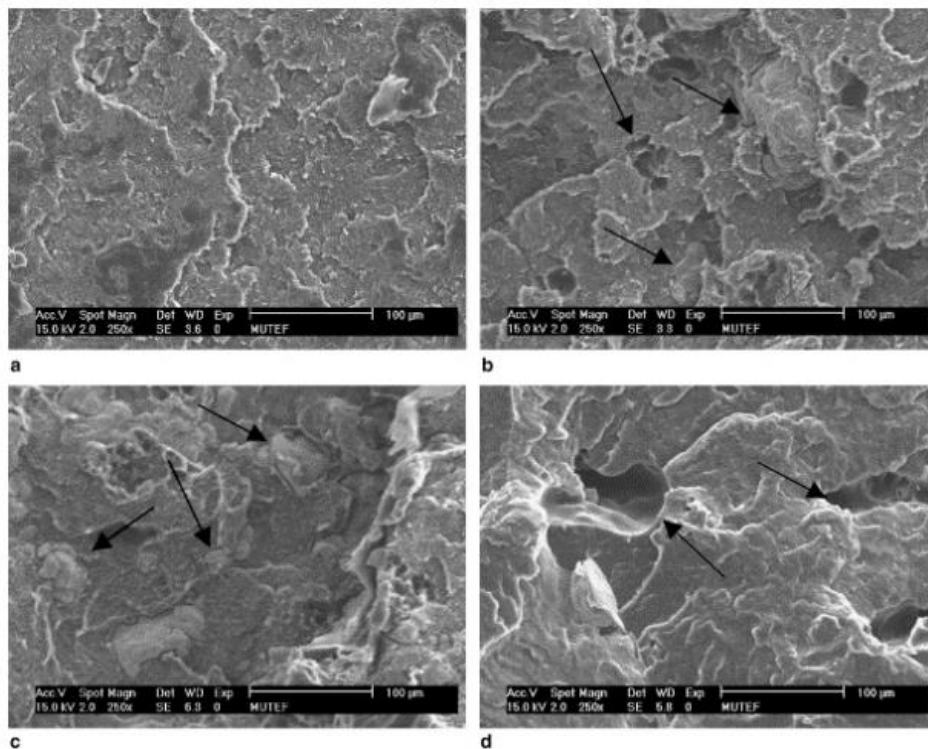


Figura 31 – Imagens microscópicas SEM tiradas na superfície da fratura dos compósitos, onde as setas indicam os espaços vazios causados pelas partículas - a) Base HDPE, b) HDPE com 5% de fração mássica de FE, c) HDPE com 10% de fração mássica de Fe e d) HDPE com 15% de fração mássica Fe. (adaptado). [60]

### 3. Materiais e procedimentos experimentais

A finalidade do presente capítulo, prende-se pela exposição dos procedimentos realizados na produção dos provetes do material compósitos a testar. É importante referir que o processamento das placas em análise, foram produzidas pelo colega Nuno Ascenso, no âmbito do seu projeto da unidade curricular de Projeto Industrial, lecionada na Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria.

#### 3.1. Materiais utilizados no processo de fabrico dos materiais compósitos a testar.

As placas compósitas de matriz polimérica foram produzidas com recurso à resina epóxi Biresin® L74, produto da marca *Sika*. A resina selecionada é caracterizada por ter uma boa impregnabilidade e boas propriedades termomecânicas, devido á sua alta resistência ao calor após cura. A Biresin® L74 é constituída por dois componentes, a resina epóxi de cor amarelada transparente e o endurecedor (amina) incolor.

A Tabela 1 ilustra as principais propriedades características da resina utilizada, sendo a ficha técnica é apresentada no anexo A no presente documento.

Tabela 1 – Características técnicas da resina Biresin® L74.

	<b>Resina</b>	<b>Endurecedor</b>	<b>Após cura</b>
<b>Densidade (25°C)</b>	1,16 [g/cm <sup>3</sup> ]	0,94 [g/cm <sup>3</sup> ]	1,18 [g/cm <sup>3</sup> ]
<b>Viscosidade (25°C)</b>	~5,700 [mPas]	>10 [mPas]	~780 [mPas]
<b>Relação de misturas</b>	100	17	
<b>Modulo de elasticidade</b>			2,9 [GPa]
<b>Tensão à flexão</b>			149 [MPa]
<b>Temperatura de transição vítrea</b>			175°C

Identificados como reforço na concretização dos materiais compósitos, foram utilizadas nanopartículas de carbonilo de ferro (NPCFe) e nanotubos de carbono (NTC), apresentados de seguida.

As nanopartículas de carbonilo de ferro são da marca *Aldrich*, tituladas por “*carbonyl iron*” com a referência C3518.

Tabela 2 – Características técnicas das nanopartículas de “*Carbonyl-Iron*” - C3518

<i>Carbonyl Iron</i> – NPCFe	
<b>Densidade (25°C)</b>	7.86 [g/ml]
<b>Viscosidade (25°C)</b>	~5,700 [mPas]

Os nanotubos de carbono são da marca *Aldrich*, titulados por “*Carbon Nanotube, multi-walled*”, com o código 724769-25G, sendo estes nanotubos constituídos por 6 a 8 paredes.

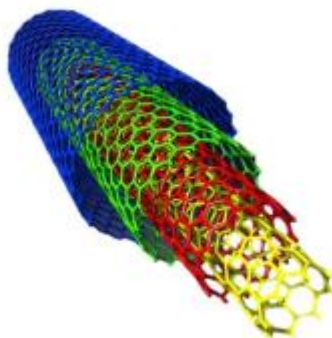


Figura 32 – Representação estrutural de nanotubos de carbono de paredes multiplas (sigla representativa MWNT). [61]

Tabela 3 – Características técnicas dos nanotubos “*Carbon Nanotube, multi-walled*”- 724769-35G.

<i>Carbon nanotube</i> – multi walled – NTC	
<b>Densidade</b>	2.1 g/ml
<b>Dimensão</b>	Ø6-9nm * 5µm

A Figura 33 ilustra as embalagens dos NPCFe e NTC, utilizadas na produção dos provetes utilizados neste trabalho.



Figura 33 – Embalagens dos “*Carbon Nanotube, multi-walled*” e “*Carbonyl Iron*”. [27]

### 3.2. Molde utilizado

Na produção dos provetes foi necessário a utilização de um molde em metal (aço) fabricado para o efeito, que permitiu a produção das placas de cada material utilizado nesta dissertação.

As misturas foram conseguidas através da pesagem dos materiais, respetiva mistura e vazamento na cavidade do molde. O volume do material necessário foi calculado através da determinação dimensional da volumetria do molde de aço, com recurso a aparelhos de medição, o que permitiu a obtenção da solução em desenho de três dimensões como apresentado na Figura 34. [27]

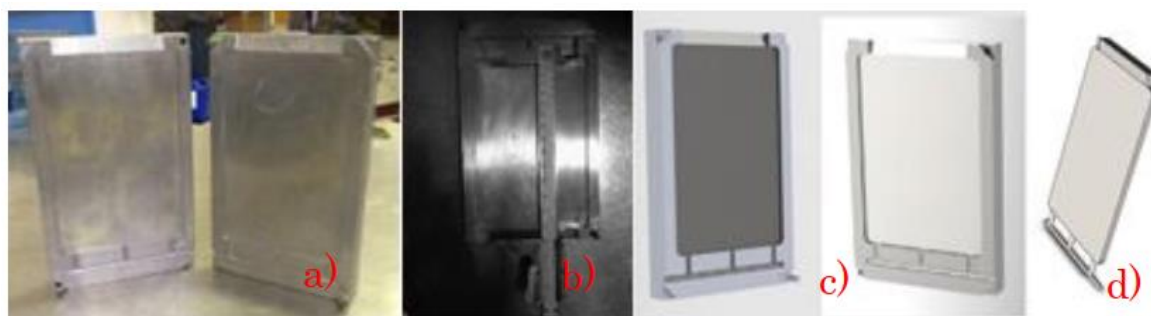


Figura 34 – Representação do molde de metal utilizado: a) molde em aço b) e c) medição do molde para obtenção das quantidades de mistura e d) geometria a três dimensões da placa a ser concebida pelo molde. [27]

### 3.3. Proporções da mistura das placas produzidas

Como já referido, o material base das placas foi a resina epóxi (L74), pelo que a mesma requer a mistura de resina com endurecedor. Nas soluções com adição de carga à mistura (resina + endurecedor) foi adicionado reforços, com variação de fração mássica de 1 e 3% de NTC e NPCFe.

As placas produzidas estão em concordância com as proporções apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Proporções de misturas utilizadas na produção das placas.

<b>Material das placas / quantidades de misturas</b>	<b>Resina [g]</b>	<b>Endurecedor [g]</b>	<b>Reforço [g]</b>	<b>Peso total [g]</b>
<b>Resina</b>	85.5	14.5	0	100
<b>Resina + 1% de reforço</b>	84.6	14.4	1	100
<b>Resina + 3% de reforço</b>	82.9	14.1	3	100

Na sequência do processamento das placas a produzir, numa primeira fase é aplicado o desmoldante (PVA – álcool polivinílico) na superfície do molde, permitindo uma fácil separação das placas processadas no molde, fase essa demonstrada no item a) da Figura 35. De seguida, procedeu-se à pesagem da resina e endurecedor e respetiva mistura e respetiva introdução em vácuo (de forma a remover o ar existente na mistura da resina), ilustrada através do item b) e c) da Figura 35. No caso das placas de resina, após mistura a vácuo, esta é vazada diretamente para o molde, sendo ilustrado como item f) e g) na Figura 35.

Por outro lado, as placas de resina + reforço, sofrem um processo intercalar, como ilustrado no item d) e e), onde se procede à pesagem e à introdução do reforço na mistura da resina. Posteriormente esta mistura é introduzida na cavidade do molde, sendo a sua cura efetuada numa estufa de vácuo, tal como demonstra o item h) da Figura 35, no caso desta resina o processo de cura ocorre durante 8 horas.



Figura 35 – Apresentação das várias fases de processamento das placas produzidas. [27]

### 3.4. Placas processadas

As placas foram produzidas em concordância com as frações mássicas de reforços e resina descritos na seguinte tabela.

Tabela 5 – Frações mássicas das várias placas processadas.

Placas	Constituição do compósito	
	Resina	Frações mássicas de reforço
<b>Resina L74</b>	L74	----
<b>Resina L74 + 1% NTC</b>	L74	1% nanotubos de carbono (NTC)
<b>Resina L74 + 3% NTC</b>	L74	3% nanotubos de carbono (NTC)
<b>Resina L74 + 1% NPCFe</b>	L74	1% nanopartículas de carbonilo de ferro (NPCFe)
<b>Resina L74 + 3% NPCFe</b>	L74	3% nanopartículas carbonilode ferro (NPCFe)

Tal como referido no início deste capítulo, as placas utilizadas foram processadas pelo colega Nuno Ascenso, na concretização do seu projeto. Por esse facto, apenas cinco placas (ilustradas na Figura 36), resultaram do seu projeto, uma por cada material exposto na Tabela 5, resultando numa necessidade extrema de aproveitamento das placas e num reduzido número de provetes resultantes.



Figura 36 – Representação das placas produzidas de base em resina e respetivos reforços.

### 3.5. Preparação de provetes

As maquinagem dos provetes foram conseguidas através de corte, com recurso a uma serra e uma fresa convencional, existentes no Laboratório de Engenharia Mecânica (LEM) da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria.

A extrema limitação de geometria, impossibilitou a conceção dos provetes, de acordo, com as normas existentes para os processos experimentais a realizar.

A Figura 37 apresenta o desenho representativo dos parâmetros variáveis dos provetes produzidos. Estas dimensões são apresentadas na Tabela 6 e a sua variação ocorre devido à necessidade de aproveitamento máximo das placas e pela limitação de quantidade de material disponível. É importante ainda mencionar que embora exista variação entre dimensões dos provetes, esta variação apenas ocorre em provetes de materiais diferentes, para provetes entre o mesmo material, houve imposição de garantir dimensões iguais entre os mesmos.

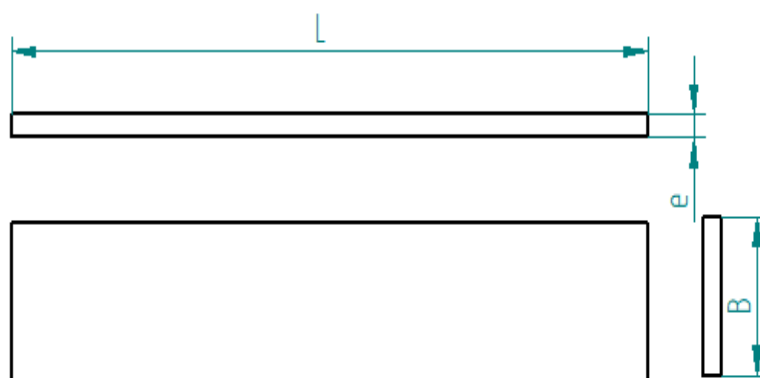


Figura 37 – Desenho dimensional dos provetes resultantes.

Tabela 6 – Dimensões dos provetes produzidos.

Provetes	Quantidade de provetes	L (comprimento) [mm]	B (largura) [mm]	e (espessura) [mm]
<b>Resina L74</b>	3 unidades	108,55	28	4
<b>Resina L74 + 1% NTC</b>	3 unidades	145,2	27,6	4
<b>Resina L74 + 3% NTC</b>	3 unidades	146,5	27,6	4
<b>Resina L74 + 1% NPFe</b>	3 unidades	144,15	27,6	4
<b>Resina L74 + 3% NPFe</b>	3 unidades	132,8	28	4

### 3.6. Extensómetros

A aplicação da extensometria neste trabalho foi um dos pilares importantes na caracterização do material em estudo. A elevada sensibilidade dos extensómetros permitiu a descrição exata e precisa das propriedades dos vários compósitos apresentados.

#### 3.6.1. Definição

A extensometria permite a análise experimental das extensões, com capacidade de determinar as deformações provocadas por carregamento ou sob efeito da temperatura, numa determinada região. A utilização dos extensómetros permitiu conhecer em várias direções as extensões provocadas pelas forças aplicadas.

Os extensômetros são sensores compostos por uma camada muito fina de material condutor, rodeada por um material isolante, colados sobre a superfície do material com recurso a adesivos como epóxi ou cianoacrilatos.

No entanto, existe necessidade de selecionar o extensómetro apropriado, o que depende da aplicação e das características do material a testar, tal como identificado, mais à frente neste capítulo.

Em 1856, surge os primeiros resultados obtidos através de extensómetros apresentados por W. Thomson e L. Kelvin à Royal Philosophical Society de Londres. Nestas observações existia claramente uma relação entre resistência eléctrica e algumas propriedades físicas.

A resistência eléctrica de um condutor pode ser calculada através da equação (1):

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (1)$$

onde  $R$  representa a resistência eléctrica,  $\rho$  a constante de condutividade,  $L$  o comprimento do condutor e  $A$  a área da seção transversal.

Os fios de resistência representados na Figura 38, alteram a sua resistência de acordo com pequenos deslocamentos estruturais, transmitidos mecanicamente ao extensómetro na zona onde está aplicado. [62]

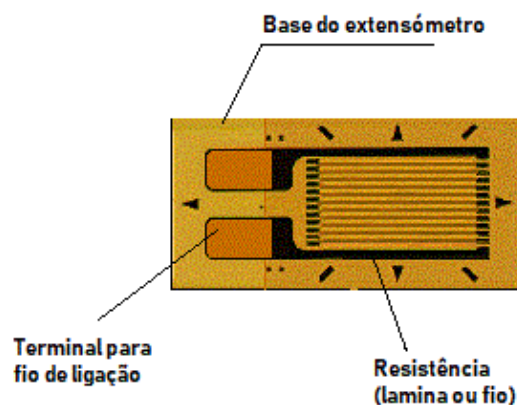


Figura 38 – Esquema representativo de um extensómetro. (adaptada de [63])

Os extensômetros são diferenciados pela sua sensibilidade à deformação, parâmetro esse que é definido pelo respectivo *gauge fator* ( $GF$ ) determinado pelos seus fabricantes, dependendo de cada tipo de extensômetro. [64] Esta relação é dada pela equação (2):

$$GF = \frac{\Delta R}{R \varepsilon} \quad (2)$$

Em caso de obtenção de resultados provenientes dos extensômetros, neste caso, dois extensômetros unidirecionais, resulta duas variáveis, nomeadamente, extensão longitudinal ( $\varepsilon_x$ ) (no sentido da força exercida) e extensão transversal ( $\varepsilon_y$ ) (no sentido perpendicular à força exercida). A relação entre ambas determina o coeficiente de poisson, apresentado na equação (3):

$$\nu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} \quad (3)$$

Nos materiais isotrópicos as deformações transversais e longitudinais possuem sinais opostos, isto é, quando a força é aplicada no sentido da deformação longitudinal o material aumenta de tamanho neste sentido, por consequência diminui no sentido oposto, onde ocorre a deformação transversal, por consequência possui assim um sinal negativo, pelo que é este o motivo da utilização do sinal negativo na equação. É ainda importante referir que o coeficiente de poisson permite a determinação da isotropia ou anisotropia dos materiais. [64]

### 3.6.2. Escolha dos extensômetros

A escolha dos extensômetros a utilizar recai sob os seguintes parâmetros:

1. Selecionar o local de instalação e medição a efetuar – Os provetes são lisos, simétricos e homogêneos, pelo que o local selecionado para a introdução do extensômetro, está de acordo, com uma das superfícies caracterizadas por ter maior área. Neste trabalho, a medição a determinar é a deformação do provete, sendo necessária a verificação da deformação longitudinal e deformação transversal, assim sendo, o extensômetro deve ser introduzido na posição central do provete, alinhado com o sentido da deformação e perpendicular a esta.
2. Seleção do tipo do extensômetro – Existe vários tipos de extensômetros, como principais é possível identificar dois tipos de extensômetros, extensômetros uniaxiais e extensômetros roseta. Pela necessidade de medir apenas em duas direções, selecionou-se extensômetro do tipo uniaxial.
3. Seleção da resistência do *hardware* a utilizar – Os componentes de hardware disponível para utilização neste trabalho foram os componentes da *National Instruments* de referência NI-9944 (apresentado na secção 3.6.4), a respetiva resistência deverá apresentar-se em concordância com a resistência dos extensômetros. [62]

Neste caso o componente NI-9944 (apresentado na secção 3.6.4) está dimensionado para resistências de 120 Ohm, pelo que a escolha dos extensómetros, recaiu sob extensómetros com resistências de 120 Ohm.

A deformação nos extensómetros, ocorre com a variação de resistência que é conseguida através do circuito de uma ponte de Wheatstone Quarter Brindge I (Figura 39).

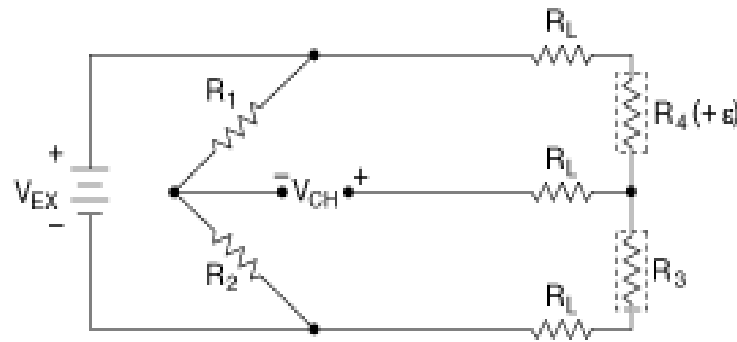


Figura 39 – Esquema representativo do circuito elétrico da ponte de Wheatstone da Quarter Brindge I. [64]

Os extensómetros utilizados são produzidos pela TML (Tokyo Sokki Kenkyujo Co., Ltd) e apresentam-se com referência BFLA-5-3, sendo ilustrada as suas propriedades na Figura 40. Foram utilizados dois extensómetros por provete, em que cada um foi posicionado no sentido longitudinal e no transversal, de acordo com a centralidade do provete e em concordância com os parâmetros mencionados no início desta secção.

O *gauge factor* é um dos fatores representativos em cada tipo de extensómetro, sendo este o indicador de relação entre a resistência eléctrica (R) e a extensão ( $\epsilon$ ), os quais são apresentados na Figura 40.

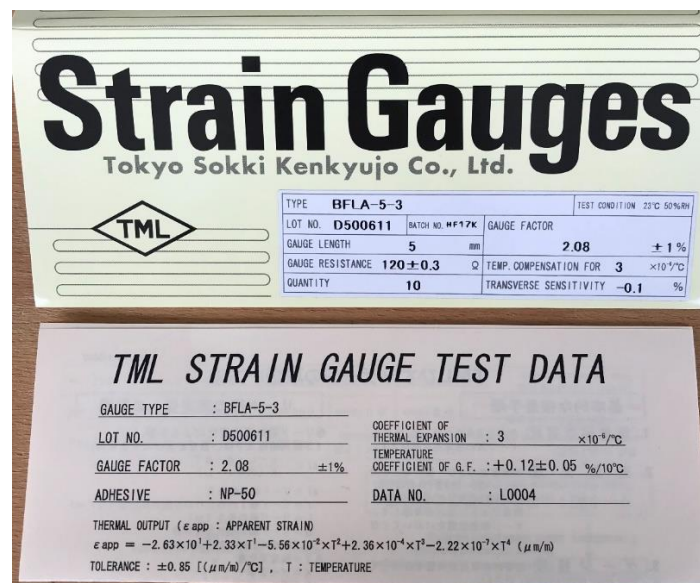


Figura 40 - Propriedades dos extensómetros utilizados com a referência BFLA-5-3.

### 3.6.3. Aplicação de extensómetros

No seguimento da utilização da extensometria nos ensaios a realizar, procedeu-se à preparação dos provetes e respetiva aplicação dos extensómetros.

Os principais procedimentos a ter em conta na aplicação dos extensómetros são definidos pelas seguintes etapas, remoção de impurezas (p.e. tintas e desmoldante), marcação do local de aplicação do extensómetro, colagem do extensómetro e por fim, conexão do fio de ligação do extensómetro com o aparelho de recolha de dados. De forma mais detalhada é apresentada se seguida as várias etapas efetuadas na aplicação dos extensómetros nos provetes do material a testar.

Etapa 1 - Preparação da superfície da zona de colagem do extensómetro através de um ligeiro desgaste com recurso a uma lixa de grão fino, de forma a garantir uma superfície homogénea, permitindo assim, uma colagem aderente (processo identificado como nº1 da Figura 41).

Etapa 2 – A aplicação do desengordurante na zona selecionada, serve para remoção de gorduras existentes na superfície (nº2 – Figura 41).

Etapa 3 – A centralização dos extensómetros no provete foi um dos requisitos mencionados na seção 3.6.1, de forma a garantir um alinhamento correto e central, segundo o sentido da deformação (nº3 e nº4 da Figura 41).

Etapa 4 – Preparada a superfície, segue-se a colagem do extensómetro, numa primeira fase é utilizada fita-cola, que permite um melhor manuseamento do extensómetro durante a colagem (nº5 – Figura 41). A aderência do extensómetro à superfície é feita através da aplicação da adesivo de cianoacrilato, mais conhecida por supercola 3 e respetiva aplicação de pressão, garantido uma boa aderência (nº 6 – Figura 41).

Etapa 5 – Por fim é aplicado verniz transparente no extensómetro colado, isto para evitar a oxidação e proteção do mesmo. Posteriormente ainda foi necessário soldar os cabos de ligação com os terminais dos extensómetros.

Etapa 6 – Devido à necessidade de se fixar os provetes nos suportes adequados a ensaiar, sem que as amarras danifiquem o provete, existiu necessidade de introduzir talas de suporte nas zonas a fixar.

O item nº8 da Figura 41, ilustra os diversos provetes preparados.



Figura 41 – Aplicação dos extensómetros nos provetes.

### 3.6.4. Recolha de dados através do Software LABVIEW

A recolha dos dados provenientes dos extensómetros foi adquirida através do LabVIEW (*Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench*). Este é um software criado pela National Instruments, essencialmente utilizado em aplicações teste, que permitem a medição e controlo, através de acesso de hardware, possibilitando a captação de dados. A programação é realizada por modelos de fluxo de dados, que concede aquisição de dados e respetiva manipulação. Os programas elaborados com recurso ao LabVIEW são chamados de VI's (*virtual instrument*), em que cada VI contém um painel frontal e um diagrama de blocos, onde é utilizada a linguagem G (programação gráfica).

O painel frontal tem a função de interação entre o usuário e o programa, este permite a visualização de indicadores e os controlos (como por exemplo, gráficos, botões, visores etc.) escolhidos pelo utilizador. Cada controlo corresponde a uma entrada e a cada indicador é lhe atribuído uma saída, sendo o processo sequenciado por um diagrama de blocos, visualizado no painel frontal. Os controlos e indicadores são divididos em várias categorias, o que facilita a sua procura, sendo os mais utilizados os numéricos, os string e os booleanos.

Após seleção dos controladores e indicadores, pode-se criar códigos em linguagem G através da montagem sequencia de diagrama de blocos. Os objetos apresentados na montagem representam-se como ícones de funções e constantes, que possuem entradas e saídas, montadas de acordo com as opções pretendidas. O facto das funções apresentarem-se por categorias e por ícones, permite facilitação durante a sua seleção.

De seguida é apresentado o painel frontal (Figura 42) e o respetivo diagrama de blocos (Figura 43), utilizado na recolha dos dados provenientes dos extensómetros neste trabalho.

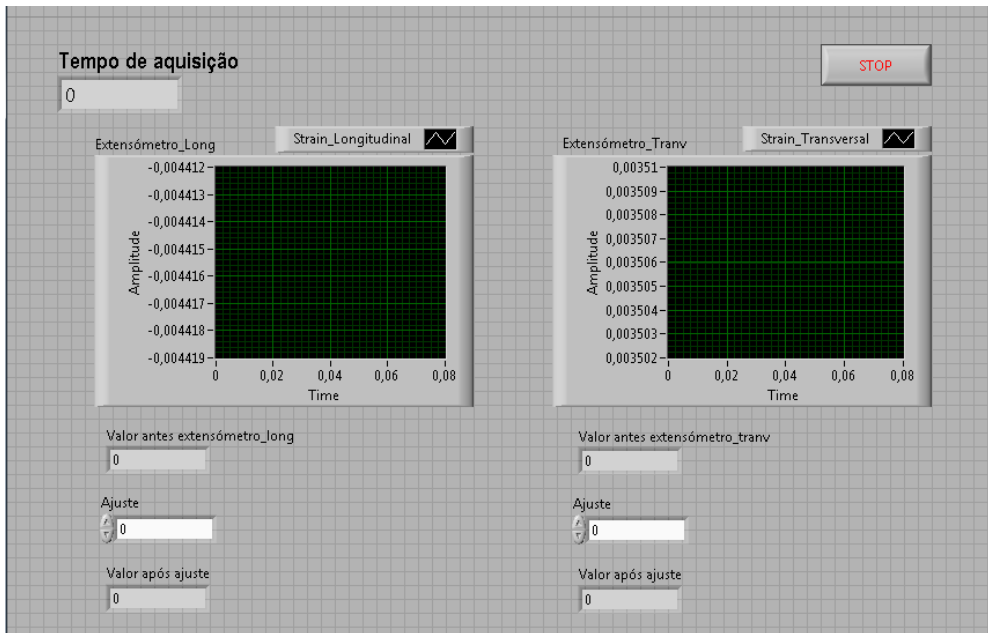


Figura 42 – Apresentação do painel frontal desenvolvido para a realização deste trabalho.

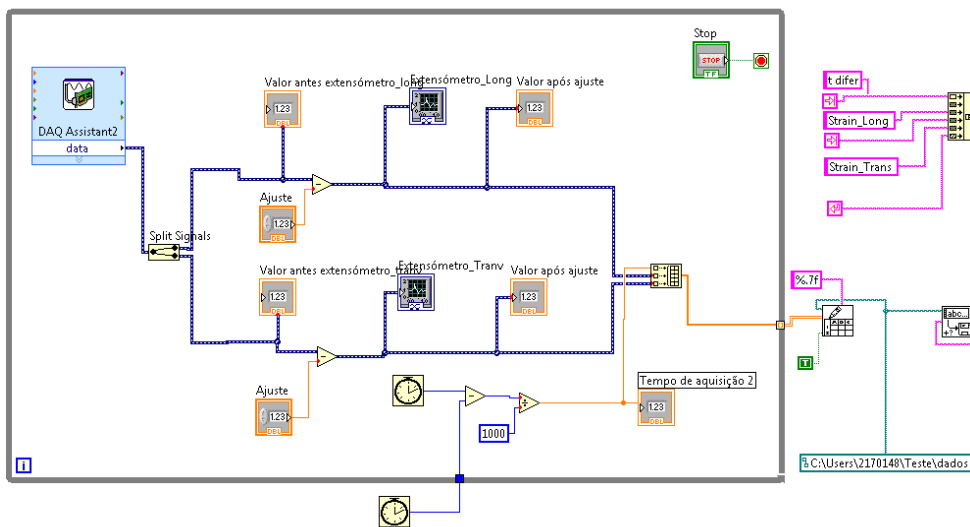


Figura 43 – Apresentação do diagrama de blocos desenvolvido para a realização deste trabalho.

Como indicado anteriormente, a obtenção de dados é visualizada através do software LabVIEW, mas isto só é possível, com recursos ao sistema DAQ, composto por sensores, hardware de aquisição e medição de dados. A aquisição de dados, consiste num processo de medição elétrico ou físico, como por exemplo, corrente, tensão, temperatura, pressão, vibração, força, deformação, entre outros, que é enviado para o computador e tratado pelo software.

O hardware de aquisição de dados utilizado foi o chassi da NI cDAQ-9172, com o condicionador de sinal NI 9237 e os componentes NI-9944 (ilustrados na Figura 44, Figura 45, respetivamente). A conexão entre os hardwares e os extensómetros é realizada pela ligação por cabo entre as extremidades dos extensómetros e o componente NI-9944 apresentado na Figura 45.



Figura 44 – Representação do chassi cDAQ-9172 (à esquerda) e do módulo NI-9237 (à direita). [65]



Figura 45 – Representação do componente NI-9944. [64]

A conexão entre o extensómetro e o componente NI-9944 é apresentada pelo diagrama de conexão da *Measurement & Automation Explorer* (MAX), representado na Figura 46. É importante referir que o NI-9944 utilizado, possui resistência de 120 Ohm, sendo o valor da resistência presente nos extensómetros seleccionados.

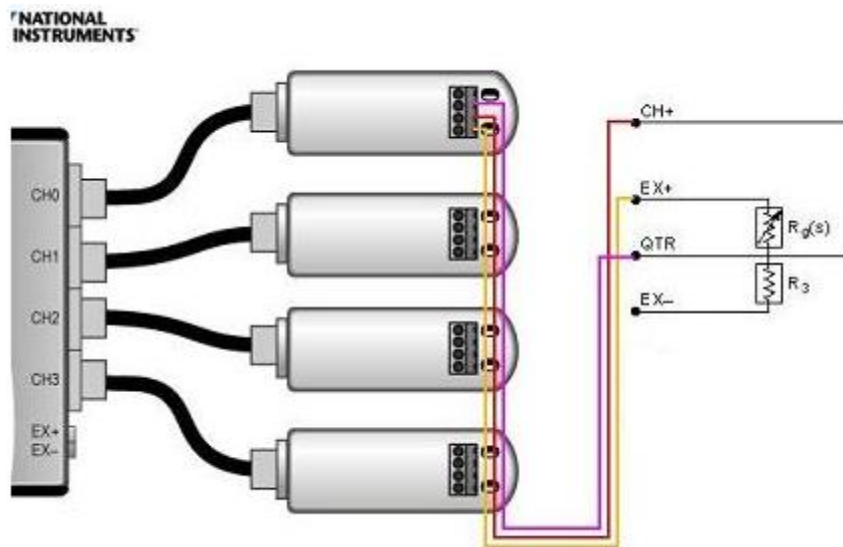


Figura 46 – Guia de conexão do NI- 9944 apresentado pelo software MAX. [64]

A utilização do hardware NI-9237 em conjunto com o NI-9944 e com auxílio do guia de conexão (Figura 46), remete-nos a indicação que o medidor de tensão é ligado a dois condutores, nomeadamente, no pino 0 (Ex+) e no pino 1 (IN+ e QTR), assim sendo, no contexto deste trabalho foi utilizado três fios de ligação, de modo a reduzir o possível ruído existente, em que o terceiro fio do extensómetro é conectado ao pino 2 (QTR), de acordo com o esquema identificado na Figura 47.

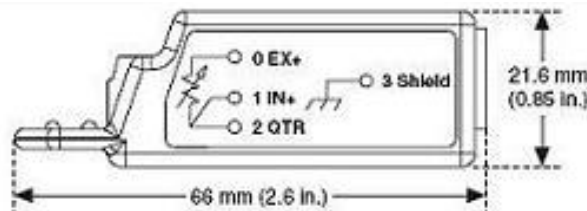


Figura 47 – Esquema de conexão no componente NI-9944 com o extensómetro. [64]

### 3.7. Procedimentos experimentais utilizados para os diferentes ensaios

As características dos materiais compósitos processados foram determinadas em concordância com o conjunto de ensaios realizados expostos nesta secção.

#### 3.7.1. Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram executados no equipamento universal de laboratório da marca Instron e modelo 4505, ilustrado na Figura 50, associado ao programa “*testexpertII*”, com uma célula de carga de 5 kN.

Os ensaios realizados foram executados e calculados segundo a norma ASTM D3039 [1], apropriada para determinação de propriedades de compósitos de matriz polimérica. As amostras foram condicionadas a uma temperatura aproximada de 23° graus.

É importante referir que não foi possível obter a dimensões pretendidas dos provetes em causa, segundo a norma ASTM D3039 [2], visto não ser possível garantir o comprimento total exigido, devido às dimensões do molde. Por outro lado, também não foi possível garantir a largura do provete, nem a quantidade mínima de provetes teste exigida pela norma, devido ao motivo exposto no início do capítulo 3.



Figura 48 – Equipamento universal utilizado nos ensaios de tração.

O equipamento universal, possui uma consola de controlo conectado a um computador, com capacidade de obter dados com recurso a um *software* específico que permite o controlo e o tratamento de todos os parâmetros, como por exemplo, força, velocidade de deslocamento, deslocamento, entre outros.

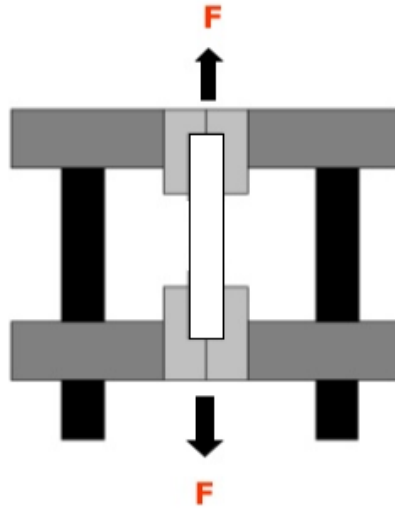


Figura 49 – Esquema representativo do ensaio de tração. [66]

Na Figura 49, onde  $F$  representa a força aplicada pelo equipamento no provete através das amarradas devidamente aplicadas nas extremidades do provete.

A tensão de tração ( $\sigma_{tração}$ ) é calculada pela equação (4):

$$\sigma_{tração} = \frac{F}{A} \quad (4)$$

Onde  $F$  representa a força aplicada sobre unidade a área transversal  $A$  do provete.

De acordo com a lei de Hooke, com validade apenas no regime elástico, é conhecido que o módulo de elasticidade da tração é obtido através da equação (5):

$$\sigma_{tração} = E_{tração} \times \varepsilon \quad (5)$$

Onde a  $E_{tração}$  representa o módulo de elasticidade de tração, sendo  $\varepsilon$  a deformação aplicada no provete em análise.

Ao substituir a equação (4) na equação (5), obtém-se a equação que permite calcular o módulo de elasticidade de tração (6):

$$E_{tração} = \frac{F}{A\varepsilon} \quad (6)$$

A extensão é calculada através da relação encontrada na equação (7):

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad (7)$$

Onde  $L$  representa a distância entre amarras e  $\Delta L$  o alongamento admitido no provete.

### 3.7.2. Ensaio de flexão em três pontos

Os ensaios de flexão em três pontos foram executados no equipamento universal de laboratório da marca Instron e modelo 4505, ilustrado na Figura 50, associado ao programa “*testexpertII*”, com uma célula de carga máxima de 5kN.

Os ensaios realizados foram executados e calculados segundo a norma ASTM D790 [1], apropriada para determinação de propriedades de materiais plásticos reforçados. As amostras foram condicionadas a uma temperatura aproximada de 23° graus.

É importante referir que não foi possível obter as dimensões pretendidas dos provetes em causa, segundo a norma ASTM D790 [1], visto não ser possível garantir o comprimento total, a largura e a quantidade mínima de provetes teste exigida pela norma, devido ao motivo exposto no início do capítulo 3.

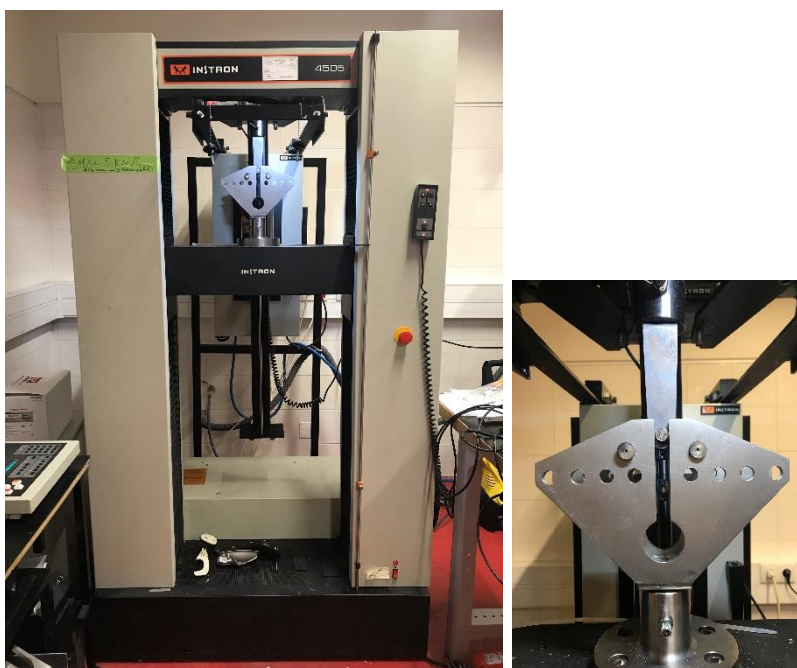


Figura 50 – Equipamento universal utilizado nos ensaios de flexão em três pontos.

Tal como indicado anteriormente, o equipamento possui uma consola de controlo conectado a um computador, com capacidade de obter dados com recurso a um *software* específico que permite o controlo e o tratamento de todos os parâmetros, como por exemplo, força, velocidade de deslocamento, deslocamento, entre outros.

A Figura 51 representa a forma esquemática dos ensaios realizados à flexão em três pontos.

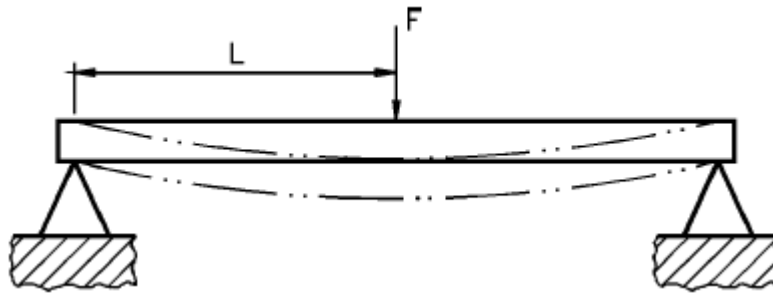


Figura 51 – Representação esquemática do ensaio à flexão em 3 pontos. [67]

Onde  $L$  é a distância entre apoios e  $F$  a força aplicada pela punção.

A tensão de flexão dos ensaios à flexão em três pontos é dada pela equação (8):

$$\sigma_{flex} = \frac{M_f y}{I} \quad (8)$$

Em que  $M_f$  corresponde ao momento fletor,  $y$  corresponde á distância da linha neutra e o  $I$  é o momento de inércia da secção.

Por sua vez o momento de inércia é calculado pela equação (9):

$$I = \frac{be^3}{12} \quad (9)$$

O momento fletor nos ensaios à flexão em três pontos é representado pela equação (10):

$$M_f = \frac{FL}{4} \quad (10)$$

Sendo que  $F$  representa a força aplicada da punção no provete e o  $L$  a distância entre dois suportes.

Sabendo ainda que a distância da linha neutra é admitida pela equação (11):

$$y = \frac{e}{2} \quad (11)$$

Substituindo na equação (8) a equação (9) e (10) e em correspondência com a norma D970, obtém-se a equação (12) que permite calcular a tensão de flexão:

$$\sigma_{flex} = \frac{3FL}{2be^2} \quad (12)$$

De acordo com a norma D790, a extensão é calculada com recurso à equação (13):

$$\varepsilon = \frac{6\delta e}{L^2} \quad (13)$$

Substituindo na equação (13) a equação (12), tem-se que o módulo de elasticidade de flexão é apresentado na seguinte equação (14):

$$E_{flex} = \frac{3FL}{2\varepsilon be^2} \quad (14)$$

A equação (15) representa a equação da linha neutra para um ensaio de flexão em três pontos, sendo a aplicação da força centrada no provete, tal como indicado no esquema da Figura 51.

$$\delta = \frac{FL^3}{48EI} \quad (15)$$

Onde  $\delta$  admite ser a flecha obtida nos ensaios de flexão, F a força aplicada, L a distância entre suportes fixos, E o módulo de elasticidade e por fim I momento de inércia já apresentado anteriormente.

## 4. Apresentação e discussão de resultados

Este capítulo apresenta os resultados obtidos relativos à caracterização das propriedades mecânicas do material em estudo, com relevância na sua influência na variação de frações mássicas admitidas para os diferentes materiais, apresentadas nos capítulos anteriores.

### 4.1. Ensaio de tração.

Os ensaios de tração foram realizados á temperatura ambiente, com os parâmetros de velocidade de deformação e a distância entre amarras apresentadas na Tabela 7.

A Tabela 7 apresenta o planeamento dos ensaios de tração realizados e respetivos parâmetros utilizados nos mesmos.

Tabela 7 – Planeamento de ensaios de tração, com objetivo de atingir a rotura dos materiais.

<b>Planeamento de ensaios – Ensaio de tração</b>					
	<b>Ensaio 1</b>	<b>Ensaio 2</b>	<b>Ensaio 3</b>	<b>Ensaio 4</b>	<b>Ensaio 5</b>
<b>Material</b>	<b>Resina L74</b>	<b>Resina L74 + 1%NTC</b>	<b>Resina L74 + 3%NTC</b>	<b>Resina L74 + 1%NPCFe</b>	<b>Resina L74 + 3%NPCFe</b>
<b>Força Máxima [N]</b>	Até rotura	Até rotura	Até rotura	Até rotura	Até rotura
<b>Velocidade de deformação [mm/min]</b>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
<b>Distância entre amarras (L) [mm]</b>	39,6	93	94	98	94

Os resultados obtidos nos ensaios de tração referidos anteriormente estão ilustrados na Tabela 8, nomeadamente, forças máximas encontradas, alongamento máximo e respetiva área de secção.

Tabela 8 – Resultados obtidos no ensaios de tração que promoveram a rotura dos provetes.

Provetes	$F_{m\acute{a}x}$ [N]	$\Delta L$ máx. (alongamento) [mm]	Área da secção [mm <sup>2</sup> ]
<b>L74</b>	4983	1,92	112
<b>L74 + 1% NTC</b>	1416	0,50	110,4
<b>L74 + 3% NTC</b>	1877	0,70	112
<b>Resina L74 + 1% NPCFe</b>	2033	0,69	110,4
<b>Resina L74 + 3% NPCFe</b>	1210	0,32	110,4

Após obtenção dos resultados provenientes da máquina universal, realizou-se o tratamento de dados com recurso às equações (4) e (7), com o objetivo de determinar a resistência de tração, a partir da variação da tensão de tração por extensão de cada material em estudo.

Convertendo os dados resultantes na perspetiva de gráfico, obteve-se as curvas de tração da Figura 52, Figura 53 e Figura 54, onde o eixo das ordenadas representa a tensão de tração ( $\sigma$ ) e no eixo das abcissas a extensão ( $\epsilon$ ). Procedeu-se à análise das curvas individualmente, de forma a possibilitar a comparação entre os provetes de resina base (L74) e os provetes reforçados com as diferentes frações mássicas (L74 + 1% NTC, L74 + 3% NTC, L74 + 1% NPCFe e L74 + 3% NPCFe).

De seguida, de forma sequencial é apresentado os resultados obtidos pelos provetes reforçados com NTC (Figura 52), com NPCFe (Figura 53) e por fim comparação global entre os materiais em estudo (Figura 54).

As figuras mencionadas anteriormente são curvas típicos de um polímero frágil, isto porque, a curva tensão/extensão, apresenta na maior parte das vezes rotura durante o regime elástico, não havendo um regime plástico significativo onde a extensão aumente drasticamente para uma terminada tensão.

Numa primeira análise da Figura 52 e com caracter significativo, verifica-se que a L74 admite suportar valores de tensão máxima significativamente mais elevados, quando comparados com os provetes reforçados. Assim sendo, de forma mais pormenorizada, a resina L74 apresenta uma tensão máxima aproximada de 42 MPa, enquanto isso a L74 + 1% NTC e L74 + 3% NTC, apresenta valores de 15 MPa e 12 MPa, respetivamente, resultando uma diferença de 64% e 71% em relação à L74. Com isto, conclui-se que relativamente à influência do material de reforço, quanto maior a fração mássica adicionada de NTC, maior a respetiva tensão máxima, tal como era previsto e referido na secção 0.

Para uma conclusão mais detalhada, quanto à influência do reforço adicionado é necessário analisar novamente o Figura 52 para um determinado valor de extensão, onde seja possível a análise das três curvas em simultâneo, como por exemplo, quando a extensão admite um valor aproximado de 0,004. Com isto, verifica-se que para o mesmo valor de extensão os materiais admitem as seguintes tensões de tração de 6,51, 9,70 e 9,05 MPa para L74, L74 + 1% NTC e L74 + 3% de NTC, respetivamente. Isto significa que existe um aumento de rigidez de tração com a adição de reforço, no entanto, verifica-se que essa resistência diminui com o aumento da fração mássica dos reforços introduzidos, embora seja necessário ter em conta, que este aumento da fração mássica, diminui a tensão máxima admitida, tal como já referido anteriormente.

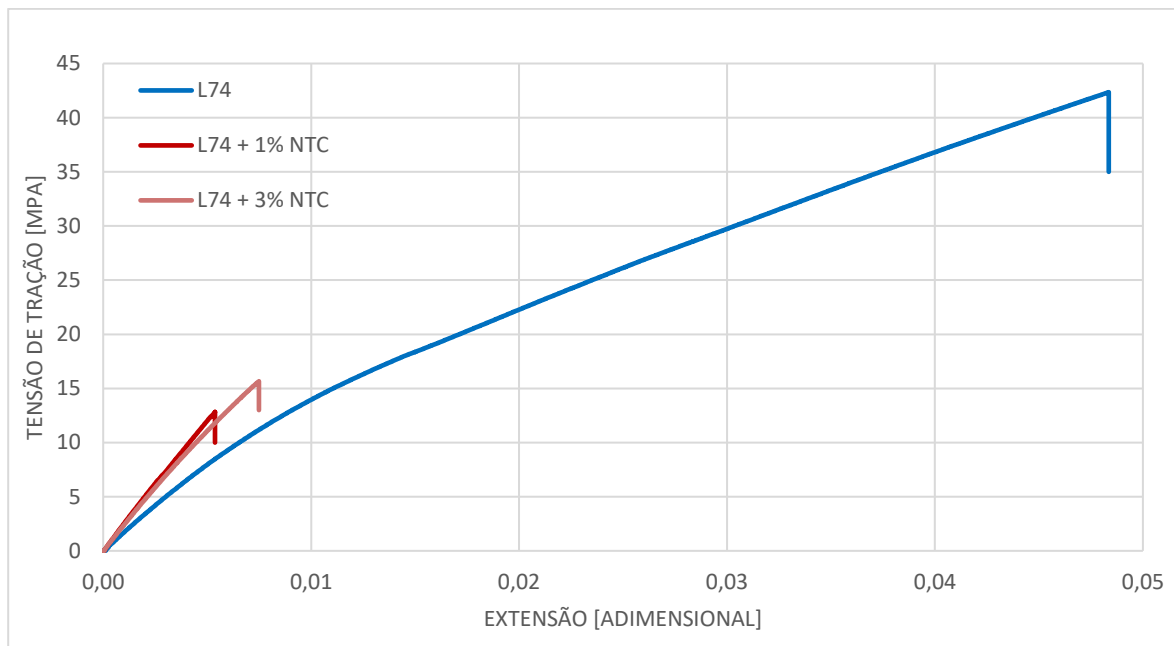


Figura 52 - Curvas de tensão de tração/extensão da L74, L74 + 1% NTC e L74 + 3% NTC.

O Figura 53 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de tração da L74, comparativamente com os provetes reforçados com NPCFe.

Tal como verificado anteriormente, a L74 ilustra uma diferença significativamente relevante quanto à tensão máxima, comparativamente aos provetes reforçados. Ainda relativamente a estes últimos é possível verificar um decréscimo da tensão de tração máxima, com o aumento da fração mássica de NPCFe. Este decréscimo é apresentado com os valores de 42 MPa, 16 MPa e 9 MPa para L74, L74 + 1% NPCFe e L74 + 3% NPCFe, respetivamente e apresenta uma diferença de tensão de tração, na ordem dos 61% e 78%, que corresponde à comparação entre L74 com a L74 + 1% NPCFe e com L74+ 3% NPCFe, respetivamente.

Para uma conclusão mais detalhada, quanto à influência do reforço adicionado é necessário analisar novamente o Figura 53 para um determinado valor de extensão, onde seja possível a verificação das três curvas em simultâneo, como por exemplo, quando extensão admite um valor aproximado de 0,002. Neste caso, verifica-se que para o mesmo valor de extensão os materiais

admitem as seguintes tensões de tração de 3,40, 5,31 e 5,38 MPa para L74, L74 + 1% NPCFe e L74 + 3% de NPCFe, respetivamente. Isto significa que existe um aumento significativo de rigidez de tração com a adição de reforço, no entanto, essa resistência admite apenas um ligeiro aumento com a fração mássica dos reforços introduzidos.

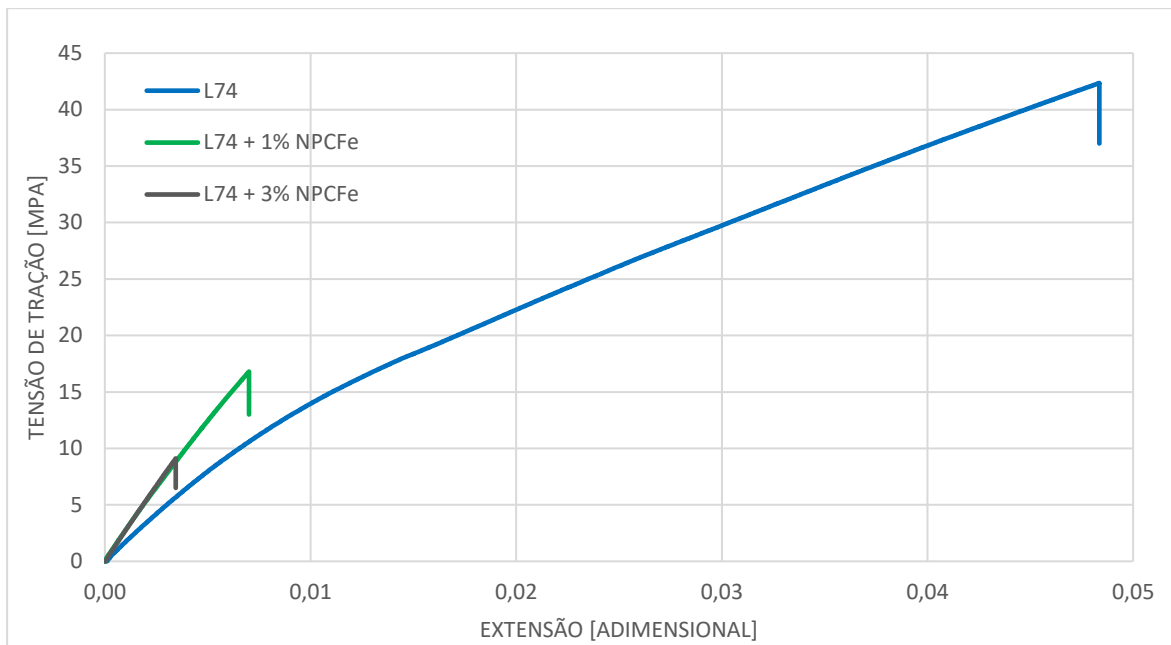


Figura 53 – Curvas de tensão de tração/extensão da L74, 1% NPCFe e 3% NPCFe.

O Figura 53 relacionada todas as curvas de tensão de tração/extensão para todos os materiais em estudo nesta dissertação.

Após análise individual anteriormente exposta, resume-se que os dois tipos de reforços em estudo (NTC e NPCFe), apresentam comportamente opostos, quando analisados por tipo de material. De uma forma geral, os provetes contendo L74 + 1% NPCFe e L74 + 3%NTC são os que apresentam uma melhor relação de valores de resistência à tração, sendo que a diferença entre ambos em termos percentuais é de 6% para a tensão de tração e de 5% para a extensão. Relativamente ao material restante a L74 + 1% NTC apresenta maior resistência, comparativamente à L74 + 3% NPCFe, na ordem dos 28% para tensão de tração e 35% para extensão do material.

Esta situação poder-se-á dever ao facto de não ser possível garantir que as amostras apresentadas contenham uma a boa dispersão de reforço, promovendo desta forma uma falha de ligação intermolécula, devido à aglomeração dos reforços e respetiva geometria.

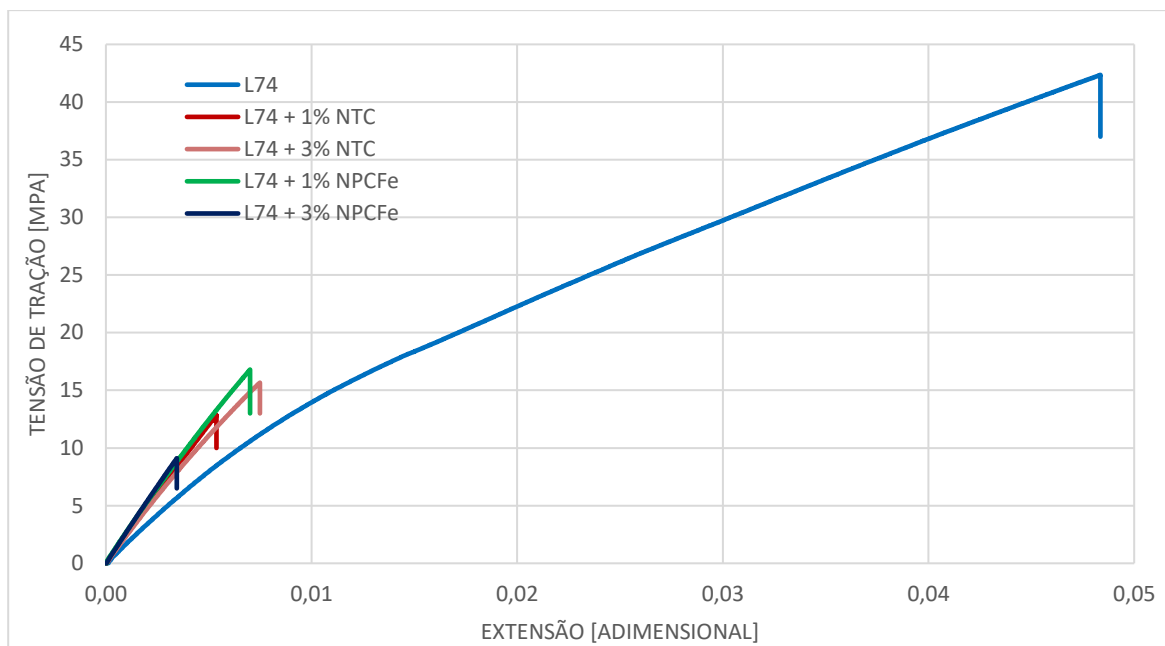


Figura 54 – Curvas tensão de tração/extensão relativa da L74, 1% NTC, 3% NTC, NPCFe e 3%NPCFe. 1%

Como exposto anteriormente, a utilização dos extensómetros eléctricos permite uma verificação e reconfirmação das extensões ocorridas durante os ensaios comparativamente aos resultados obtidos pela máquina universal, bem como a finalidade de caracterização do material relativamente ao coeficiente de poisson.

A Tabela 9 ilustra os resultados da extensão verificada nos extensómetros, na máquina universal e respetivo coeficiente de poisson.

Ao analisar os resultados da Tabela 9, verifica-se que em ambos os equipamentos apresentam valores de extensão longitudinal aproximada, o que certifica a veracidade de resultados. A diferença entre os dois equipamentos encontra-se identificada na tabela abaixo e apresenta uma média de variação de 13,8%.

Embora este ainda seja um valor significativo é necessário ter em conta a sua origem, nomeadamente, pelo facto destes aparelhos apresentarem uma gama extremamente pequena e precisa, sendo que existe um leque de variação de parâmetros envolvidos em ambos os equipamentos, nomeadamente, na preparação dos provetes/extensómetros e garantias de uma boa dispersão de reforço.

O coeficiente de poisson apresenta valores relativamente semelhantes (Tabela 9) e concordantes com o tipo de material base, o permite concluir que este material é um material com características isotrópicas, comparativamente com outros valores de materiais isotrópicos.

Tabela 9 – Resultados obtidos das extensões e coeficientes de poisson.

	Extensómetros		Máquina	Diferença para extensão longitudinal	Coeficiente de Poisson
	Extensão Longitudinal	Extensão Transversal	Extensão Longitudinal		
<b>L74</b>	0,045340	- 0,01110	0,04835	6,2%	0,2448
<b>L74 + 1% NTC</b>	0,004462	- 0,000990	0,00537	16,9%	0,2142
<b>L74 + 3% NTC</b>	0,006488	- 0,001418	0,007489	13,4%	0,2185
<b>L74 + 1% NPCFe</b>	0,005755	- 0,001290	0,00701	17,9%	0,2242
<b>L74 + 3% NPCFe</b>	0,002904	- 0,000652	0,00334	14,5%	0,2245
	Média			13,8%	

Em relação à extensão após rotura e num contexto geral é possível verificar que existe uma influência significativa perante adição de reforço, tal como demonstra o Figura 55. Relativamente à influência da variação da fração mássica dos reforços em estudos, estes apresentam comportamentos opostos, isto é, os reforços de NTC apresentam uma diminuição de extensão máxima com o aumento da fração mássica, enquanto os reforços de NPCFe aumentam da extensão máxima com o aumento da fração mássica.

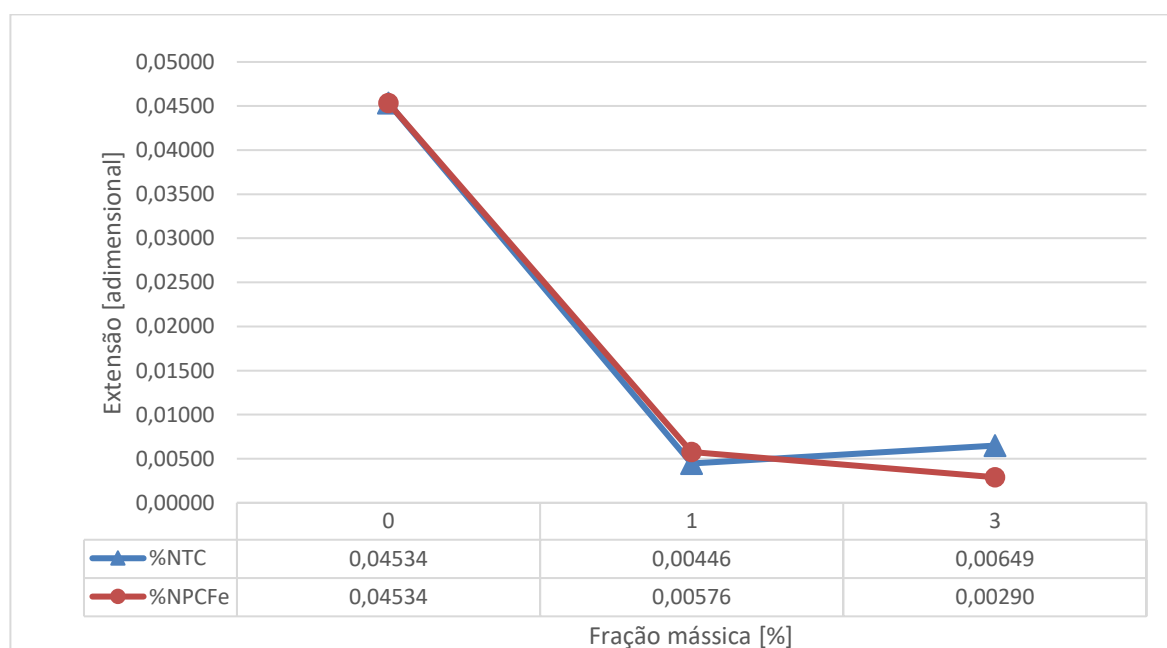


Figura 55 – Representação de gráfica da influência da quantidade de reforço inserido, na extensão das amostras, relativamente ao ensaio de tração.

Visto que o alongamento é um parâmetro que apresenta concordância direta com extensão, os resultados referidos anteriormente para a extensão máxima, enquadra-se na descrição e comportamento dos resultados dos alongamentos encontrados para cada material e identificados no Figura 56.

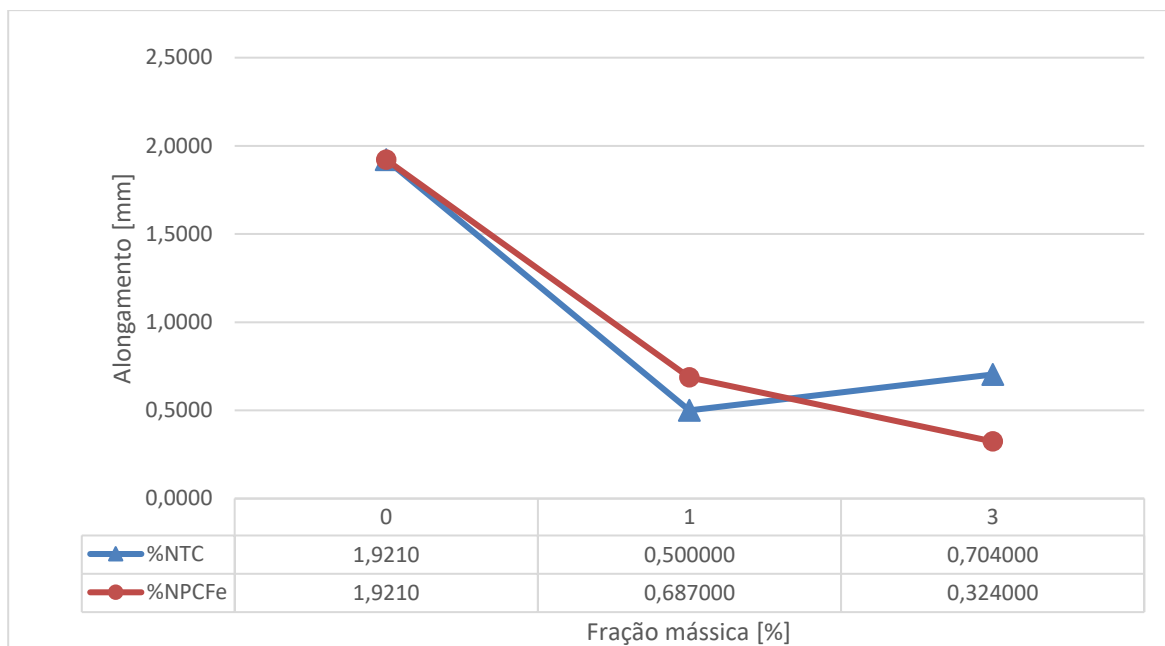


Figura 56 – Representação de gráfica da influência da quantidade de reforço inserido, no alongamento das amostras, relativamente ao ensaio de tração.

O módulo de elasticidade de tração foi calculado segundo a equação (6), referenciado para ensaios de tração do material em estudo e os seus resultados apresentados no Figura 57.

Em geral e no regime elástico é possível verificar que o módulo de elasticidade de tração, aumenta com a adição de reforço, comparativamente à resina base e apresenta um valor de 1,5 GPa. De forma mais detalhada temos que o aumento da fração mássica de NTC, diminui ligeiramente o valor do módulo de elasticidade de tração, com valores de 2,48 para 2,32 GPa, para L74 + 1% NTC e L74 + 3% NTC, respetivamente. Para os materiais reforçados com NPCFe, verifica-se que o aumento fração mássica, aumenta o módulo de elasticidade de tração de 2,32 para 2,46 GPa, isto para L74 + 1% NPCFe e L74 + 3% NPCFe, respetivamente.

A diferença entre os módulos de elasticidade de tração é de 3% de L74 + 3% NTC para L74 + 1% NTC e o de 5% para L74 + 1% NPCFe para L74 + 3% NPCFe.

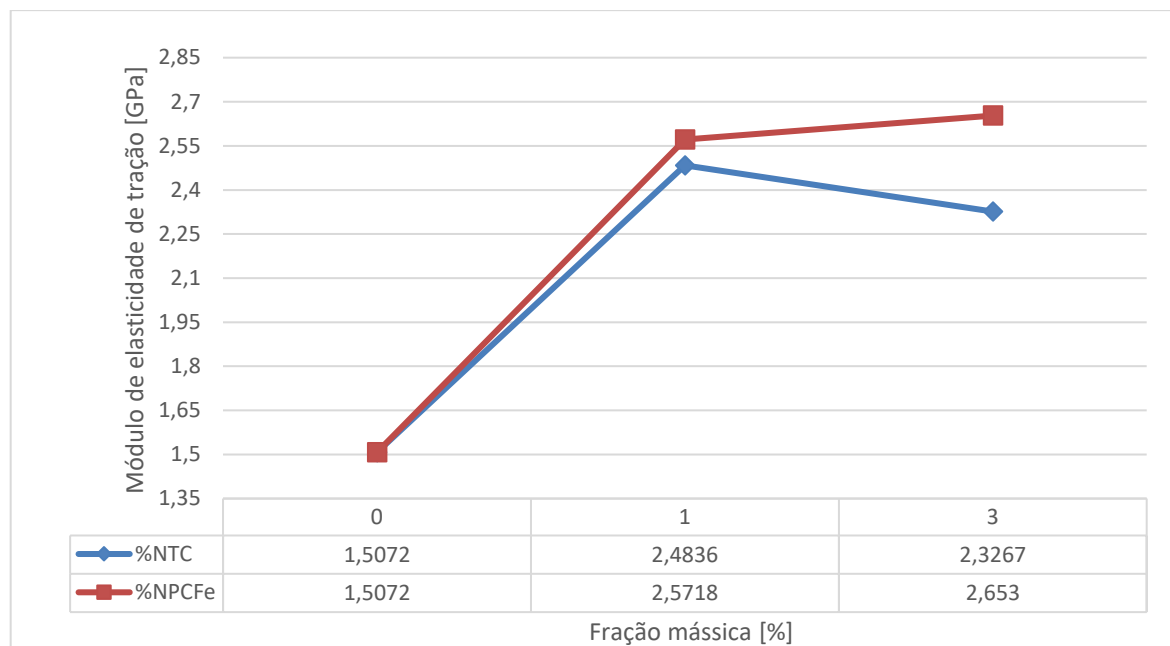


Figura 57 – Representação gráfica da influência da adição e variação da fração mássica inserida de NTC e NPCFe e respetivo módulo de elasticidade de tração nos ensaios de tração realizados.

#### 4.2. Ensaio de flexão em três pontos

Os ensaios de flexão foram realizados à temperatura ambiente, com os parâmetros de velocidade de deformação e distância entre suportes apresentados mais à frente.

A Tabela 10 apresenta o planeamento dos ensaios de flexão realizados e respetivos parâmetros utilizados nos mesmos.

Tabela 10 – Planeamento de ensaios de flexão, com objetivo de atingir a rotura dos materiais.

<b>Planeamento de ensaios – Ensaios de flexão</b>					
	<b>Ensaio 1</b>	<b>Ensaio 2</b>	<b>Ensaio 3</b>	<b>Ensaio 4</b>	<b>Ensaio 5</b>
<b>Material</b>	<b>Resina L74</b>	<b>Resina L74 + 1% NTC</b>	<b>Resina L74 + 3% NTC</b>	<b>Resina L74 + 1% NPCFe</b>	<b>Resina L74 + 3% NPCFe</b>
<b>Força máxima [N]</b>	Até rotura	Até rotura	Até rotura	Até rotura	Até rotura
<b>Velocidade de deformação [mm/min]</b>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
<b>Distância entre apoios (L) [mm]</b>	64	64	64	64	64

Os resultados obtidos nos ensaios de flexão referidos anteriormente são ilustrados na Tabela 11, nomeadamente, as forças máximas, as flechas máximas e respetiva distância entre suportes.

Tabela 11 – Resultados obtidos no ensaios de flexão que promoveram a rotura dos provetes.

<b>Provetes</b>	<b>F<sub>máx</sub> [N]</b>	<b>Flecha [mm]</b>	<b>L (distancia entre suportes) [mm]</b>
<b>L74</b>	335	3,46	64
<b>L74 + 1% NTC</b>	702	2,12	64
<b>L74 + 3% NTC</b>	661	2,08	64
<b>Resina L74 + 1% NPCFe</b>	2186	9,56	64
<b>Resina L74 + 3% NPCFe</b>	2072	7,79	64

Após obtenção dos resultados provenientes da máquina universal, realizou-se o tratamento de dados com recurso às equações (12) e (13), com o objetivo de obter a variação da tensão de flexão por extensão para cada material em estudo.

Convertendo os dados resultantes na perspetiva de gráfico, obteve-se a Figura 58, Figura 59 e Figura 60, onde o eixo das ordenadas representa a tensão de flexão ( $\sigma$ ) e no eixo das abcissas a extensão ( $\epsilon$ ). Procedeu-se à análise das curvas individualmente, de forma a possibilitar a comparação entre provetes base (L74) e provetes reforçados com as diferentes frações mássicas (L74 + 1% NTC, L74 + 3% NTC, L74 + 1% NPCFe e L74 + 3% NPCFe).

De seguida, de forma sequencial é apresentado os resultados obtidos pelos provetes reforçados com NTC (Figura 58), com NPCFe (Figura 59) e por fim comparação global entre os materiais em estudo (Figura 60).

As figuras mencionados anteriormente são curvas típicas de um polímero frágil, isto porque, a curva tensão/extensão, apresenta na maior parte das vezes, rotura durante o regime elástico, não havendo um regime plástico significativo onde a extensão aumente drasticamente para uma terminada tensão.

No Figura 58 verifica-se que a resina L74 apresenta uma tensão máxima aproximada de 71 MPa, enquanto isso a L74 + 1% NTC e L74 + 3% NTC, apresentam valores de 143 MPa e 136 MPa, respetivamente, resultando uma diferença de 50% e 47% em relação à L74.

Para uma conclusão mais detalhada, quanto à influência do reforço adicionado é necessário analisar o Figura 58 para um determinado valor de extensão, onde seja possível a análise das três curvas em simultâneo, como por exemplo, quando extensão admite um valor aproximado de 0,01. Com isto, verifica-se que para o mesmo valor de extensão os materiais admitem as seguintes tensões de flexão de 36,48, 113,25 e 110,76 MPa para L74, L74 + 1% NTC e L74 + 3% de NTC, respetivamente. Isto significa que existe um aumento de resistência de flexão com a adição de reforço, no entanto, verifica-se que essa resistência diminui com o aumento da fração mássica dos reforços introduzidos, embora é necessário ainda ter em consideração que os valores apresentam apenas um diferença de 2%.

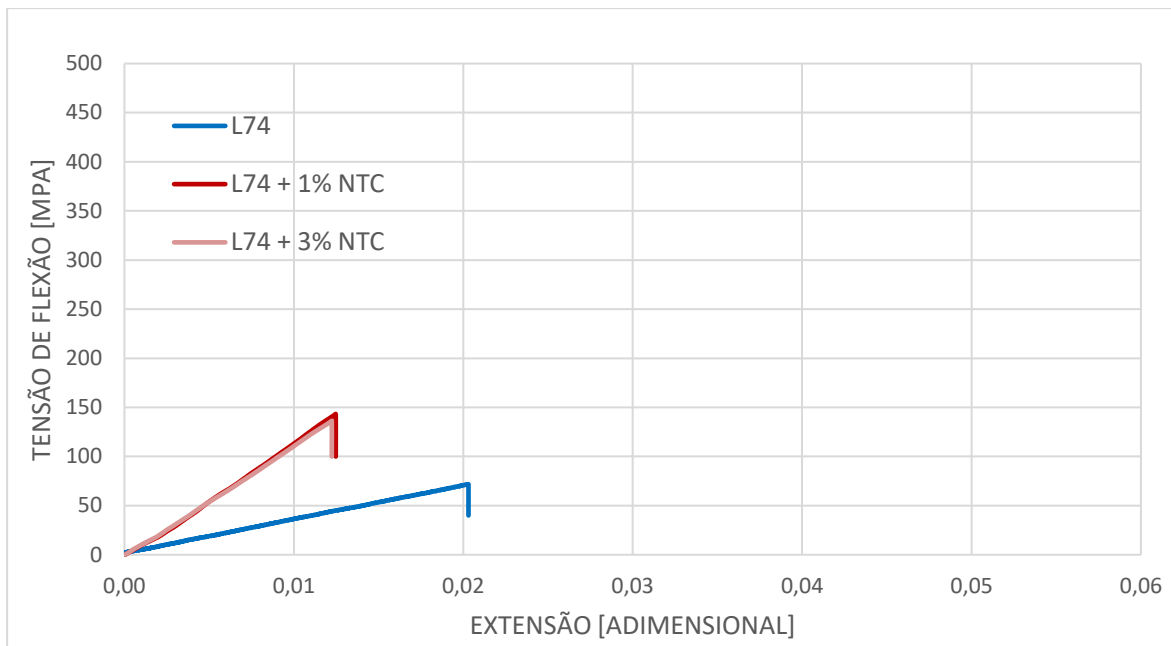


Figura 58 – Curvas de tensão de flexão/extensão da L74, L74 + 1% NTC e L74 + 3% NTC.

O Figura 59 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de flexão da L74, comparativamente com os provetes reforçados com NPCFe. Este apresenta uma grande diferença entre a tensão de flexão máxima dos materiais com reforço de NPCFe e a resina pura. Relativamente aos provetes reforçados é possível verificar um decréscimo da tensão de flexão máxima, com o aumento da fração mássica de NPCFe. Este decréscimo é apresentado com os valores de 71 MPa, 459 MPa e 452 MPa para L74, L74 + 1% NPCFe e L74 + 3% NPCFe, respetivamente e apresenta uma diferença de tensão de flexão, na ordem dos 85% e 84%, que corresponde à comparação entre L74 + 1% NPCFe e L74+ 3% NPCFe com a L74.

Para uma conclusão mais detalhada, quanto à influência do reforço adicionado é necessário analisar o Figura 59 para um determinado valor de extensão, onde seja possível a análise das três curvas em simultâneo, como por exemplo, quando extensão admite um valor aproximado de 0,01. Com isto, verifica-se que para o mesmo valor de extensão os materiais admitem as seguintes tensões de flexão de 36,48, 109,59 e 114,35 MPa para L74, L74 + 1% NPCFe e L74 + 3% de NPCFe, respetivamente. Isto significa que existe um elevado aumento de resistência de flexão com a adição de reforço, verifica-se que essa resistência aumenta com o aumento da fração mássica dos reforços introduzidos.

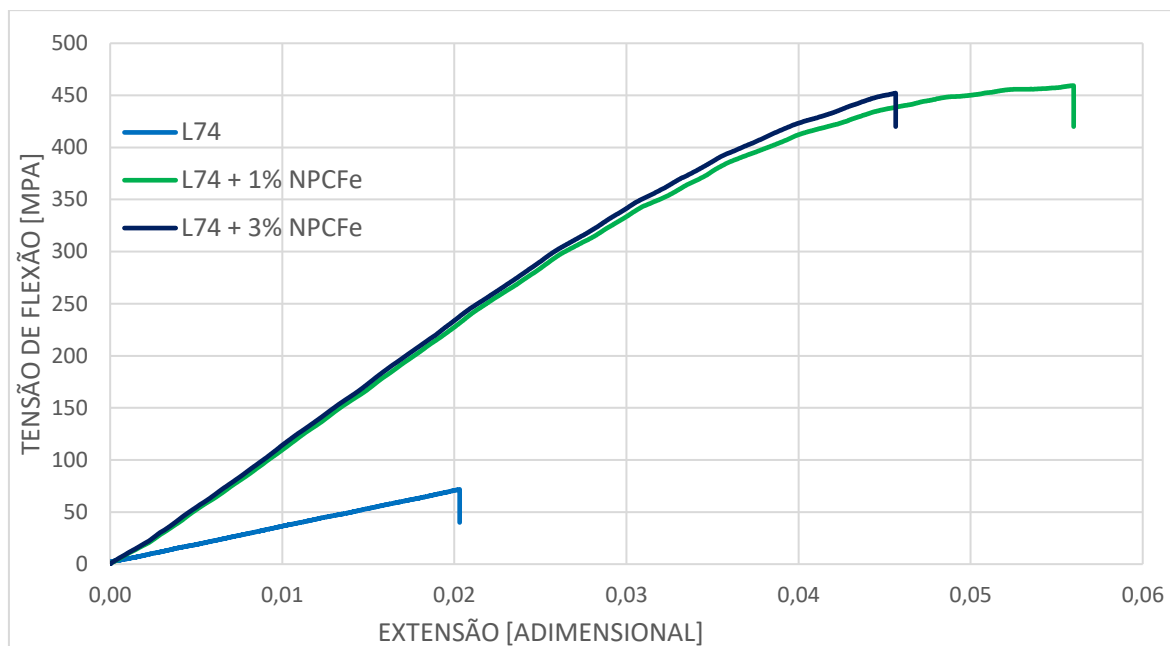


Figura 59 – Curvas de tensão de flexão/extensão da L74, L74 + 1% NPCFe e L74 + 3% NPCFe.

O Figura 59 relacionada todas as curvas de tensão de flexão/extensão para todos os materiais em estudo neste trabalho.

Após as análises individuais anteriormente expostas, resume-se que os dois tipos de reforços em estudo, apresentam comportamento semelhantes, visto que numa região inicial as próprias curvas sobrepõem-se, ilustrando uma tendência sobre materiais reforçados.

De uma forma geral, os provetes NPCFe, apresentam claramente uma resistência de flexão superior aos provetes compostos por NTC, com valores de diferença na ordem dos 69% e 68%, isto para o valor mais alto de NTC (L74 + 1 % NTC), comparativamente a L74 + 1% NPCFe e L74 + 3% NPCFe.

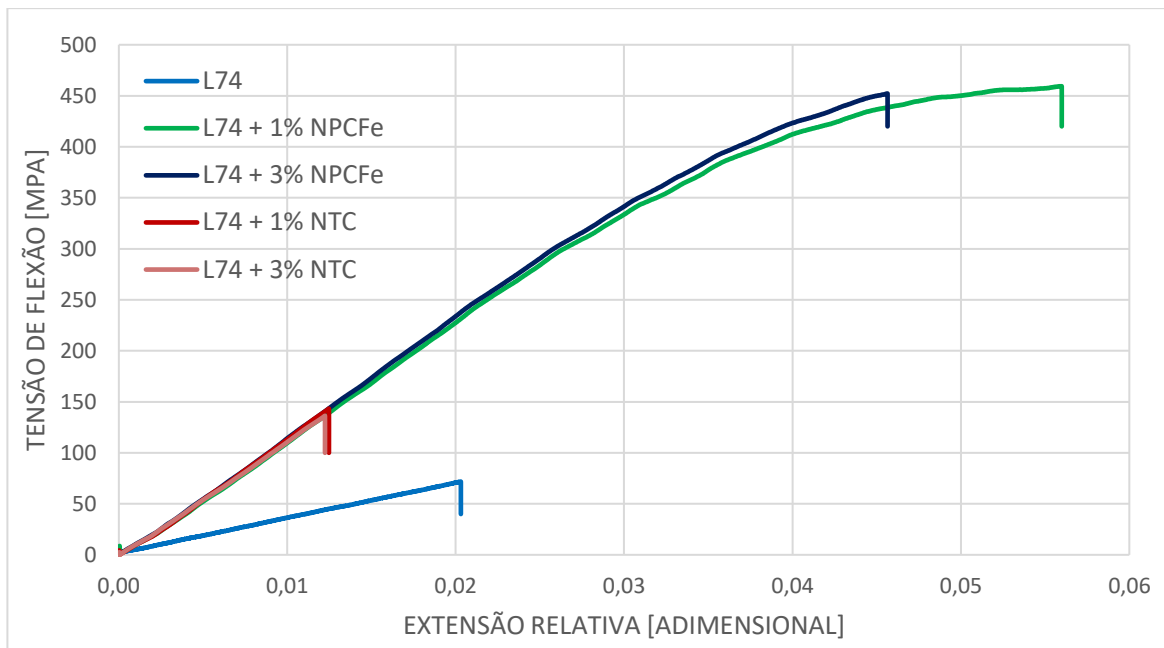


Figura 60 – Curvas de tensão de flexão/alongamento da L74, L74 + 1% NTC, L74 + 3% NTC, L74 + 1% NPCFe e L74 + 3%NPCFe.

Em relação à extensão após rotura e num contexto geral é possível verificar que existe uma influência significativa perante adição de reforço, tal como demonstra a Figura 61. Relativamente à influência da variação da fração mássica dos reforços em estudos, estes apresentam comportamentos opostos, isto é, os reforços de NTC apresentam uma estabilidade da extensão máxima com o aumento da fração mássica, enquanto os reforços de NPCFe diminuem a sua extensão máxima com o aumento da fração mássica.

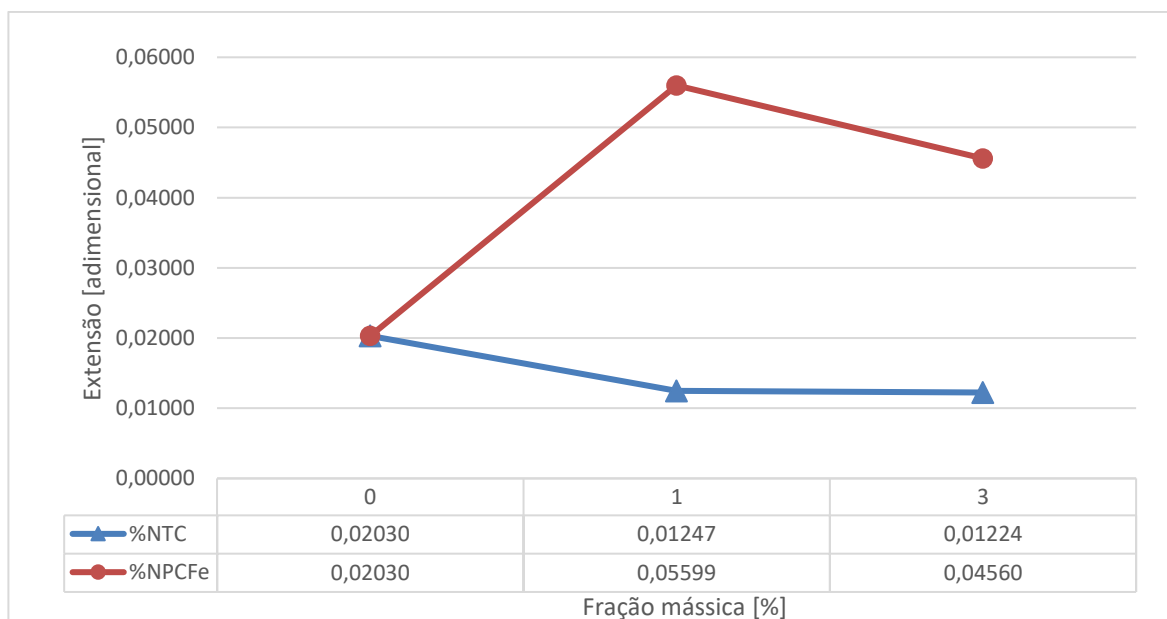


Figura 61 – Representação de gráfica da influência da quantidade de reforço inserido, na extensão das amostras, relativamente ao ensaio de flexão.

Visto que o alongamento é um parâmetro que apresenta concordância direta com extensão, os resultados referidos anteriormente para a extensão máxima, enquadra-se na descrição e comportamento dos resultados dos alongamentos encontrados para cada material e identificados no Figura 62.

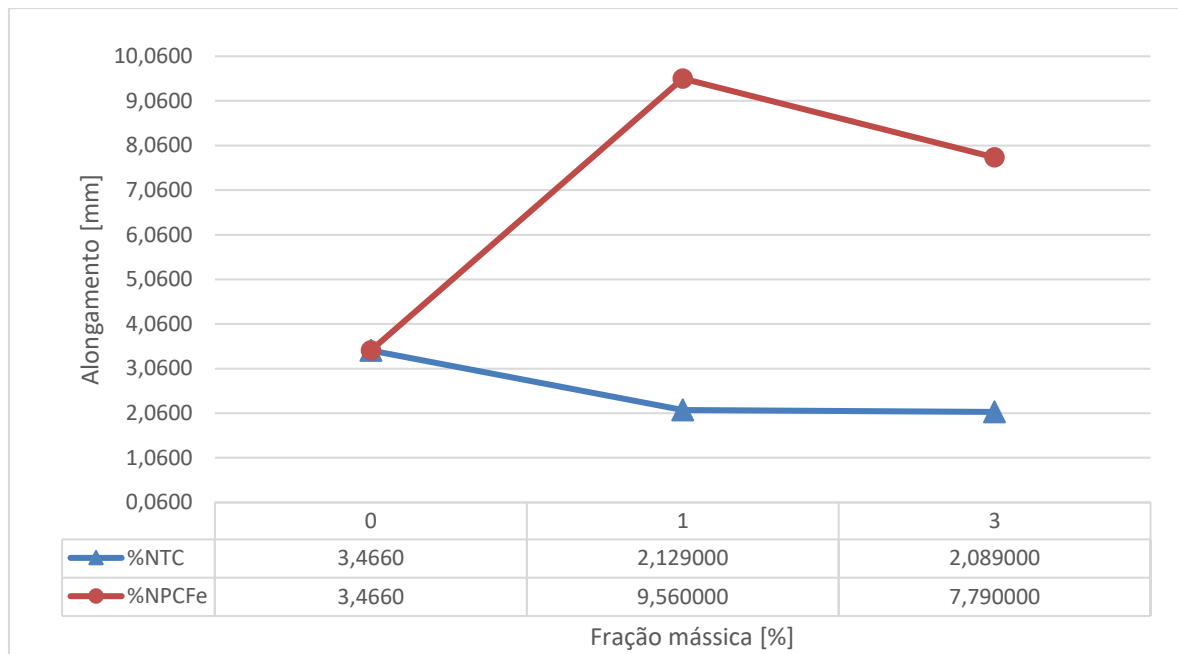


Figura 62 - Representação de gráfica da influência da quantidade de reforço inserido, no alongamento das amostras, relativamente ao ensaio de flexão.

O módulo de elasticidade de flexão foi calculado segundo a equação (14), referenciado para ensaios de flexão dos materiais em estudo e identificados no Figura 63.

Em geral e no regime elástico é possível verificar que o módulo de elasticidade aumenta com a adição de reforço, quando comparados com a resina base, que apresenta um valor de 3,5 GPa. De forma mais detalhada temos que o aumento da fração mássica de NTC e NPCFe, aumenta ligeiramente o módulo de elasticidade de flexão, resultando 10,01 e 10,49 GPa, para L74 + 1% NTC e L74 + 3% NTC e 11,22 e 11,64 GPa para L74 + 1% NPCFe e L74 + 3% NPCFe, respetivamente.

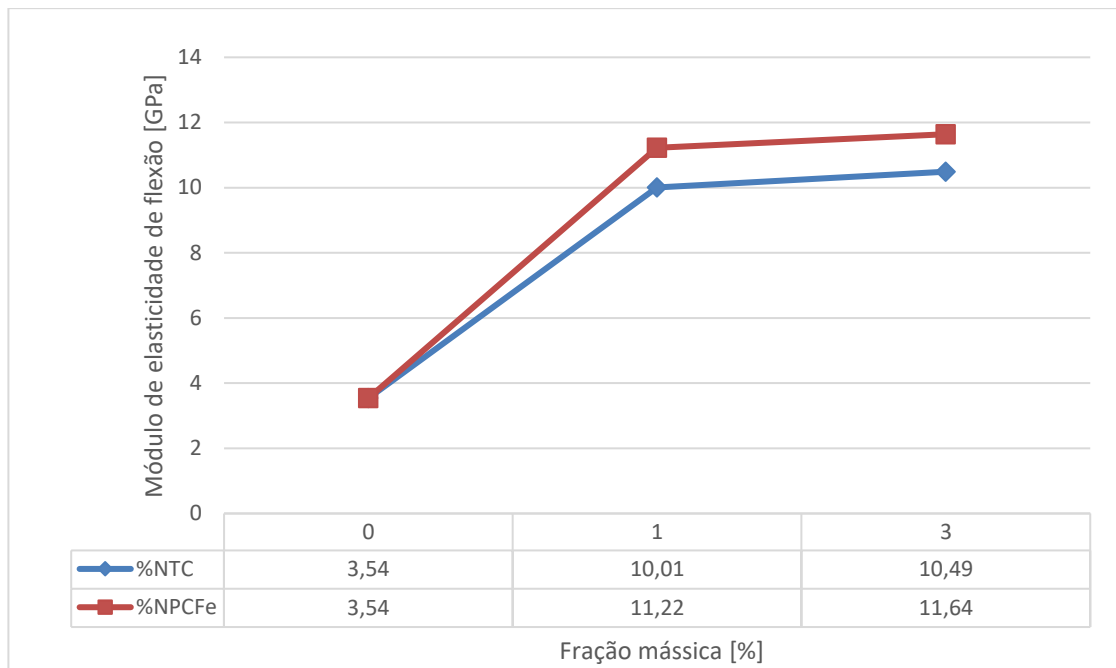


Figura 63 – Representação de gráfica da influência do módulo de elásticidade de flexão, consoante a quantidade de reforço inserida.

### 4.3. Propriedades dos materiais determinadas

A presente seção apresenta o resumo dos resultados das propriedades mecânicas e físicas encontradas nos ensaios de tração e ensaios de flexão efetuados nesta dissertação. Esta permite a comparação entre os dois tipos de ensaio realizados, bem como a identificação das tensões de cedência, tensões de rotura, módulos de elasticidade, alongamento máximo, flecha máxima, extensões e por fim o respetivo coeficiente de poisson.

A informação exposta na Tabela 12 é analisada e discutida no decorrer da seção 4.1, 4.2 e 5.1 e representa o resumo dos resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 12 – Resultados obtidos das propriedades mecânicas e físicas da L74, L74 + 1% NTC, L74 + 3% NTC, L74 + 1% NPCFe e L74 + 3% NPCFe.

<b>Resultados de propriedades mecânicas e físicas</b>					
<b>Materiais</b>	<b>L74</b>	<b>L74 + 1% NTC</b>	<b>L74 + 3% NTC</b>	<b>L74 + 1% NPCFe</b>	<b>L74 + 3% NPCFe</b>
<b>Propriedades obtidas com recurso a ensaio de tração</b>					
<b>Tensão de cedência [MPa]</b>	7,61	-	-	-	-
<b>Tensão de rotura [MPa]</b>	42	12	15	16	9
<b>Módulo elasticidade de tração [GPa]</b>	1,5	2,48	2,32	2,57	2,65
<b>Alongamento máximo [mm]</b>	1,92	0,5	0,7	0,69	0,32
<b>Extensão longitudinal máxima (máquina universal) [%]</b>	4,835	0,537	0,7489	0,701	0,334
<b>Extensão longitudinal máxima (extensómetros) [%]</b>	4,534	0,4462	0,6488	0,5755	0,2904
<b>Extensão transversal máxima (extensómetros) [%]</b>	-1,11	-0,099	-0,1418	-0,129	-0,0652
<b>Coefficiente de poisson [adimensional]</b>	0,2448	0,2142	0,2185	0,2242	0,2245
<b>Propriedades obtidas com recurso a ensaio de flexão</b>					
<b>Tensão de cedência [MPa]</b>	-	-	-	297	306
<b>Tensão de rotura [MPa]</b>	71	12	9	459	452
<b>Módulo elasticidade de flexão [GPa]</b>	3,5	10,01	10,49	11,23	11,64
<b>Flecha máxima [mm]</b>	3,46	2,13	0,7	0,68	0,32

## 5. Conclusão e trabalho futuros

### 5.1. Conclusões

No contexto final desta dissertação e após o processamento e a caracterização dos materiais compósitos de matriz polimérica com diferentes frações mássicas de NTC e NPCFe com 1% e 3% de variação de reforço, segue o relato final dos resultados dos objetivos pré-definidos no início do trabalho, bem como os trabalhos futuros possível no contexto do tema exposto.

#### **Propriedades mecânicas resultante de ensaios de tração**

Foram determinados os comportamentos mecânicos dos materiais em estudo através das curvas tensão de tração e extensão, promovendo assim a análise de resistência de tração e módulo de elasticidade de tração.

A resistência de tração aumenta com adição de reforços, mas admitem comportamentos diferentes entre os diferentes materiais. Verifica-se que o aumento da fração mássica de NTC, diminui a resistência de tração e o aumento da fração mássica de NPCFe, promove o aumento da resistência de tração.

Como seria de esperar o mesmo comportamento é verificado para os módulos de elasticidade de tração estudados, isto é, verifica-se influência na adição de reforço, comparativamente à matriz isolada. Desta forma, conclui-se que, o aumento da fração mássica de NTC, promove a diminuição do módulo de elasticidade de tração e o aumento da fração mássica de NPCFe, aumenta o respetivo módulo de elasticidade.

#### **Propriedades mecânicas resultante de ensaios de flexão em três pontos**

De igual modo, também foram analisados os comportamentos mecânicos dos materiais em estudo através das curvas de tensão de flexão e extensão, promovendo assim a análise de resistência de flexão e módulo de elasticidade de flexão.

Como previsto a introdução de reforços na matriz, promove um aumento de resistência de flexão nos materiais reforçados. Relativamente, à influência da fração mássica, conclui-se que o aumento da fração mássica de NTC, diminui ligeiramente a resistência de flexão e que o aumento da fração mássica de NPCFe, aumenta a respetiva resistência de flexão. É ainda de destaque o bom comportamento da resistência de flexão encontrada nos provetes reforçados com NPCFe.

Tal como verificado nos ensaios de tração, o módulo de elasticidade embora com valores semelhantes, apresenta comportamentos opostos. Isto é, com o aumento da fração mássica de NTC, diminui ligeiramente o módulo de elasticidade flexão e o aumento da fração mássica de NPCFe, aumenta ligeiramente o modulo de elasticidade de flexão.

### **Propriedades físicas e veracidade dos ensaios**

A utilização da extensometria proporcionou a análise dos materiais quanto à sua propriedade isotrópica e atestou a veracidade dos ensaios realizados através da comparação entre as extensões resultantes.

## **5.2. Trabalhos futuros**

No seguimento deste trabalho e como ponto de partida para possíveis trabalhos futuros, poderão ser analisados os seguintes estudos:

- Determinar e caracterizar a influência da variação de reforço dos compósitos de resina epóxi com a variação entre 1% e 3% de nanotubos MWNT e SWNT;
- Estudar a influência da variação das frações mássicas entre a gama de 1% a 3% de reforço de NTC e forma atingir o ponto máximo da resistência do material;
- Caracterizar a variação da temperatura nos ensaios de tração e ensaios de flexão para ambos os reforços estudados;
- Avaliar a influência da variação da fração mássica com a exposição de raios UV nos compósitos com reforço de NTC e NPCFe.

## Referências Bibliográficas

- [1 A. D790-03, “Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and  
] Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials”. Patente ASTM International.
- [2 D3039-00, “Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix  
] Composite Materials”. Patente ASTM International.
- [3 A. M. Moreira, “Materiais Compósitos,” Instituto Politécnico de Tomar - Escola  
] Superior de Tecnologia de Tomar, 2008.
- [4 M. Moura, A. Moreira e A. Magalhães, Materiais Compósitos - Materais, Fabrico  
] e Comportamento Mecânico, Porto: Publindústria, Edições Técnicas, 2005.
- [5 “Bell 430 - Wikipedia,” 13 08 2019. [Online]. Available:  
] [https://pt.wikipedia.org/wiki/Bell\\_430#/media/Ficheiro:Bell\\_430\\_AN0398744.jpg](https://pt.wikipedia.org/wiki/Bell_430#/media/Ficheiro:Bell_430_AN0398744.jpg).
- [6 “Adam A500 - Wikipedia,” 12 08 2019. [Online]. Available:  
] [https://en.wikipedia.org/wiki/Adam\\_A500](https://en.wikipedia.org/wiki/Adam_A500).
- [7 “C-17 Globemater - wikipedia,” 13 08 2019. [Online]. Available:  
] [https://pt.wikipedia.org/wiki/Boeing\\_C-17\\_Globemaster\\_III](https://pt.wikipedia.org/wiki/Boeing_C-17_Globemaster_III).
- [8 “Engineering Innovations - NASA,” 15 07 2019 . [Online]. Available:  
] [https://www.nasa.gov/centers/johnson/pdf/584733main\\_Wings-ch4g-pgs270-285.pdf](https://www.nasa.gov/centers/johnson/pdf/584733main_Wings-ch4g-pgs270-285.pdf).
- [9 “Space Shuttle Atlantis,” 14 08 2019. [Online]. Available:  
] <http://images6.fanpop.com/image/photos/39400000/Space-Shuttle-Atlantis-nasa-space-shuttle-program-39433650-1982-3000.jpg>.
- [1 “Chevrolet Corvette - Wikipedia,” 15 07 2019. [Online]. Available:  
0] [https://en.wikipedia.org/wiki/Chevrolet\\_Corvette\\_\(C1\)#/media/File:Chevrolet\\_Corvette\\_blue\\_vr\\_EMS.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Chevrolet_Corvette_(C1)#/media/File:Chevrolet_Corvette_blue_vr_EMS.jpg).

- [1        “Transparency market research,” Jun 2017. [Online]. Available:  
1]        <https://www.transparencymarketresearch.com/composites-market.html>. [Acedido em  
20 07 2019].
- [1        L. F. P. Juvandes, “Materiais Compósitos Reforçados com Fibras, FRP,” Porto,  
2]        2002.
- [1        M. P. Groover, Fundamental of modern manufacturin, New York: Jonh Wiley &  
3]        Sonns, 2002.
- [1        F. D. Denículi, “Determinação de Propriedades Termoelásticas de Compósitos  
4]        particulados de Matriz de Metal Utilizando um Modelo Micromecânico,” Escola de  
Engenharia da UFMG/DEMEC, Belo Horizonte, 1999.
- [1        A. M. Ventura, “Os compósitos e a sua aplicação na Rentabilização de Estruturas  
5]        metálicas,” Departamento de Engenharia Química e Biológica, Instituto Superior  
Ténico, Lisboa, 2009.
- [1        R. M. Alcantara, “Estudo das Propriedades Micro e Macroscópicas de pseudo  
6]        Redes,” Tese de Doutorado em Química – Universidade Federal de Santa,  
Florianópolis, 2004.
- [1        M. Stevens, “Polymer Chemistry - An Introduction,” Third edition, Oxford  
7]        University Press, 1999.
- [1        M. S. Jesus, “Desenvolvimento de um Compósito Polímero-Metal à Base de  
8]        Resina Epóxi para Aplicações em Moldes Rápidos,” Dissertação de Mestrado em  
Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis,  
2005.
- [1        A. Blass, “Processamento de Polímeros,” 2 ed., Editora da UFSC, Florianópolis,  
9]        1985.
- [2        E. B. Mano, “Polímeros como materiais de engenharia,” Editora Edgard Blucher,  
0]        São Paulo, 1991.
- [2        W. Callister e R. G., Materials Science and Engineering, New York: Jonh Wiley  
1]        & Sons, Inc., 1991.

- 2] J. M. Viana, “Desenvolvimento de materiais para isolamento térmico com base em biomimética,” 2015.
- 3] M. Boari, “Modelo Matemático da influência da distribuição de partículas de SiC nas tensões térmicas em compostos de matriz metálica.,” São Paulo, 2003.
- 4] S. C. R. Furtado, “Cálculo estrutural numérico e experimental da carenagem de um veículo,” Instituto Superior Técnico - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009.
- 5] C. M. Romão, “Estudo do comportamento mecânico de materiais compósitos de,” Universidade do Porto - Faculdade de Engenharia , Porto, 2003.
- 6] C. M. N. Romão, “Estudo do comportamento mecânico de materiais compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras naturais,” Universidade do Porto - Faculdade de Engenharia, Porto, 2003.
- 7] N. M. G. Ascenso, “Fabrico e caracterização de material composito reforçado com nano partículas,” Instituto Politécnico de Leiria - Projeto Industrial - Licenciatura em Engenharia Mecânica, Leiria, 2017.
- 8] H. E. Toma, “O mundo NANOMÉTRICO: a dimensão do novo século,” São Paulo, Oficina de Textos, 2004.
- 9] “Nano.gov,” Nanotechnology timeline, [Online]. Available: <https://www.nano.gov/>. [Acedido em 29 08 2019].
- 0] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus e P. Avouris, Carbon Nanotubs - Synthesis, Struture, Properties and Applications, USA: Physics and Astronomy, 2001.
- 1] P. C. Jagadish e D. A. Barnard , “How small is nanoscale small?,” 10 Maio 2019. [Online]. Available: <https://www.science.org.au/curious/technology-future/how-small-nanoscale-small>.
- 2] V. K. Thakur e M. K. Thakur, Chemistry and applications, Flórida: CRC Press, 2016.
- 3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien e R. F. Smalley, em *Nature* 318 , 1985, pp. 162-163.

- [3 “Fulereno,” [Online]. Available:  
4] <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fullerene-C60.png>. [Acedido em 1  
5] Setembro 2019].
- [3 S. Iijima e J. C. Growth, 55, pp. 675-683, 1980.  
5]
- [3 “Alótropos do carbono,” 14 Maio 2019. [Online]. Available:  
6] [https://www.wikiwand.com/pt/A1%C3%B3tropos\\_do\\_carbono](https://www.wikiwand.com/pt/A1%C3%B3tropos_do_carbono).
- [3 S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *LETTERS TO NATURE*,  
7] pp. 56-58, 1991.
- [3 T. W. Ebbesen e P. A. Ajayan, “Large-scale synthesis of carbon nanotubes,”  
8] *Nature*, vol. 358, pp. 220-222, 1992.
- [3 A. Chaipanich e P. Torkittikul, “Bioactivity and mechanical properties of white  
9] Portland cement paste with carbon nanotubes,” em *3rd International Nanoelectronics Conference*, Hongkon, 2010.
- [4 G. G. Couto, *Nano partículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e  
0] estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubes de carbono.*, Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2006.
- [4 N. Hamada, S.-i. Sawada e A. Oshiyama, “New One-Dimensional Conductors:  
1] Graphitic Microtubules,” *Physical review letters*, pp. Volume 68, Number 10, 9 March 1992.
- [4 R. Berthorlido, *Síntese e caracterização de novas formas de carbono*, Curitiba:  
2] Universidade Federal do Paraná, 2001.
- [4 “PREM,” 18 05 2019. [Online]. Available:  
3] <http://academic.pgcc.edu/~ssinex/nanotubes/>.
- [4 “Materials research science and engineering center,” 18 05 2019. [Online].  
4] Available: <https://archive.education.mrsec.wisc.edu/nanoquest/carbon/index.html>.

- [4] A. J. Zarbin, “Química de nano materiais,” em *Quim. Nova*, Curitiba,  
5] Departamento de Química, Universidade Federal de Paraná, 2007, pp. Vol. 30, No. 6,  
1469-1479.
- [4] J. Brito, N. Silvestre e J. Silvestre, “Review on concrete nanotechnology,”  
6] *European Journal of Environmental and Civil*, vol. 20, pp. 455-485, 2016.
- [4] S. Kumar, P. K. Kolay, S. Malla e S. R. Mishra, “Effect of Multi-Walled Carbon  
7] Nano Tubes (CNT) on Mechanical Strength of Cement Paste,” *Journal of Materials in  
Civil Engineering*, 2012.
- [4] F. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler e K. Schulte, “Influence of different  
8] carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites,” *Compos  
Sci*, 2005, pp. 15-16.
- [4] P. Avouris e B. Yakobson, em *Mechanical Properties of Carbon Nanotubes*,  
9] Springer Berlin / Heidelberg, Ed, 2001, pp. 287-327.
- [5] M. S. Konsta-Gdoutos, Z. S. Metaxa e S. P. Shah, “Cement and Concrete  
0] Research,” *Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials*, 02  
2010.
- [5] Y. Min-Feng, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly e R. S. Ruoff,  
1] “Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile  
Load,” *Sciencemag.org*, vol. 287, pp. 637-640, 2000.
- [5] “Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and  
2] irradiation-induced crosslinking improvements,” Department of Mechanical  
Engineering, Northwestern University, Illinois , 2008.
- [5] T. Belytschko, S. P. Xiao, G. C. Schatz e R. Ruoff, “Atomistic Simulations of  
3] Nanotube Fracture,” Department of Mechanical Engineering, Northwestern University,  
Illinois, 2002.
- [5] K. G. Dassios, S. Musso e C. Galiotis, “Compressive behaviour of  
4] MWCNT/epoxy composite mats,” *Compos Sci Technol*, 2012, pp. 72:1027-1033.
- [5] S. Singh, V. K. Srivastava e R. Prakash, “Influences of carbon nanofillers on  
5] mechanical performance of epoxy resin polymer,” *Appl Nanosci*, 2014.

- [5 J. A. King, D. R. Klimek, I. Miskioglu e G. M. Odegard, “Mechanical properties  
6] of graphene nanoplatelets/epoxy composites,” *J Appl Polym Sci*, 2013, p. 128:4217–  
4223.
- [5 “Monomers,” BASF, [Online]. Available: <http://www.monomers.basf.com/>.  
7] [Acedido em 21 09 2019].
- [5 L. Heim, M. Farshchi, M. Morgeneyer, J. Schwedes, M. Kappl e H.-J. Butt ,  
8] “Adhesion of carbonyl iron powder particles studied by atomic force microscopy,”  
*Journal of Adhesion Science and Technology*, Vols. %1 de %219-2005, pp. 199-213,  
2012.
- [5 J. E. Japka, “Microstructure and Properties of Carbonyl Iron Powder,” *Research*  
9] *summary*, pp. 18-19, 08 1988.
- [6 A. Gungor, “Mechanical properties of iron powder filled high density  
0] polyethylene composites,” em *Materias & Design*, vol. 28, 2007, pp. 1027-1030.
- [6 “The World of Nanoscience,” Nanotubes and carbon fibers, [Online]. Available:  
1] <https://worldofnanoscience.weebly.com/nanotube--carbon-fiber-overview.html>.  
[Acedido em 01 09 2019].
- [6 “TML,” Strain Gauges, [Online]. Available: <https://tml.jp>. [Acedido em 10 09  
2] 2019].
- [6 M. Portnoi, “Extensometria,” [Online]. Available:  
3] <https://www.eecis.udel.edu/~portnoi/academic/academic-files/extensometria.html>.  
[Acedido em 12 09 2019].
- [6 “National Instrumensts,” [Online]. Available: [www.ni.com](http://www.ni.com). [Acedido em 2 09  
4] 2019].
- [6 “Valcon,” [Online]. Available: [http://www.valcon-  
5\] int.com/vidinis.php?id2=10&id=2&lang=lt](http://www.valcon-int.com/vidinis.php?id2=10&id=2&lang=lt). [Acedido em 4 09 2019].
- [6 F. Rosa, “Propriedades mecânicas dos materiais,” [Online]. Available:  
6] <https://pt.slideshare.net/felipecrosa9/aula-6-propriedades-mecnicas>.

- [6 J. Henriques e L. Reis, “Laboratório de Propriedades Mecânicas dos Materiais,”  
7] [Online]. Available: <https://www.docsity.com/pt/4-ensaio-flexao/4780655/>. [Acedido  
em 21 09 2019].
- [6 Z. Ounaies, C. Park, K. Wise, E. Siochi e J. Harrison, “Composites Science and  
8] Technology,” em *Composites Science and Technology*, 2003, pp. 1637-1646.
- [6 M. Biercuk, M. Llaguno, M. Radosavljevic, J. Hyun e A. Johnson, “Applied  
9] Physics Letters,” *Carbon nanotube composites for thermal*, vol. 80, nº 15, 15 April  
2002.
- [7 K. T., E. GRULKEIE, J. HILDING, R. HARRIS , W. AWAD e J. DOUGLAS,  
0] “Thermal degradation and flammability properties of poly(propylene)/carbon nanotube  
composites,” *Macromolecules Rapid Communty*, vol. 232, pp. 761-765, 2002.

# Anexos

Anexo A..... 77

# **Anexo A**

Folheto informativo sobre a resina Biresin® L74 da marca Sika.

## Biresin® L74 Laminating and Multi-purpose resin

### Areas of Application

- Manufacture of laminates for injection moulds and other temperature resistant moulds
- Manufacture of adhesive appliances
- Manufacture of laminating moulds
- For laminates with glass or carbon fibres

### Product Benefits

- Good soaking and wetting properties
- Good thermomechanical properties and high heat resistance after post curing (24 h / RT) + 8 h / 160°C
- Application especially in combination with surface resin Biresin® S19

### Description

- Basis Two-component-epoxy-system
- Resin Biresin® L74, epoxy resin, yellowish-transparent, unfilled
- Hardener Biresin® L74, amine, colourless-transparent, unfilled

Processing Data		Resin	Hardener
Individual components		Biresin® L74	Biresin® L74
Viscosity, 25°C	mPas	~ 5,700	< 10
Density, 25°C	g/ml	1.18	0.94
Mixing ratio resin to hardener	in parts by weight	100	17
		Mixture	
Mixed viscosity, 25°C	mPas	~ 780	
Polife, 500 g, RT	min	120 - 150	
Demoulding time, RT	h	≥ 16 + post curing	

Physical Data (approx.-values)			
Biresin® L74 resin		with hardener	Biresin® L74
Density	ISO 1183	g/cm³	1.18
Shore hardness	ISO 888	-	D 88*
E-Modulus	ISO 178	MPa	2,900*
Flexural strength	ISO 178	MPa	140*
Impact resistance	ISO 179	kJ/m²	27*
Heat distortion temperature	ISO 75B	°C	180*
Glass transition temperature	ISO 11357	°C	175*

\* values after post curing: 8h / 160°C

### Packaging

Individual components	Biresin® L74 resin	25 kg net
	Biresin® L74 hardener	4.25 kg net



### Processing

- The material, processing and mould temperature must be from 18 to 25°C.
- After mixing of resin and hardener component it is easily possible to incorporate additives if necessary.
- Biresin® L74 is applied quickly and easily due to its low viscosity. It will easily and quickly wet out fibres and incorporate high levels of fillers and powders with excellent bonding.
- The ratio between resin and selected fibre must be determined and reliably controlled.
- It is recommended that twill glassfibre fabric is used instead of woven as it is more easily moulded.
- It is advised to lay up a balanced laminate to avoid distortion when de-moulding.
- Void-free glass and carbon fibre laminates are possible by processing under vacuum bag conditions to remove excess air and resin.
- After room temperature curing of at least 16 h and approx. 4 - 5 h at 70 - 90°C demoulding is possible. Complete cure is achieved by post curing approx. 8 h at 160°C.
- To clean brushes or tools immediately Sika® Reinigungsmittel 5 is recommended.

### Storage

- Minimum shelf life is 12 month under room conditions (18 - 25°C), when stored in original un-opened containers.
- After prolonged storage at low temperature, crystallisation of components may occur. This is easily removed by warming up for a sufficient time to a maximum of 80°C. Allow to cool to room temperature before use.
- Containers must be closed tightly immediately after use to prevent moisture ingress. The residual material needs to be used up as soon as possible.

### Health and Safety Information

For information and advice on the safe handling and storage of products, users should refer to the current Safety Data Sheet containing physical, ecological, toxicological and other safety related data.

### Disposal considerations

Product Recommendations: Must be disposed of in a special waste disposal unit in accordance with the corresponding regulations.

Packaging Recommendations: Completely emptied packagings can be given for recycling. Packaging that cannot be cleaned should be disposed of as product waste.

### Value Bases

All technical data stated in this Product Data Sheet are based on laboratory tests. Actual measured data may vary due to circumstances beyond our control.

### Legal Notice

The information, and, in particular, the recommendations relating to the application and end-use of Sika products, are given in good faith based on Sika's current knowledge and experience of the products when properly stored, handled and applied under normal conditions in accordance with Sika's recommendations. In practice, the differences in materials, substrates and actual site conditions are such that no warranty in respect of merchantability or of fitness for a particular purpose, nor any liability arising out of any legal relationship whatsoever, can be inferred either from this information, or from any written recommendations, or from any other advice offered. The user of the product must test the product's suitability for the intended application and purpose. Sika reserves the right to change the properties of its products. The proprietary rights of third parties must be observed. All orders are accepted subject to our current terms of sale and delivery. Users must always refer to the most recent issue of the local Product Data Sheet for the product concerned, copies of which will be supplied on request.



Further information available at:

Sika Deutschland GmbH  
Subsidiary Bad Urach  
Stuttgarter Str. 139  
D - 72574 Bad Urach  
Germany

Tel: +49 (0) 7125 940 492  
Fax: +49 (0) 7125 940 401  
Email: [tooling@de.sika.com](mailto:tooling@de.sika.com)  
Internet: [www.sika.com](http://www.sika.com)



Biresin® L74 2/12