

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

JOÃO VITOR BURATO DE OLIVEIRA

**Efeito do revestimento de microfibrilas de celulose em compósitos de fibra de carbono/epóxi**

São Carlos

2020



JOÃO VITOR BURATO DE OLIVEIRA

**Efeito do revestimento de microfibrilas de celulose em compósitos  
de fibra de carbono/epóxi**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Tarpani.

São Carlos

2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,  
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS  
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da  
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

B945e

Burato-Oliveira, João Vitor

Efeito do revestimento de microfibrilas de celulose em compósitos de fibra de carbono/epóxi / João Vitor Burato-Oliveira; orientador José Ricardo Tarpani. São Carlos, 2020.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2020.

1. Compósitos de fibra de carbono. 2. Microfibrila de celulose. 3. Compósito hierárquico. 4. Propriedades mecânicas. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

## FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **JOÃO VITOR BURATO DE OLIVEIRA.**

Título da dissertação: "Efeito do revestimento de microfibrilas de celulose em compósitos de fibra de carbono/epóxi".

Data da defesa: 06/11/2020.

### **Comissão Julgadora**

### **Resultado**

Prof. Associado **José Ricardo Tarpani**  
**(Orientador)**

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Dra. **Jane Maria Faulstich de Paiva**

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Prof. Dr. **Sandro Campos Amico**

(Universidade Federal do Rio Grande do Sul/UFRGS)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**



Dedicatória

Dedico a todos que estimularam e incentivaram a minha inquieta curiosidade.





## AGRADECIMENTOS

A minha mãe Therezinha e minha irmã Izadora, pelo amor, carinho, paciência e apoio durante a minha jornada até aqui.

Aos familiares que me deram suporte e apoio para que fosse possível me estabelecer em São Carlos.

Ao Prof. Dr. José Ricardo Tarpani, pela orientação, ensinamentos, e longos debates produtivos e provocativos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), pela concessão da bolsa de mestrado - Código de Financiamento 001.

Aos colegas do *Group of Engineered Composite Materials* (GECOM) Richard, Matheus, Francisco, David, Germán, Nante pelo espírito de equipe colaborativo que permitiu o desenvolvimento do trabalho.

À Dr<sup>a</sup> Alessandra pela forma didática que colaborou em momentos decisivos do trabalho e pelas conversas na hora do café.

Aos funcionários da secretaria Victor, Priscila e Mauro pela paciência e disponibilidade sempre que precisei de ajuda.

Aos técnicos Ricardo, Alberto, Douglas, João e Pedro do Departamento de Engenharia de Materiais da USP São Carlos, que tornaram possível a realização das atividades do projeto.

Ao Dr. Marcelo pelo excelente trabalho nas análises de AFM realizadas no Instituto de Física de São Carlos.

Ao meu amigo Me. Gabriel que dividi não só a moradia, mas as angústias, dúvidas, reclamações, vitórias, conquistas, risadas, evolução e muito aprendizado.

As amizades conquistadas com a Ma. Giulianna, Me. Gabriel Rodrigues, pelas conversas, desabafos e debates que me fizeram desenvolver e amadurecer minhas visões de mundo, mas também pelos momentos de diversão e risadas.

À família Vôlei CAASO que me adotou como membro e me acolheu durante esses dois anos de dedicação, parceria, cumplicidade, suor, vitórias, derrotas que mantiveram a minha saúde física e mental.



“Enquanto a terra não for livre, eu também não sou”

Emicida – Principia.



## RESUMO

BURATO-OLIVEIRA, João Vitor. **Efeito do revestimento de microfibrilas de celulose em compósitos de fibra de carbono/epóxi**. 2020. 62p f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2020.

Materiais compósitos são amplamente utilizados em estruturas leves, devido à combinação entre materiais (matriz e reforço) com propriedades distintas, que possibilitam conciliar propriedades como resistência mecânica e leveza, necessária em setores industriais como aeronáutica, aeroespacial, eólica entre outras. O desempenho mecânico de compósitos estruturais é dependente das características mecânicas de suas fases constituintes e da região interfacial entre matriz e reforço. Diversas abordagens empregadas na busca de melhorar as propriedades interfaciais envolvem processos químicos como *sizing*, ou processos físicos como plasma para alterar as propriedades superficiais da fibra. Com o desenvolvimento da nanotecnologia, o uso de nanomateriais como agente interfacial vem se mostrando uma tendência principalmente utilizando materiais baseados em celulose, abundante na natureza, de fonte renovável, biodegradável e *biofriendly*. Nesse trabalho as características morfológicas de deposição e as propriedades mecânicas de compósitos de fibra de carbono / epóxi revestidas com microfibrilas de celulose (MFC) foram investigadas em função do conteúdo de MFC na superfície das fibras de carbono (FC) e do método de deposição. Os tecidos de FC foram revestidos com MFC por imersão e aspersão em dispersões aquosas de MFC (0,1%, 0,2% e 0,4% em peso). Análises microscópicas por MEV e AFM mostraram diferenças morfológicas entre os métodos de deposição, as microfibrilas revestiram as FC imersas enquanto que por aspersão a MFC interconectou as FC adjacentes. Os tecidos tratados com 0,4% em peso de MFC apresentaram sinais de aglomeração e formação de um filme de MFC na superfície. As medidas de rugosidade via AFM indicaram um aumento da área superficial nos tecidos revestidos seguida de uma queda nas amostras tratadas com 0,4% em peso de MFC, devido a formação do filme na superfície. Foi investigada a função da MFC como agente interfacial nas propriedades de flexão dos compósitos FC / epóxi revestidos com MFC. A imersão em 0,1% em peso de MFC apresentou uma resistência a flexão de 481 MPa em média, aumento de 15% em relação a referência com 405 MPa. Já a aspersão de 0,1% em peso de MFC promoveu um ganho de 15% na deformação de tensão máxima, devido ao efeito de ponte da MFC entre as FC. Houve um aumento da rigidez nas amostras aspergidas (A-0,2 e A-0,4) devido a fragilização promovida pela formação de um filme de MFC na superfície do tecido. Imagens coletadas num microscópio óptico mostraram diferenças nos mecanismos de dano do compósito com a adição de MFC que indicaram um aumento do gasto energético na propagação das trincas nas amostras tratadas com dispersões de 0,1% em peso de MFC. Com isso, os parâmetros de deposição de MFC em tecidos de fibra de carbono desse estudo podem auxiliar na otimização do desempenho mecânico de compósitos de fibra de carbono / epóxi revestidos com MFC.

Palavras-chave: Compósito de fibra de carbono. Microfibrila de celulose. Compósito hierárquico. Propriedades mecânicas.



## ABSTRACT

BURATO-OLIVEIRA, João Vitor. **Effect of the coating of cellulose microfibrils on carbon fiber/epoxy composites**. 2020. 62p f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2020.

Composite materials are widely used in light structures, due to the combination of materials (matrix and reinforcement) with distinct properties, which make it possible to combine properties such as mechanical resistance and lightness, necessary in industrial sectors such as aeronautics, aerospace, wind power among others. The mechanical performance of structural composites is dependent on the mechanical characteristics of their constituent phases and the interfacial region between matrix and reinforcement. Several approaches employed in the search for improving interfacial properties involve chemical processes such as sizing, or physical processes such as plasma to alter the surface properties of the fiber. With the development of nanotechnology, the use of nanomaterials as an interfacial agent has been showing a trend mainly using materials based on cellulose, abundant in nature, from a renewable source, biodegradable and biofriendly. In this work, the morphological characteristics of deposition and the mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites coated with cellulose microfibrils (CFM) were investigated as a function of the content of CFM on the surface of carbon fibers (CF) and the method of deposition. The CF tissues were coated with CFM by immersion and sprinkling in aqueous CFM dispersions (0.1%, 0.2%, and 0.4% by weight). Microscopic SEM and AFM analyses showed morphological differences between the deposition methods, the microfibrils coated the CF by immersion while sprinkling the CFM interconnected the adjacent CF. Tissues treated with 0.4% by weight of CFM showed signs of agglomeration and formation of a CFM film on the surface. The measures of roughness via AFM indicated an increase in the surface area in the coated tissues followed by a drop in the samples treated with 0.4% by weight of CFM, due to the formation of the film on the surface. The function of CFM as an interfacial agent in the bending properties of CFM-coated epoxy composites was investigated. The 0.1% by weight immersion of CFM presented a bending resistance of 481 MPa on average, an increase of 15% in comparison to the reference with 405 MPa. The 0.1% dipping in CFM weight, on the other hand, promoted a 15% gain in maximum stress deformation, due to the CFM bridging effect between the CFM. There was an increase in stiffness in the sprayed samples (A-0.2 and A-0.4) due to fragilization promoted by the formation of a CBM film on the fabric surface. Images collected in an optical microscope showed differences in the mechanisms of composite damage with the addition of CFM that indicated an increase in energy cost in the propagation of the cracks in the samples treated with 0.1% by weight CFM dispersions. Thus, the parameters of CFM deposition in carbon fiber tissues of this study can help optimize the mechanical performance of CFM coated carbon fiber/epoxy composites.

Keywords: Carbon fiber composite. Microfibrillated cellulose. Hierarchical composite. Mechanical properties.





## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Principais materiais aplicados no A350 XWB.....	27
Figura 2 - Representação esquemática das diferentes escalas dimensionais e como elas estão relacionadas nos sistemas de construção de compósitos hierárquicos. ...	28
Figura 3 - Métodos de deposição de MWCNTs em suspensão sobre tecido de carbono. ....	29
Figura 4 - Esquema de montagem de uma bolsa de vácuo para o processo de infusão de resina.....	30
Figura 5 - Comportamento do fluxo de resina durante o processo de infusão. ....	31
Figura 6 - Esquema da estrutura hierárquica da árvore. ....	32
Figura 7 - a) Estrutura de repetição da cadeia polimérica de celulose; b) Estrutura semicristalina da microfibrila de celulose. ....	33
Figura 8 - Um modelo para descrever o comportamento de fratura de fibras de carbono sob o efeito da deposição de nanofibrila de celulose (NFC). ....	34
Figura 9 – Fluxograma das atividades realizadas no trabalho. ....	36
Figura 10 – a) Exilva F 01-V com 10%p/p de MFC; b) preparação de dispersão aquosa de MFC no Ultra Turrax.....	37
Figura 11 – Deposição via aspersão de MFC em dispersão aquosa (a) e arranjo dos tecidos de fibra de carbono na etapa de secagem.....	38
Figura 12 – Deposição via imersão em dispersão aquosa de MFC (a) e disposição dos tecidos dentro da estufa para etapa de secagem.....	39
Figura 13 – a) Disposição do funil de alimentação abaixo da altura do molde b) Bomba de vácuo utilizada no processo de manufatura c) Direção do fluxo de resina epóxi no processo de infusão (flechas vermelhas) partindo da linha de alimentação de resina epóxi (1) em direção a linha de vácuo (2) e d) disposição dos laminados na estufa para a etapa de pós cura.....	40
Figura 14 – a) Corpos de prova para o ensaio de flexão 3 pontos; b) sistema universal de ensaios Intron 5969 e c) disposição do corpo d prova durante o ensaio.....	42
Figura 15 - Etapas da preparação metalográfica dos corpos de prova após ensaio de flexão 3 pontos: a) amostras cortadas em guilhotina; b) embutimento a frio; c) lixamento; d) banho ultrassônico no intervalo de lixamento; e) polimento manual....	44
Figura 16 – Imagens de MEV da deposição de MFC sobre as fibras de carbono.....	45

Figura 17 – Imagens de MEV (à esquerda) e AFM (à direita) da fibra de carbono de referência.....	46
Figura 18 – Imagens de MEV (à esquerda) e AFM (à direita) da fibra de carbono após a deposição por imersão em dispersão aquosa com 0,1%(a); 0,2% (b) e 0,4% p/p de MFC (c).....	47
Figura 19 - Imagens de MEV (à esquerda) e AFM (à direita) da fibra de carbono após a deposição por aspensão de dispersão aquosa com 0,1%(a); 0,2% (b) e 0,4% p/p de MFC (c).....	48
Figura 20 - Rugosidade superficial da fibra de carbono depositada com diferentes dispersões de MFC por aspensão e imersão em comparação a fibra de referência. 49	
Figura 21 – Curvas tensão x deformação dos laminados: de referência e os compósitos hierárquicos de tecidos de fibra de carbono tratados por imersão e aspensão com diferentes percentuais de MFC. ....	51
Figura 22 – Comparativo das propriedades flexurais: resistência a flexão (a), módulo de elasticidade (b), deformação máxima (c) e tenacidade (d) do laminado de referência (Fibra de carbono/ Epóxi) e os compósitos hierárquicos de tecidos de fibra de carbono tratados por imersão e aspensão em diferentes percentuais de MFC. ....	52
Figura 23 - Imagens da seção transversal da amostra REF após ensaio de flexão 3 pontos, a seta branca indica o ponto de carregamento e a seta amarela indica o dobramento da fibra na região de compressão. ....	53
Figura 24 - Danos observados nas amostras (a) I-0,1; (b) I-0,2; e (c) I-0,4, após carregamento em flexão 3 pontos (flecha branca). Observa-se pontos de fratura translaminar (flecha verde), intralaminar (flecha azul), interlaminar/delaminação (flecha vermelha) e de dobramento da fibra/kinking (flecha amarela). ....	54
Figura 25 - Danos observados nas amostras (a) A-0,1; (b) A-0,2; e (c) A-0,4, após carregamento em flexão 3 pontos (flecha branca). Observa-se pontos de fratura translaminar (flecha verde), intralaminar (flecha azul), interlaminar/delaminação (flecha vermelha) e de dobramento da fibra/kinking (flecha amarela). ....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Designação dos compósitos manufacturados.....	39
Tabela 2 - Parâmetros do ensaio de flexão 3 pontos dos laminados compósitos. ....	42
Tabela 3 - Propriedades mecânicas flexurais dos compósitos hierárquicos de FC/MFC/Epóxi e referência. ....	50



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	23
1.1 OBJETIVOS .....	24
1.1.1 <i>Objetivo Geral</i> .....	24
1.1.2 <i>Objetivos Específicos</i> .....	25
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	26
2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS .....	26
2.1.1 <i>Compósitos Hierárquicos</i> .....	28
2.1.2 <i>Métodos de deposição</i> .....	29
2.2 INFUSÃO DE RESINA .....	30
2.3 MICROFIBRILA DE CELULOSE (MFC) .....	31
2.4 MICROFIBRILA DE CELULOSE EM COMPÓSITOS HIERÁRQUICOS .....	34
2.4.1 <i>MFC dispersa na matriz epoxídica</i> .....	34
2.4.2 <i>MFC depositada na fibra de carbono</i> .....	35
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	36
3.1 OBTENÇÃO DO COMPÓSITO HIERÁRQUICO .....	37
3.1.1 <i>Preparação das dispersões de MFC</i> .....	37
3.1.2 <i>Tecido de fibra de carbono</i> .....	37
3.1.3 <i>Processo de aspersão (Spray up)</i> .....	38
3.1.4 <i>Processo de imersão (Dip Coating)</i> .....	38
3.1.5 <i>Manufatura do laminado compósito</i> .....	39
3.2 ANÁLISES .....	41
3.2.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	41
3.2.2 <i>Microscopia de força atômica (AFM)</i> .....	41
3.2.3 <i>Ensaio de flexão 3 pontos</i> .....	41
3.2.4 <i>Análise de danos</i> .....	43

<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	45
4.1 ANÁLISE DA DEPOSIÇÃO DE MFC NA FIBRA DE CARBONO .....	45
4.1.1 <i>Análise morfológica da fibra de carbono</i> .....	46
4.1.2 <i>Rugosidade superficial da fibra de carbono</i> .....	49
4.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	50
4.3 ANÁLISE DE DANOS .....	53
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	58
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	60

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais compósitos podem ser definidos como materiais constituídos por duas ou mais fases, química e/ou fisicamente diferentes, separadas por uma interface. São amplamente empregados em aplicações estruturais quando as diretrizes de projeto necessitam de propriedades muitas vezes antagônicas, como resistência mecânica e leveza, rigidez e tenacidade, como ocorre na indústria aeronáutica, aeroespacial, automobilística, eólica, na construção civil, etc.... Essa classe de materiais se destaca por ser constituída de pelo menos duas fases (matriz e reforço), o que possibilita inúmeras combinações de materiais distintos química ou fisicamente, para alcançar os atributos em questão.

O desempenho mecânico dos materiais compósitos está fortemente ligado as propriedades intrínsecas das fases constituintes, bem como da região interfacial entre elas. Diversas abordagens são empregadas envolvendo processos químicos ou físicos com o objetivo de melhorar as propriedades interfaciais do compósito.

A incorporação de nanomateriais é uma abordagem em ascensão no desenvolvimento dos chamados compósitos hierárquicos (MARTHIN; GAMSTEDT, 2019; QIAN; GREENHALGH; SHAFFER; BISMARCK, 2010; SHOFNER, 2015), na qual duas estratégias são utilizadas para obter a estrutura hierárquica, a primeira é dispersando o nanomaterial na matriz do compósito e a segunda maneira é depositando sob a superfície do reforço primário (QIAN; GREENHALGH; SHAFFER; BISMARCK, 2010). Essa subestrutura atua como agente secundário de reforço, ou até mesmo atribuindo multifuncionalidade ao material, como já observado em diversos estudos com nanotubos de carbono que apresentaram modificações nas propriedades (LEE; AITOMAKI; BERGLUND; OKSMAN *et al.*, 2014) elétricas (LIU; SERGEICHEV; AKHATOV; LAFDI, 2018) e magnéticas do compósito (BIAN; LIU; LI; WANG *et al.*, 2017).

Todavia, a microfibrila de celulose (MFC, do inglês microfibrillated cellulose) vem sendo uma alternativa sustentável, renovável e *bio-friendly*, também aplicada como reforço hierárquico, para incrementar as propriedades mecânicas dos materiais compósitos (MARTHIN; GAMSTEDT, 2019; MISHNAEVSKY; MIKKELSEN; GADUAN; LEE *et al.*, 2019). A principal estratégia de incorporação é realizada pela dispersão da MFC na matriz polimérica seguida da manufatura do compósito (LEE;

AITOMAKI; BERGLUND; OKSMAN *et al.*, 2014), porém são necessárias algumas etapas que antecedem a incorporação, como troca de solventes, devido ao conflito entre o caráter hidrofílico da MFC e hidrofóbico da matriz epoxídica.

Por outro lado, a abordagem de deposição direta da microfibrila sobre o reforço vem demonstrando ser promissora (URIBE; CHIROMITO; CARVALHO; TARPANI, 2017; URIBE; TARPANI, 2017), já que pode ser realizada com dispersões aquosas de MFC, evitando a etapa de troca de solventes, bem como a secagem realizada antes da manufatura do compósito, evita que a matriz epoxídica seja prejudicada pela água residual do processo de deposição. Por isso analisar a influência do tipo de método de deposição, bem como o percentual de microfibrilas da dispersão, é fundamental para refinar os parâmetros a serem utilizados na obtenção da estrutura hierárquica desejada.

Nos últimos quatro anos o GECOM (Grupo de Engenharia de Materiais Compósitos do SMM-EESC-USP) destinou sua pesquisa no emprego de MFC como estrutura hierárquica na forma de agente de interfaceamento entre resina epoxídica e reforços fibrosos, relatando (URIBE; CARVALHO; TARPANI, 2016; URIBE; CHIROMITO; CARVALHO; ARENAL *et al.*, 2017; URIBE; CHIROMITO; CARVALHO; TARPANI, 2017; URIBE; TARPANI, 2017) a efetiva ação da MFC no incremento de propriedades mecânicas e térmicas de laminados compósitos multicamadas de baixo custo, resultando no depósito de uma patente sobre o novo processo de manufatura (TARPANI; ESNEIDER BUITRAGO URIBE; SANTOS CHIROMITO; DE CARVALHO). Devido aos avanços conquistados foi aprovado o Projeto Regular fomentado pela FAPESP, cujas atividades já estão em andamento, na qual a Etapa 1 foi o desenvolvimento de um método de incorporação de MFC em resina epóxi e a caracterização mecânica e térmica do nanocompósito. Este trabalho é parte integrante da Etapa 2 que busca avaliar métodos de deposição de MFC em fibras de carbono e caracterizar mecanicamente os compósitos de matriz epoxídica.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Deposição de microfibrilas de celulose sobre tecidos de fibra de carbono, buscando uma relação percentual MFC dispersa / método de deposição ótima para



incremento das propriedades mecânicas de compósitos de fibra de carbono / epóxi.

### *1.1.2 Objetivos Específicos*

- (i) Verificar a aplicação de microfibrila de celulose como agente interfacial em laminados compósitos de matriz epoxídica reforçados com fibra de carbono;
- (ii) Utilizar métodos escalonáveis na deposição de MFC sobre tecidos de fibra de carbono;
- (iii) Desenvolver uma metodologia de aspersão e imersão da MFC em tecidos de fibra de carbono;
- (iv) Avaliar a distribuição das microfibrilas de celulose sobre as fibras de carbono;
- (v) Incrementar as propriedades mecânicas de laminados de matriz epoxídica reforçadas com fibra de carbono pela deposição de MFC nos tecidos de fibra de carbono.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

Os avanços tecnológicos conquistados em diversas áreas tais como aeronáutica, aeroespacial, petroquímica, naval, bioengenharia, automobilística, construção civil, energia eólica e de artigos esportivos estão relacionados com o desenvolvimento dos compósitos estruturais (NETO; PARDINI, 2016 ). Embora a associação do termo compósitos esteja relacionada as denominadas tecnologias de ponta, a origem do conceito advém de eficientes estruturas encontradas na natureza como a madeira e o osso, chamados de compósitos naturais (CHAWLA, 2012).

Esses materiais são caracterizados pela combinação de dois ou mais componentes de natureza química e/ou física distintas, denominadas matriz (fase contínua) e reforço (fase dispersa) com uma interface/interfase entre os constituintes acima das dimensões atômicas. Os compósitos desenvolvidos pelo ser humano são denominados sintéticos e basicamente devem atender a três requisitos (i) Ser fabricado (isto é, compósitos naturais são excluídos) (ii) Consistir de duas ou mais fases fisicamente e / ou quimicamente distintas, adequadamente organizadas ou distribuídas, separadas por uma interface (iii) Possuir características que não são representadas por nenhum dos componentes isoladamente (CHAWLA, 2012).

Dentre as possíveis combinações matriz/ reforço, os compósitos de matriz polimérica (PMC) (do inglês, Polymer - Matrix Composite), reforçados com fibras (vidro, fibras naturais e carbono) são os mais utilizados comercialmente, principalmente os de matrizes termorrígidas (epóxi, poliéster, fenólica, etc). Em destaque, os reforçados por tecidos de fibras de carbono (CFRP) (do inglês, Carbon Fiber Reinforced Polymer) de matriz epoxídica, são amplamente empregados na fabricação de componentes estruturais para a indústria aeronáutica (Figura 1) e automotiva (NETO; PARDINI, 2016 ).

Figura 1 – Principais materiais aplicados no A350 XWB



Fonte: Adaptado de (AIRBUS, 2019).

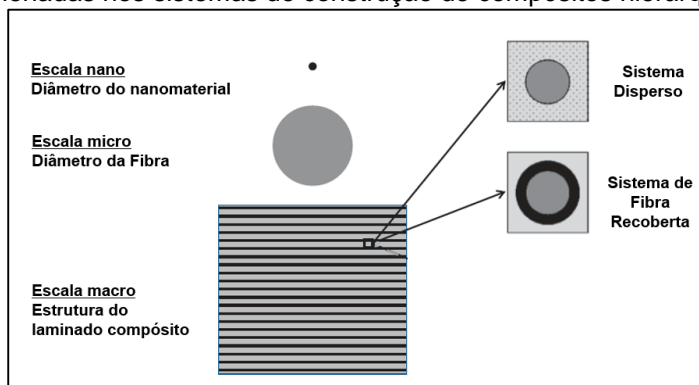
São empregados principalmente quando desempenho mecânico e leveza são as diretrizes na sua concepção, na qual a matriz é responsável por dar forma ao componente, aglutinar e proteger o reforço, bem como transmitir a tensão para as fibras que, orientadas preferencialmente nas direções das solicitações mecânicas, de fato suportam o carregamento mecânico, assim boas propriedades mecânicas (rigidez, tenacidade à fratura, resistência ao impacto...) são aliadas a uma baixa massa específica. Como a transmissão do carregamento mecânico entre os constituintes ocorre na região interfacial, pode-se afirmar que os mecanismos de adesão controlam o desempenho mecânico do compósito.

A adesão na interface matriz/ fibra pode ocorrer por interações intermoleculares, ancoramento mecânico (rugosidade, tensões residuais) e/ou ligações químicas, dependente de alguns fatores tais como a presença de grupos funcionais superficiais do reforço produzidos por tratamento superficial; propriedades físicas e químicas da matriz e do reforço e o arranjo geométrico do reforço (NETO; PARDINI, 2016 ). Diversos mecanismos são propostos para melhorar as propriedades interfaciais do compósito, a maioria envolve tratamentos superficiais das fibras, por métodos químicos, eletrodeposição, por plasma e *sizing* (AWAN; FAKHAR; KHAN; ZAHEER *et al.*, 2018), ou pela incorporação de nanomateriais como subestrutura hierárquica (SHOFNER, 2015).

### 2.1.1 Compósitos Hierárquicos

Os materiais compósitos que possuem dois ou mais reforços em diferentes escalas dimensionais (multiescala), e que apresentam um arranjo específico dessas subestruturas (Figura 2), são denominados compósitos hierárquicos (KUMAR R; AGRAWAL; LAHIRI, 2015).

Figura 2 - Representação esquemática das diferentes escalas dimensionais e como elas estão relacionadas nos sistemas de construção de compósitos hierárquicos.



Fonte: Adaptado de (SHOFNER, 2015).

Em aplicações que necessitam de desempenho mecânico, as subestruturas são empregadas com o intuito de aumentar a resistência da matriz (sistema disperso) ou da região interfacial do compósito (sistema de fibra revestida), prevenindo o descolamento entre fibra e matriz (SHAO; YASHIRO; OKUBO; FUJII, 2015). Estudos que utilizaram nanomateriais de carbono obtiveram incremento nas propriedades em flexão na faixa de 8% a 26% (QIAN; GREENHALGH; SHAFFER; BISMARCK, 2010)

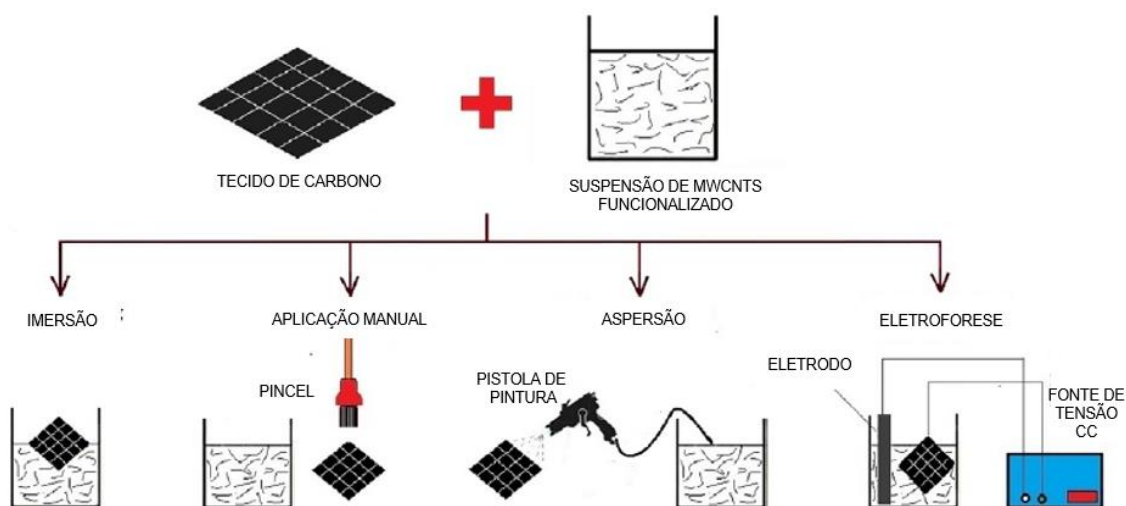
Além da performance mecânica, esse tipo de configuração pode promover características multifuncionais ao material, na qual outras propriedades como elétrica e magnética podem ser modificadas. Como, por exemplo, em compósitos de fibra de vidro que apresentaram um alto grau de anisotropia da condutividade elétrica com a inserção de nanotubos de carbono (QIAN; GREENHALGH; SHAFFER; BISMARCK, 2010), sendo de grande valia para aplicação em componentes SHM (do inglês, Structural health monitoring), devido a possibilidade de associar danos na estrutura, ou degradação da matriz polimérica (LIU; SERGEICHEV; AKHATOV; LAFDI, 2018) à alterações nas propriedades elétricas. Outro exemplo é a deposição eletroquímica de grafeno oxidado e nanopartículas de níquel em fibras de carbono que proporcionou

características de blindagem eletromagnética ao material, como relatado por (BIAN; LIU; LI; WANG *et al.*, 2017).

### 2.1.2 Métodos de deposição

A inserção na superfície da fibra tem sido realizada por duas abordagens: (i) crescimento da nanoestrutura na superfície da fibra por processo químico – CVD (do inglês, chemical vapor deposition) ou (ii) dispersando-os em diversos tipos de solventes por variados métodos de deposição (Figura 3).

Figura 3 - Métodos de deposição de MWCNTs em suspensão sobre tecido de carbono.



Adaptado de: (AWAN; FAKHAR; KHAN; ZAHEER *et al.*, 2018)

- Método manual (*Hand layup*): Utiliza-se de um pincel para aplicar a dispersão sobre a superfície das fibras;
- Imersão (*Dip Coating*): As fibras são imersas em um recipiente com dispersão por um tempo controlado;
- Aspersão (*Spray up*): Utiliza-se um pulverizador para aplicar a dispersão sobre as fibras;
- Eletroforese (*Electrophoretic deposition*): Similar ao processo de imersão, porém aplica-se uma voltagem para que as nanopartículas migrem do solvente e se depositem nas fibras.

Cada método de deposição resulta em características diferentes na morfologia, pela distribuição dos nanomateriais e ocorrência de aglomerações na superfície da fibra. (AWAN; FAKHAR; KHAN; ZAHEER *et al.*, 2018), relatam que ao

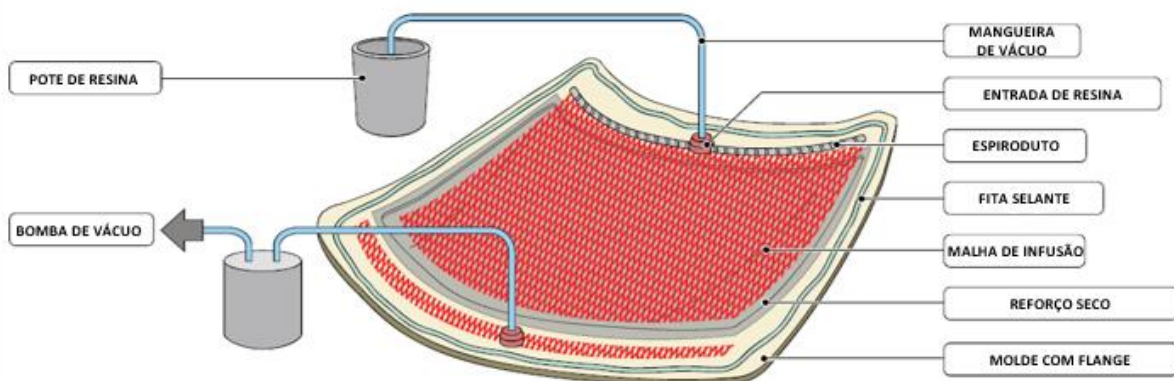
depositar nanotubos de carbono – MWCNT (do inglês, multiwalled carbon nanotubes) em tecidos de fibra de carbono por eletroforese obtiveram um ganho nas propriedades mecânicas de 16% no módulo em flexão e de 41% na resistência a flexão. Já Khan *et al.*, realizou deposição de MWCNT por imersão na qual apresentou ganho de 20% no módulo em flexão e de 5% na resistência a flexão. Por isso a escolha do método de deposição deve levar em consideração a redução de aglomerados e uma distribuição homogênea na superfície da fibra, para que o nanomaterial empregado desempenhe todo seu potencial na interface do compósito.

## 2.2 INFUSÃO DE RESINA

Considerado uma variação do RTM (do inglês, Resin transfer moulding) - aplicado para produção de compósitos - o processo de infusão de resina, foi desenvolvido ao longo dos anos pela construção naval desde 1950 nos Estados Unidos, inicialmente denominado como método Marco (WILLIAMS; SUMMERSCALES; GROVE, 1996).

Nesse processo o reforço é disposto no molde “seco”, ou seja, sem qualquer resina, onde materiais como, filme absorvente, tela de distribuição, linha de alimentação e de vácuo são posicionados em uma configuração de acordo com suas funções e então confinados por um filme de vácuo com o auxílio de uma fita selante, antes de ser submetida à uma pressão negativa utilizando uma bomba de vácuo (Figura 4).

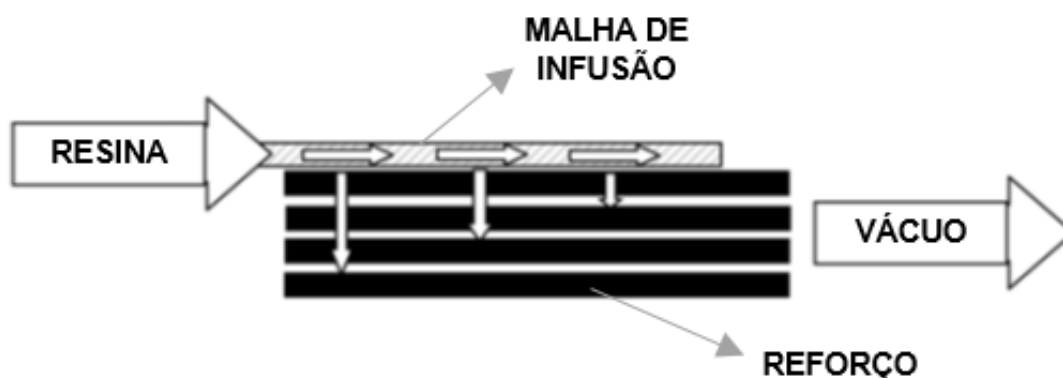
Figura 4 - Esquema de montagem de uma bolsa de vácuo para o processo de infusão de resina.



Adaptado de (COMPOSITES, 2010).

Uma vez que todo ar é removido da bolsa e o reforço compactado sob essa pressão negativa, a resina líquida - previamente misturada com o endurecedor – é introduzida no reforço pela linha de alimentação que infunde pela malha de infusão e através do reforço sob vácuo (Figura 5). Após infundir totalmente através do reforço, o suprimento de resina é fechado e a mesma é deixada para curar, com o sistema ainda sob vácuo (SUMMERSCALES; SEARLE, 2005).

Figura 5 - Comportamento do fluxo de resina durante o processo de infusão.

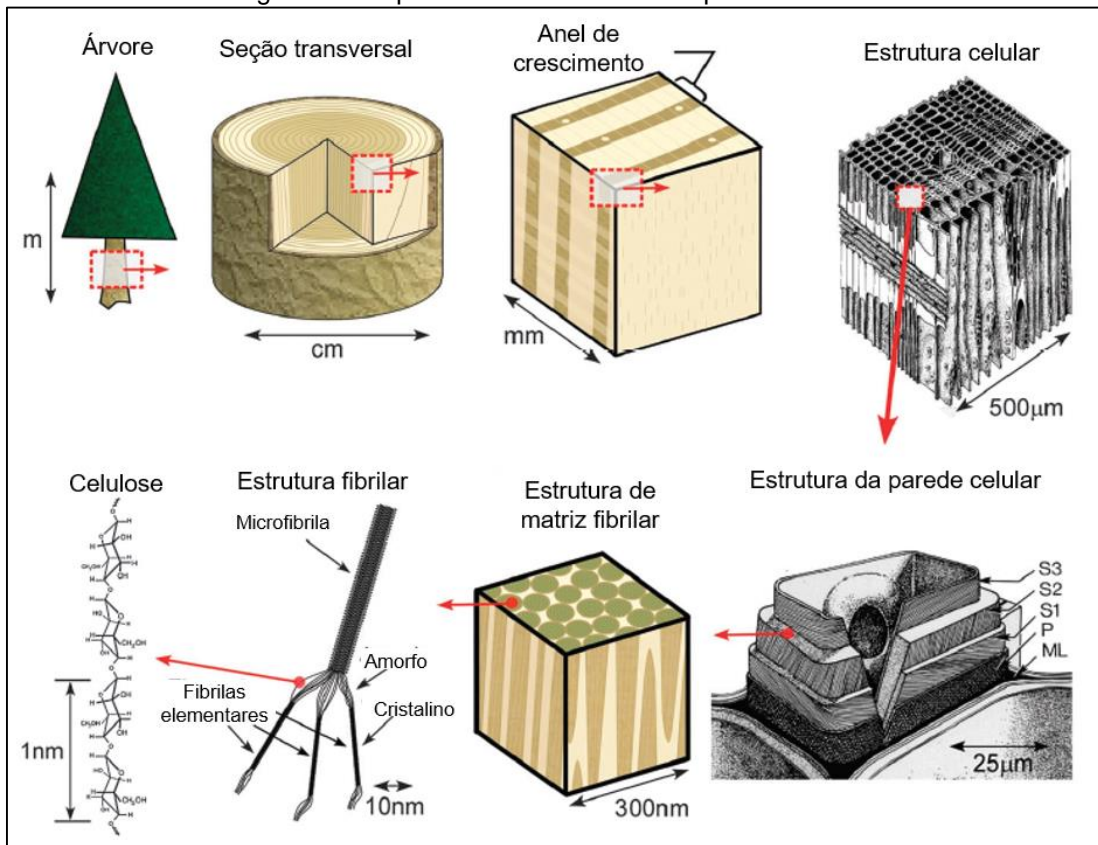


Adaptado de (SUMMERSCALES; SEARLE, 2005).

### 2.3 MICROFIBRILA DE CELULOSE (MFC)

O uso de materiais baseados em celulose estão em ascensão, por ser um material de fonte renovável, biodegradável e *biofriendly* e também pelo seu grande potencial e versatilidade de aplicações. A celulose é o biopolímero mais abundante na Terra, encontrada principalmente em plantas (Figura 6), animais e microrganismos, como componente estrutural (MOON; MARTINI; NAIRN; SIMONSEN *et al.*, 2011).

Figura 6 - Esquema da estrutura hierárquica da árvore.

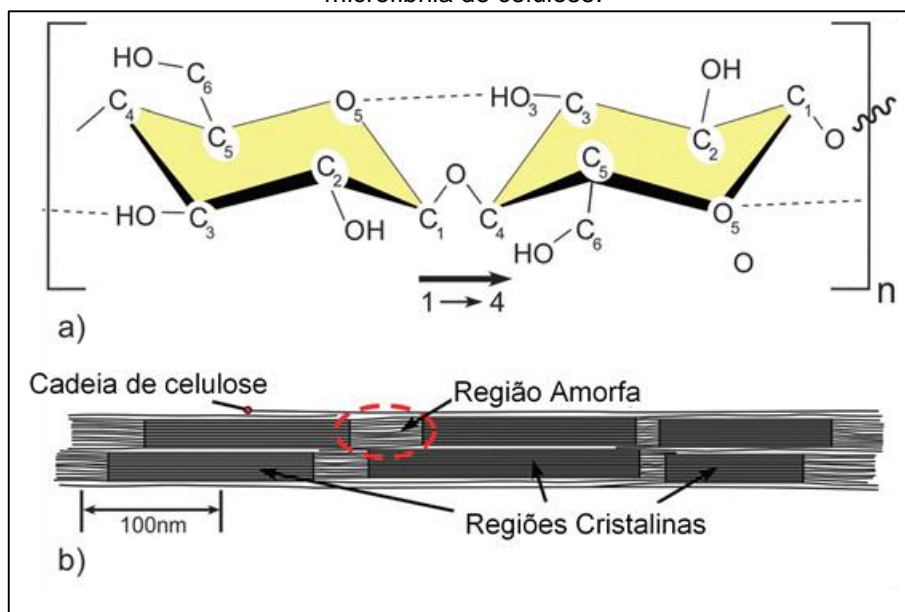


Fonte: Adaptado de (MOON; MARTINI; NAIRN; SIMONSEN *et al.*, 2011).

Sua cadeia polimérica linear é resultado da polimerização de moléculas de glucose, tendo como unidade de repetição dois anéis de anidro glucose (Figura 7a). Devido a quantidade de hidroxilas presentes nas cadeias de celulose, ligações de hidrogênio ocorrem entre as cadeias de celulose e contribuem na formação de estruturas semicristalinas (Figura 7b) chamadas de microfibrilas de celulose (MFC) (MOON; MARTINI; NAIRN; SIMONSEN *et al.*, 2011).



Figura 7 - a) Estrutura de repetição da cadeia polimérica de celulose; b) Estrutura semicristalina da microfibrila de celulose.



Fonte: Adaptado de (MOON; MARTINI; NAIRN; SIMONSEN *et al.*, 2011).

A madeira é a principal fonte utilizada na produção em escala de MFC, por meio de polpas deslignificadas e preferencialmente branqueadas, submetidas a um tratamento mecânico na qual diversos equipamentos têm sido utilizados, como homogeneizadores de alta pressão ou microfluidificadores, refinadores comuns, moinho de bolas, explosão a vapor, ultrassonificação, misturadores de alta velocidade, que pode ser combinado com um pré-tratamento enzimático obtendo microfibrilas com comprimento entre 0,5 – 10  $\mu\text{m}$  e espessura entre 10 – 100 nm (KLEMM; CRANSTON; FISCHER; GAMA *et al.*, 2018) dispersas em água.

Por ser um material versátil está presente em diversas aplicações, como modificador reológico de formulação de tintas, adesivos, produtos de cuidado pessoal, limpeza, construção civil, em insumos agrícolas devido a sua alta capacidade de retenção de água, no setor de embalagens pelas suas propriedades de barreira. Ademais, pela sua área superficial estimada entre 100-200  $\text{m}^2/\text{g}$  (SPENCE; VENDITTI; ROJAS; HABIBI *et al.*, 2010) e módulo de rigidez entre 29-36 GPa (TANPICHAI; QUERO; NOGI; YANO *et al.*, 2012), vários estudos que utilizam a MFC como reforço em compósitos já foram reportados (KARGARZADEH; MARIANO; HUANG; LIN *et al.*, 2017; KLEMM; CRANSTON; FISCHER; GAMA *et al.*, 2018).

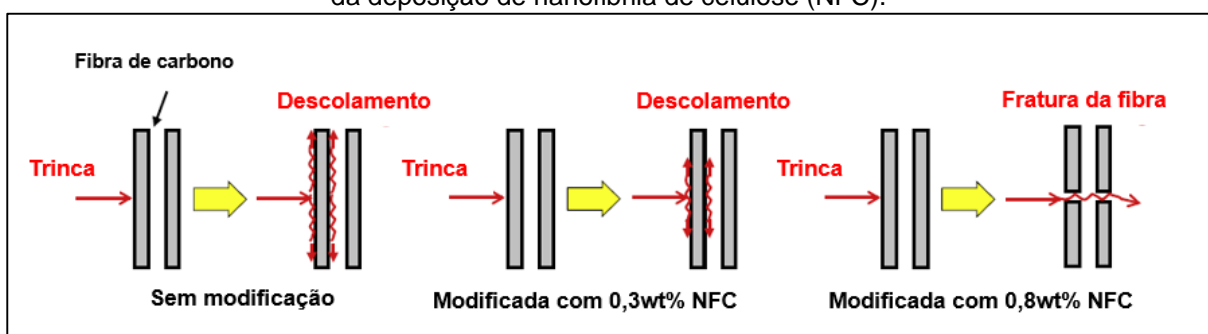
## 2.4 MICROFIBRILA DE CELULOSE EM COMPÓSITOS HIERÁRQUICOS

O interesse em pesquisas envolvendo MFC e FC vem crescendo nos últimos anos, na qual parte deles envolvem o uso da microfibrila como agente hierárquico. Esses estudos podem ser classificados de acordo com a maneira que a MFC é inserida no compósito, dispersa na matriz polimérica ou depositada sob a fibra de carbono.

### 2.4.1 MFC dispersa na matriz epoxídica

O uso de MFC como modificadores da resina epoxídica (sistema disperso) aplicada em CFRP, tem demonstrado excelentes resultados no aumento das propriedades mecânicas e da estabilidade térmica, (GABR; ELRAHMAN; OKUBO; FUJII, 2010) ao incorporar 2% m/m de MFC na resina obteve um aumento de tenacidade à fratura e incremento na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). (AOYAMA; OKUBO; FUJII, 2013; CARVELLI; FUJII; OKUBO, 2018; SHAO; YASHIRO; OKUBO; FUJII, 2015) observaram aumento significativo da vida em fadiga ao adicionar 0,3% m/m de MFC na resina, justificado pela presença da MFC na região interfacial do laminado (Figura 8).

Figura 8 - Um modelo para descrever o comportamento de fratura de fibras de carbono sob o efeito da deposição de nanofibrila de celulose (NFC).



Fonte: Adaptado de (SHAO; YASHIRO; OKUBO; FUJII, 2015).

Devido à natureza hidrofílica da MFC, torna-se necessário a etapa de troca de solvente para substituir a água por outros solventes como etanol (GABR; ABD ELRAHMAN; OKUBO; FUJII, 2010; NGUYEN TIEN; GABR; OKUBO; BUI *et al.*, 2013; SHAO; YASHIRO; OKUBO; FUJII, 2015; UMEKI; TANAKA; OKUBO; FUJII *et al.*, 2016). Outra maneira é a realização de um tratamento superficial para dispersá-la em

sistemas hidrofóbicos com resina epóxi, porém esses procedimentos de modificação superficial são complexos e de alto custo para viabilizar de forma prática seu uso (KLEMM; CRANSTON; FISCHER; GAMA *et al.*, 2018).

#### 2.4.2 MFC depositada na fibra de carbono

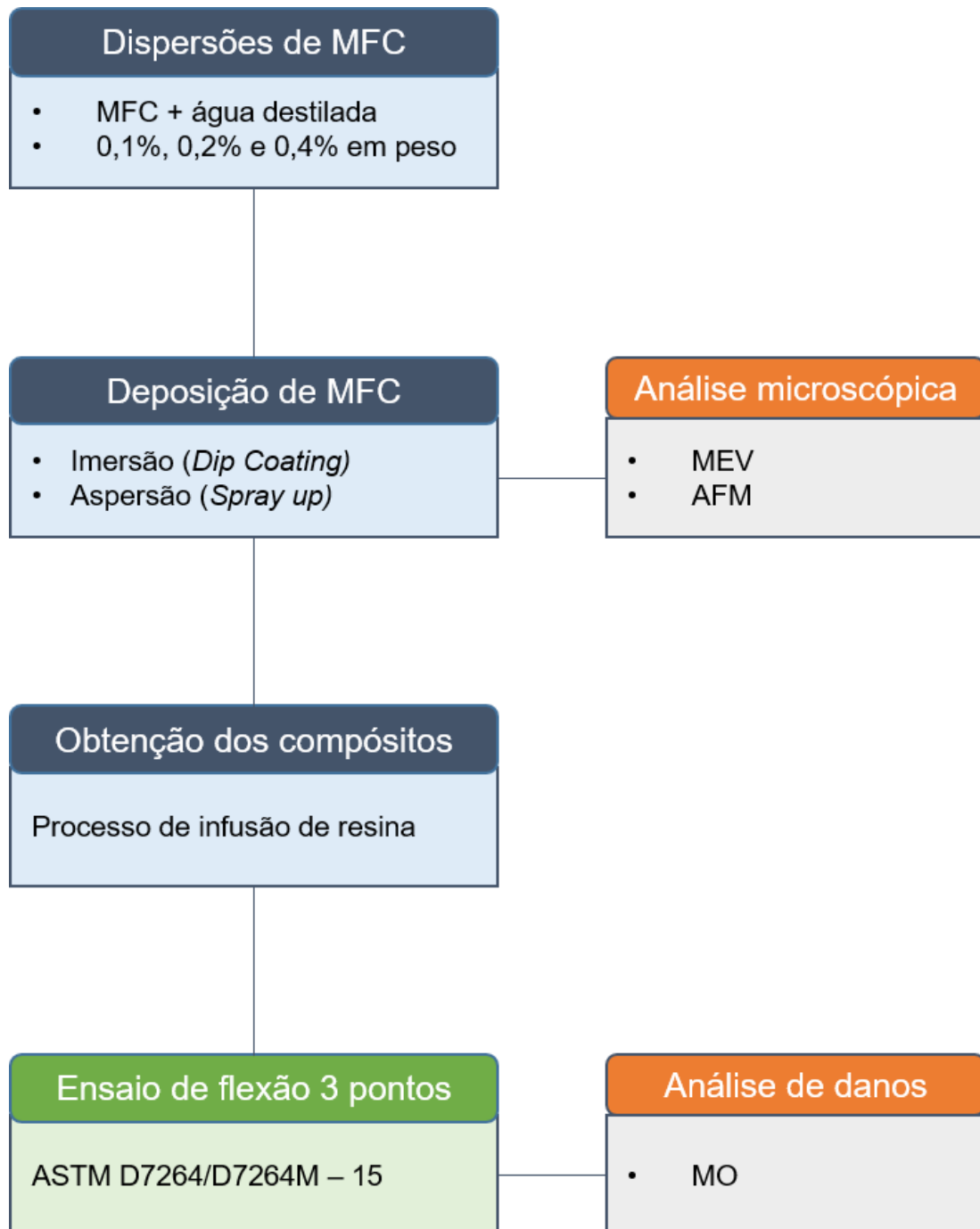
Quando é realizada a deposição da MFC na superfície da fibra de carbono (sistema de fibra recoberta), evita-se o contato do solvente com a matriz epoxídica devido à retirada do mesmo durante a etapa de secagem das fibras impregnadas. Ademais, a MFC localizada preferencialmente na interface matriz/ fibra promove um aumento substancial das propriedades mecânicas utilizando dispersões com baixos percentuais de sólido, (URIBE; CHIROMITO; CARVALHO; TARPANI, 2017), relataram que ao depositar MFC em tecidos de fibra de carbono por *dipping coating* numa dispersão aquosa com 0,1% m/m, observaram um acréscimo de 33°C na temperatura de transição vítrea –  $T_g$ , de 74% na tenacidade, aumento no módulo em flexão de 10 GPa para 25 GPa e de 180 MPa para 275 MPa na resistência a flexão.

Dessa forma, a deposição de MFC nas fibras de reforço mostra-se uma promissora forma de aplicação tecnológica, visto que outros métodos de deposição com possibilidade de escalabilidade, como a aspensão de MFC em fibra de carbono, ainda não foram relatados.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas empregadas no trabalho estão descritas no fluxograma (Figura 9):

Figura 9 – Fluxograma das atividades realizadas no trabalho.



Fonte: Autoria Própria.

### 3.1 OBTENÇÃO DO COMPÓSITO HIERÁRQUICO

#### 3.1.1 Preparação das dispersões de MFC

Preparou-se dispersões aquosas a partir da pasta de MFC Exilva<sup>®</sup> F 01-V 10% m/m (Figura 10a), doada pela empresa Borregaard<sup>®</sup> AS Sarpsborg, Noruega, em água deionizada obtendo-se concentrações de 0,1%, 0,2% e 0,4% (m/m) utilizando-se homogenizador Ultra Turrax<sup>®</sup> IKA<sup>®</sup> T25 a 10.000 rpm, durante 4 min. (Figura 10b).

Figura 10 – a) Exilva F 01-V com 10%p/p de MFC; b) preparação de dispersão aquosa de MFC no Ultra Turrax.



Fonte: Autoria própria.

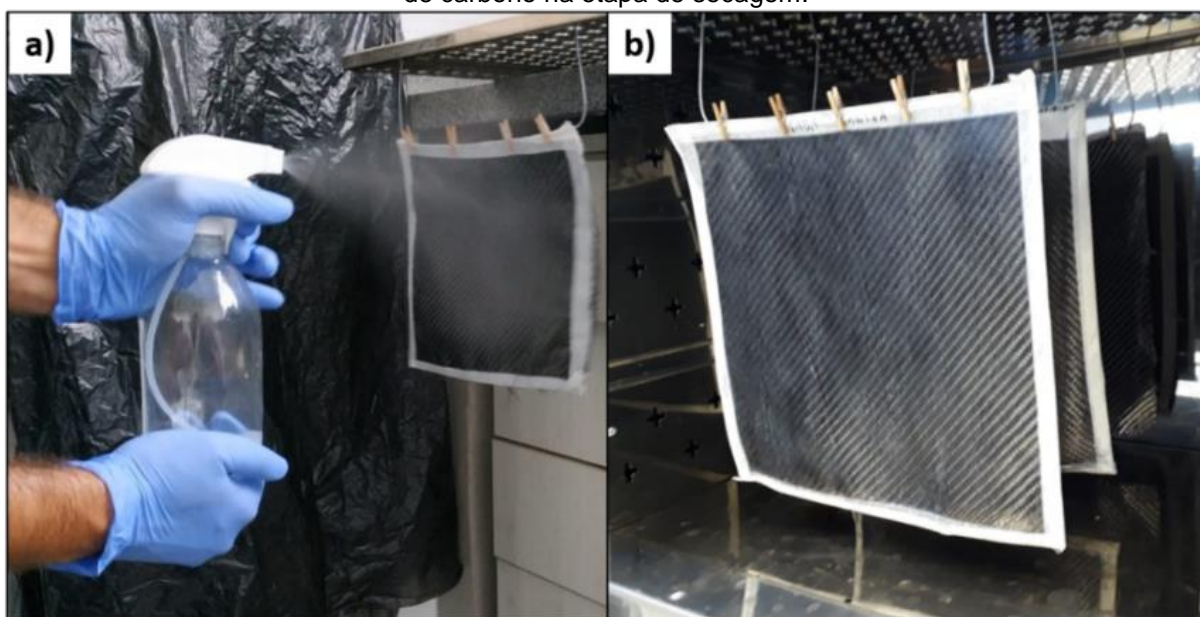
#### 3.1.2 Tecido de fibra de carbono

Tecidos de fibra de carbono sem *sizing* bidirecionais Fibertex CC-0202 (trama tipo sarja - *twil* - 2/2, espessura 0,40 cm, gramatura 200 g/m<sup>2</sup>) com dimensões de 20 x 20 cm foram previamente secos em estufa a 100 °C durante 3 h para retirar possível umidade ambiente num total de 7 amostras de tecido sendo 1 de referência.

### 3.1.3 Processo de aspersão (Spray up)

Os tecidos preparados foram colocados em posição vertical e borrifados com 50 mL de MFC (item 3.1.1) utilizou-se borrifador manual a uma distância de aproximadamente 20 cm (Figura 11a) e posteriormente secos em estufa a 100 °C durante 3 horas (Figura 11b). Esse procedimento foi sistematicamente repetido para todas as concentrações de MFC (item 3.1.1).

Figura 11 – Deposição via aspersão de MFC em dispersão aquosa (a) e arranjo dos tecidos de fibra de carbono na etapa de secagem.

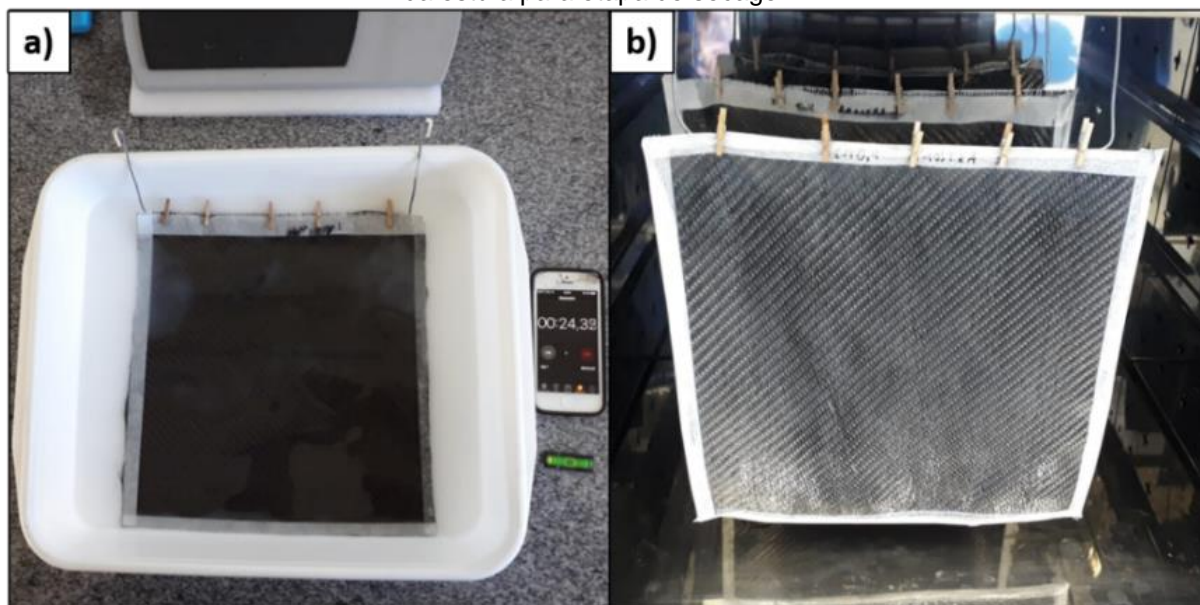


Fonte: Autoria própria.

### 3.1.4 Processo de imersão (Dip Coating)

Os tecidos preparados conforme item 3.1.2 foram imersos em 500 mL de MFC (item 3.1.1) depositada em recipiente plástico plano durante 30 segundos para cada face (Figura 12a) e secos na posição vertical em estufa a 100 °C durante 3 horas (Figura 12b). Esse procedimento foi sistematicamente repetido para todas as concentrações de MFC (item 3.1.1)

Figura 12 – Deposição via imersão em dispersão aquosa de MFC (a) e disposição dos tecidos dentro da estufa para etapa de secagem.



Fonte: Autoria própria.

### 3.1.5 Manufatura do laminado compósito

As amostras preparadas conforme os itens 3.1.3 e 3.1.4 foram cortadas em guilhotina de bancada a fim de obter-se dimensões de 14 x 7 cm para confecção de laminados bicamadas via infusão de resina. A designação dos compósitos hierárquicos obtidos no presente trabalho seguiu conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1 – Designação dos compósitos manufaturados.

Amostra	Método de Deposição	Dispersão de MFC <sub>f</sub>	Descrição
REF	Referência	0,0	Fibra de Carbono / Epóxi
I-0,1	Imersão	0,1	Fibra de Carbono / MFC / Epóxi
I-0,2	Imersão	0,2	Fibra de Carbono / MFC / Epóxi
I-0,4	Imersão	0,4	Fibra de Carbono / MFC / Epóxi
A-0,1	Aspersão	0,1	Fibra de Carbono / MFC / Epóxi
A-0,2	Aspersão	0,2	Fibra de Carbono / MFC / Epóxi
A-0,4	Aspersão	0,4	Fibra de Carbono / MFC / Epóxi

Fonte: Autoria própria.



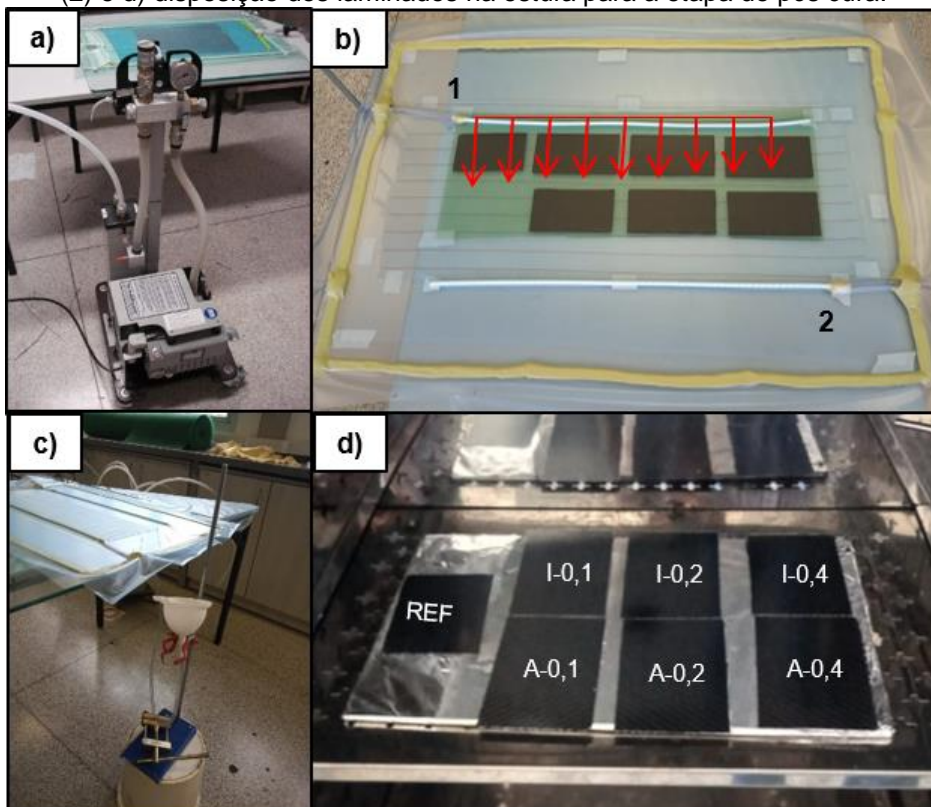
Com uma bomba à vácuo (Figura 13a) aplicou-se uma pressão negativa de -80 KPa ao sistema montado conforme a Figura 13b e aguardou-se 30 minutos com a pressão estabilizada.

Preparou-se o sistema resina/ agente de cura EPIKOTE™ MGS™ RIMR 035c / EPIKURE™ RIMH 037, fornecido pela Hexion Ind. & Com. Ltda, utilizando-se a proporção  $100:28 \pm 2$  em massa, de acordo com as recomendações do fabricante. O sistema foi homogeneizado manualmente com auxílio de uma espátula e posteriormente degasado em dessecador a vácuo por 15 min.

Verteu-se a resina vagorosamente em um funil conectado ao sistema de bolsa de vácuo (Figura 13c). Aplicou-se o vácuo a fim de que a resina fosse uniformemente distribuída pelos tecidos aguardando-se 5 minutos ao final da distribuição da mesma, quando o sistema foi finalmente fechado.

Após o processo de cura em temperatura ambiente por 72 horas, os laminados foram retirados da bolsa de vácuo e levados para pós cura em estufa a 70 °C por 5 h (Figura 13d).

Figura 13 – a) Disposição do funil de alimentação abaixo da altura do molde b) Bomba de vácuo utilizada no processo de manufatura c) Direção do fluxo de resina epóxi no processo de infusão (flechas vermelhas) partindo da linha de alimentação de resina epóxi (1) em direção a linha de vácuo (2) e d) disposição dos laminados na estufa para a etapa de pós cura.





## 3.2 ANÁLISES

### 3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras preparadas conforme itens 3.1.2, 3.1.3 e 3.1.4 receberam um recobrimento para assegurar a condução de elétrons na superfície, e analisadas num microscópio eletrônico de varredura FEI INSPECT F50, com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo (FEG). O modo de captação de imagem foi por elétrons secundários utilizando uma tensão de 5kV.

### 3.2.2 Microscopia de força atômica (AFM)

As amostras preparadas conforme itens 3.1.2, 3.1.3 e 3.1.4 foram analisadas no modo *tapping* numa área de 15 x 15  $\mu\text{m}$ , em um microscópio de força atômica modelo Bruker Dimension<sup>®</sup> Icon<sup>™</sup>. Para análise dos resultados utilizou-se o software NanoScope 1.4<sup>®</sup>, bem como as medidas de rugosidade superficial, na qual três parâmetros de rugosidade foram calculados com base nas seguintes definições (GAO; MADER, 2002):

*Rugosidade média (Ra)*: Média aritmética dos valores absolutos dos desvios da altura da superfície medidos a partir do plano médio dentro do percurso de medição.

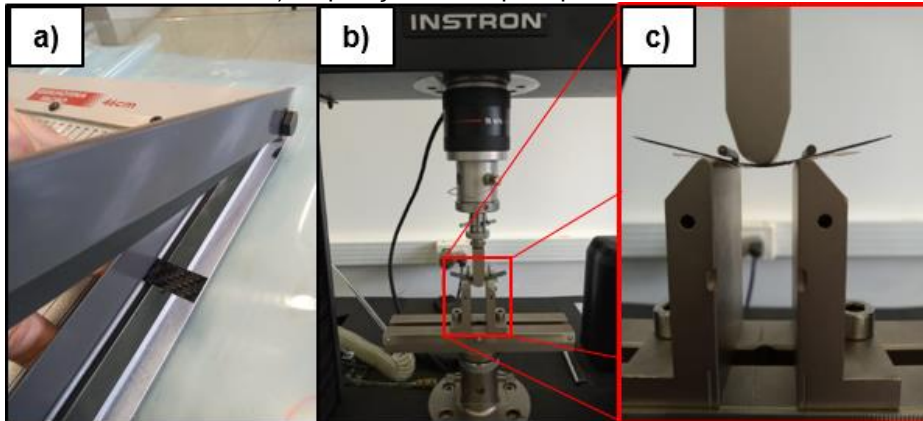
*Rugosidade máxima (R<sub>máx</sub>)*: É a diferença de altura entre os pontos mais altos e baixos no perfil da seção transversal em relação à linha de centro ao longo do comprimento do perfil.

*Desvio médio quadrático (R<sub>q</sub>)*: É o desvio padrão da altura da superfície em relação ao plano médio.

### 3.2.3 Ensaio de flexão 3 pontos

Cinco corpos de prova de cada laminado bicamada foram obtidos utilizando-se guilhotina (Figura 14a) e ensaiados em um sistema universal de ensaios INSTRON 5969 (Figura 14b-c).

Figura 14 – a) Corpos de prova para o ensaio de flexão 3 pontos; b) sistema universal de ensaios Instron 5969 e c) disposição do corpo d prova durante o ensaio.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros de ensaio utilizados, baseados no procedimento A da norma ASTM D7264/D7264M – 15.

Tabela 2 - Parâmetros do ensaio de flexão 3 pontos dos laminados compósitos.

Parâmetro	Descrição
Comprimento	60,0 (± 0,5) mm
Largura	13,5 (± 0,5) mm
Espessura	0,54 (± 0,3) mm
Roletes de apoio	Ø de 5 mm
Roleta de carregamento	Ø de 10 mm
Célula de carga	5 KN
Taxa de carregamento	1 mm / min
Vão entre os apoios (~ 40:1)	23 mm

Fonte: Autoria própria.

O cálculo da tensão foi realizado por meio da Equação 1:

$$\sigma = 3PL/(2bh^2)$$

1

Onde:

$\sigma$  = Tensão flexural (MPa);

P = Força aplicada (N);

L = Vão entre os apoios (mm);

b = Largura do corpo-de-prova (mm);

h = espessura do corpo-de-prova (mm).

Já a deformação foi calculada pela Equação 2:

$$\varepsilon = 6\delta h/L^2 \quad 2$$

Onde:

$\varepsilon$  = Deformação (mm/mm);

$\delta$  = Deflecção na região de carregamento (mm);

L = vão entre os apoios (mm).

Para o cálculo do módulo de elasticidade foi utilizado a Equação 3, no intervalo de deformação entre 0,001 e 0,003. Como recomendado pela norma ASTM D7264/D7264M – 15.

$$E = \Delta\sigma/\Delta\varepsilon \quad 3$$

Na qual:

E = Módulo de elasticidade em flexão (GPa);

$\Delta\sigma$  = Diferença entre as tensões (MPa);

$\Delta\varepsilon$  = Diferença entre dois pontos de deformação (mm/mm).

A análise estatística foi realizada utilizando o software SPSS® por meio de uma análise de variável (ANOVA) de uma via, seguida de post-hoc de Tukey para avaliar o efeito da deposição de MFC nas propriedades flexurais das amostras.

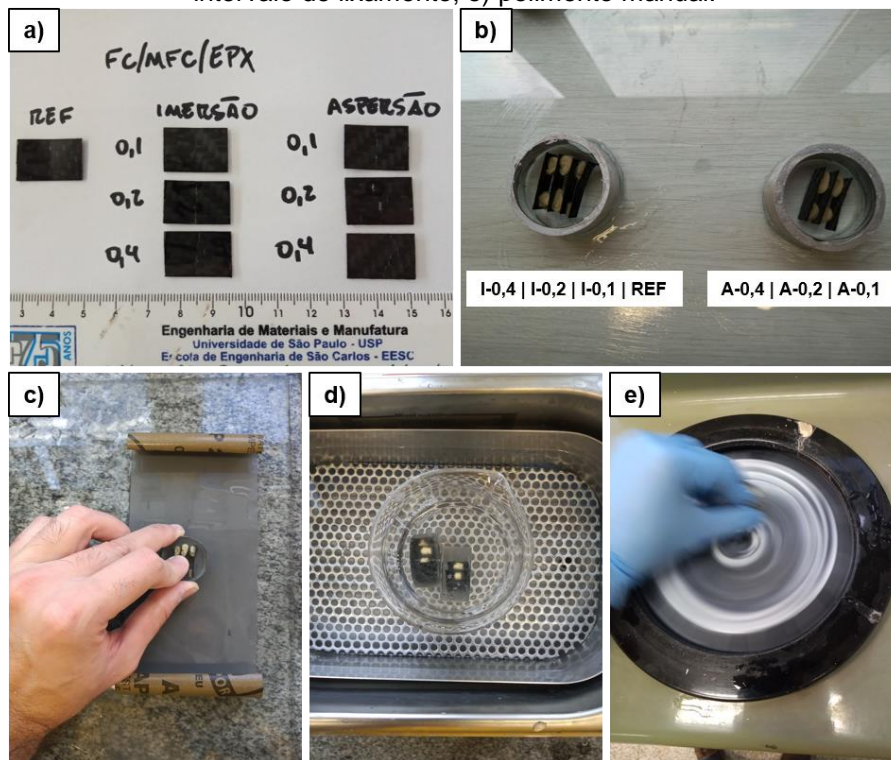
#### 3.2.4 Análise de danos

Os corpos de prova que exibiram o melhor desempenho mecânico no ensaio de flexão 3 pontos foram selecionados para analisar as características dos danos gerados em cada condição. Para isso, eles foram mecanicamente cortados para reduzir seu comprimento para 20 mm, com a região em contato com o rolete superior móvel do sistema de ensaio sendo centralizada na amostra metalográfica, de modo a ter-se uma referência durante a análise visual dos danos mais críticos (região de máxima deformação do corpo de prova) produzidos no ensaio de flexão (Figura 15-

a). Em seguida, as amostras de referência (sem celulose), de imersão, e de aspersão de celulose foram dispostas paralelamente em ordem crescente de percentual de MFC e embutidas a frio (Figura 15-b).

Posteriormente, a preparação metalográfica foi realizada empregando-se a sequência de lixas #80, #220, #320, #400, #600, #800, #1000, #1200, #1500 e #2000 (Figura 15-c), com intervalo de 5 min em banho ultrassônico em cada mudança de granulometria da lixa (Figura 15-d). O polimento também foi feito manualmente em uma politriz de bancada, utilizando-se suspensão aquosa de alumina 0,05  $\mu\text{m}$  (Figura 15-e).

Figura 15 - Etapas da preparação metalográfica dos corpos de prova após ensaio de flexão 3 pontos:  
a) amostras cortadas em guilhotina; b) embutimento a frio; c) lixamento; d) banho ultrassônico no intervalo de lixamento; e) polimento manual.



Fonte: Autoria Própria.

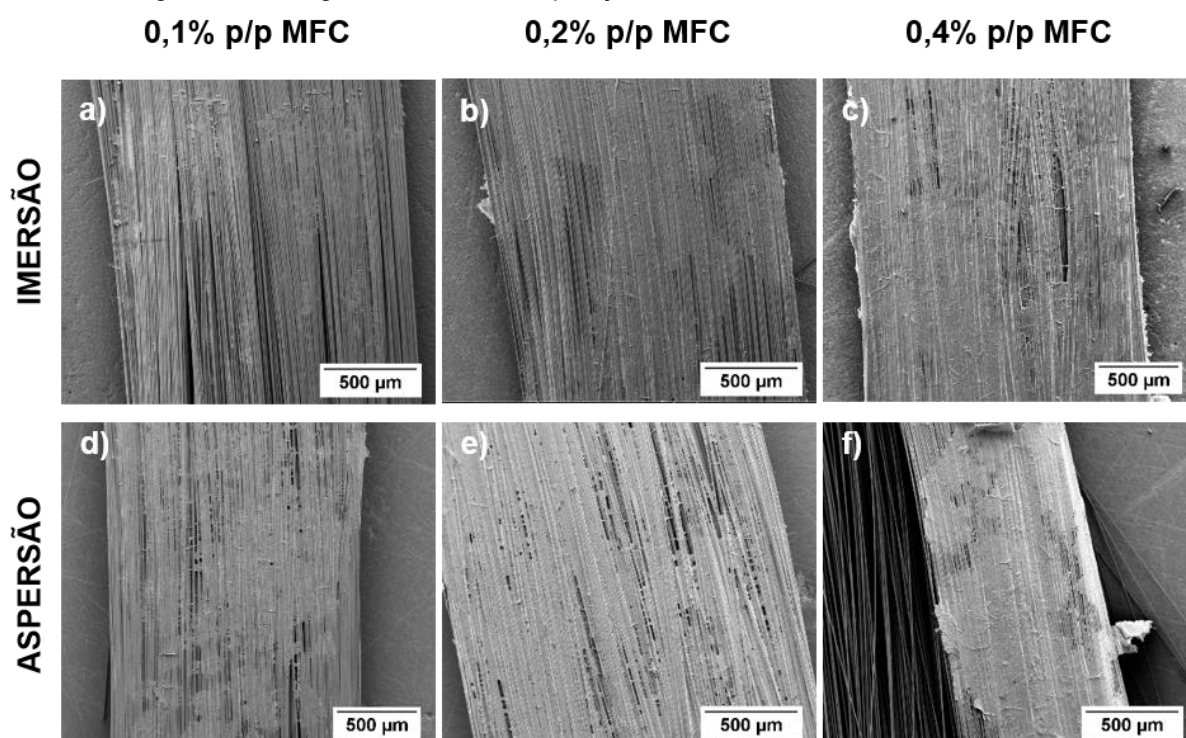
As amostras polidas foram levadas ao microscópio óptico ZEISS® modelo Axio Lab.A1, para a aquisição das imagens ao longo da seção transversal.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ANÁLISE DA DEPOSIÇÃO DE MFC NA FIBRA DE CARBONO

A Figura 16 mostra as imagens de MEV da deposição obtida por ambos os métodos, imersão e aspersão, de acordo com a dispersão de MFC utilizada.

Figura 16 – Imagens de MEV da deposição de MFC sobre as fibras de carbono.



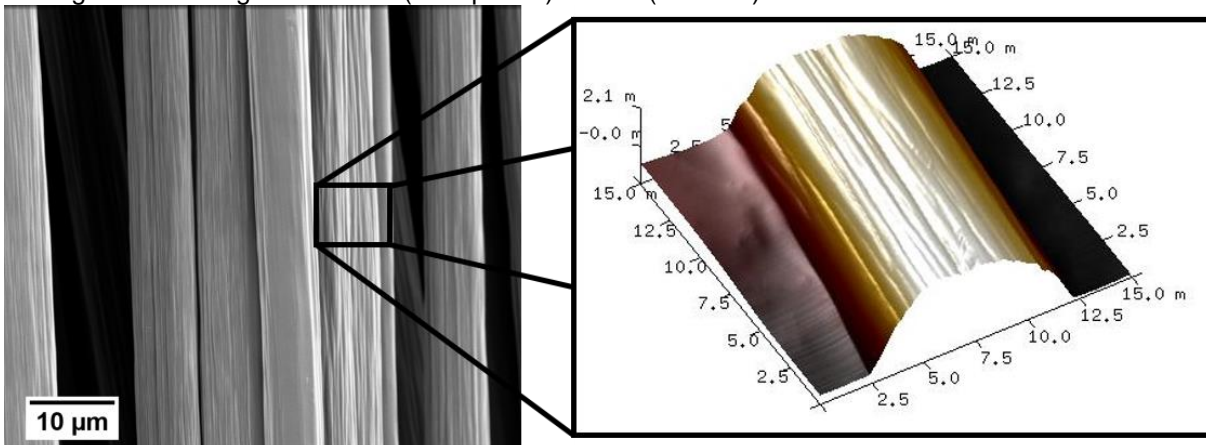
Fonte: Autoria própria.

Em ambos os casos observa-se um aumento da área recoberta pelas microfibrilas com o aumento do teor de sólido na dispersão. Porém as amostras de imersão (Figura 16a-c) apresentaram uma distribuição heterogênea sobre o feixe de fibras, já o método de aspersão apresentou uma distribuição mais homogênea e maior presença de MFC depositada na superfície em comparação com as amostras imersas. Evidenciado pela formação de um recobrimento aparentemente similar a um filme sobre as fibras de carbono na amostra tratada com a dispersão de 0,4% m/m MFC.

#### 4.1.1 Análise morfológica da fibra de carbono

As imagens de MEV e AFM da amostra de referência (Figura 17), mostram uma superfície limpa com estrias paralelas ao eixo longitudinal da FC, atribuídos a contração diferencial da fibra de carbono durante a etapa de resfriamento no processo de conversão da PAN. (CHEE HO, 2011).

Figura 17 – Imagens de MEV (à esquerda) e AFM (à direita) da fibra de carbono de referência.

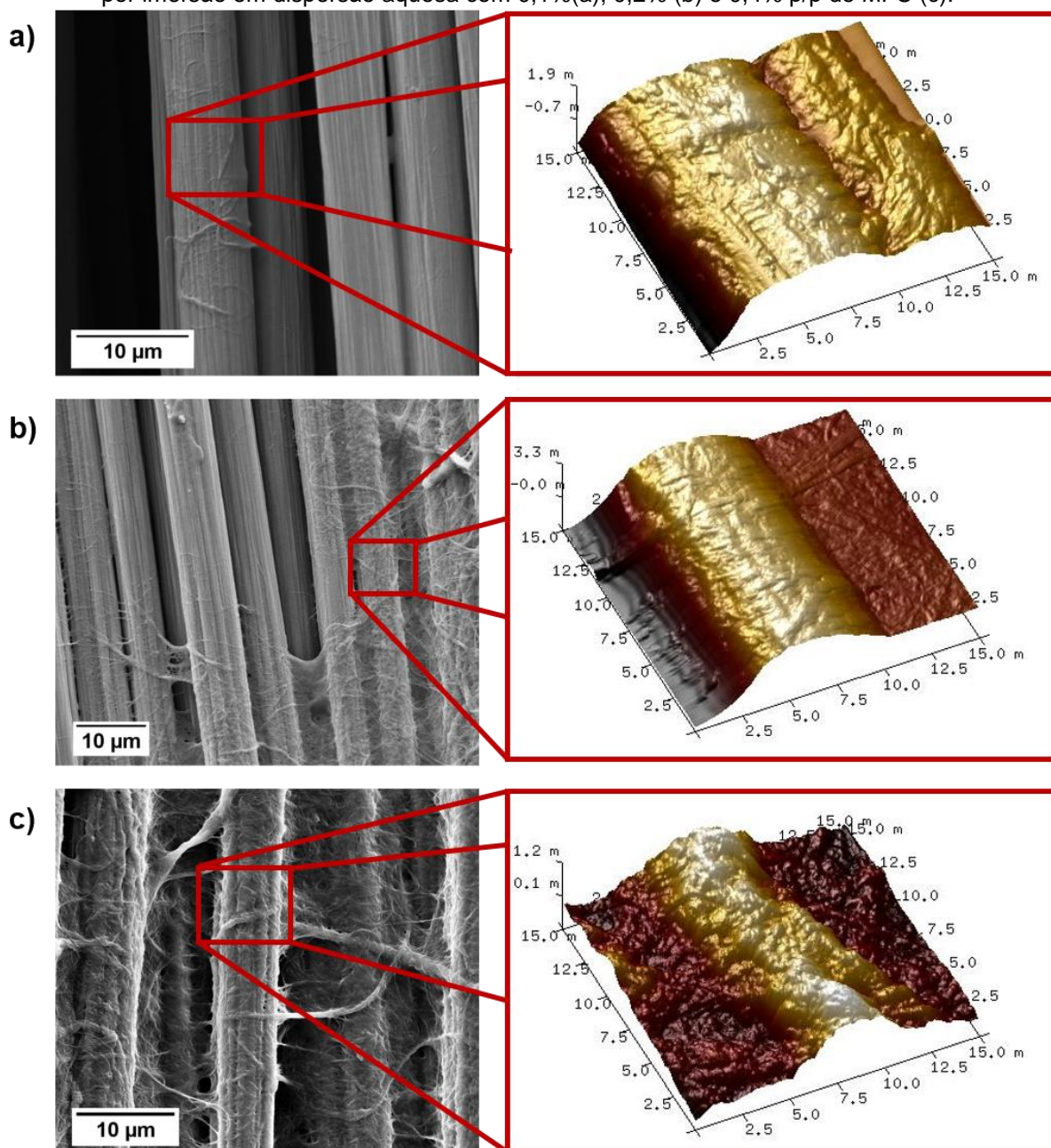


Fonte: Autoria própria.

Os tecidos depositados por imersão apresentaram um recobrimento ao longo da fibra de carbono pela MFC. Quando imersa em suspensão de 0,1% m/m MFC (Figura 18a) observou-se microfibrilas espaçadas sobre a superfície da FC como reportado por (URIBE; CHIROMITO; CARVALHO; TARPANI, 2017), bem como uma distribuição heterogênea em relação às fibras de carbono adjacentes. Já o tecido tratado com 0,2% m/m MFC apresentou um recobrimento mais efetivo na direção longitudinal da FC com as microfibrilas emaranhadas, além da formação de pontes de MFC entre as fibras, entretanto, a distribuição de MFC entre as fibras de carbono manteve-se heterogênea (Figura 18b). Ao passo que o aumento do percentual para 0,4% m/m MFC na dispersão, levou ao revestimento das FCs, evidenciado pela modificação na morfologia superficial da fibra (Figura 18c).



Figura 18 – Imagens de MEV (à esquerda) e AFM (à direita) da fibra de carbono após a deposição por imersão em dispersão aquosa com 0,1%(a); 0,2% (b) e 0,4% p/p de MFC (c).

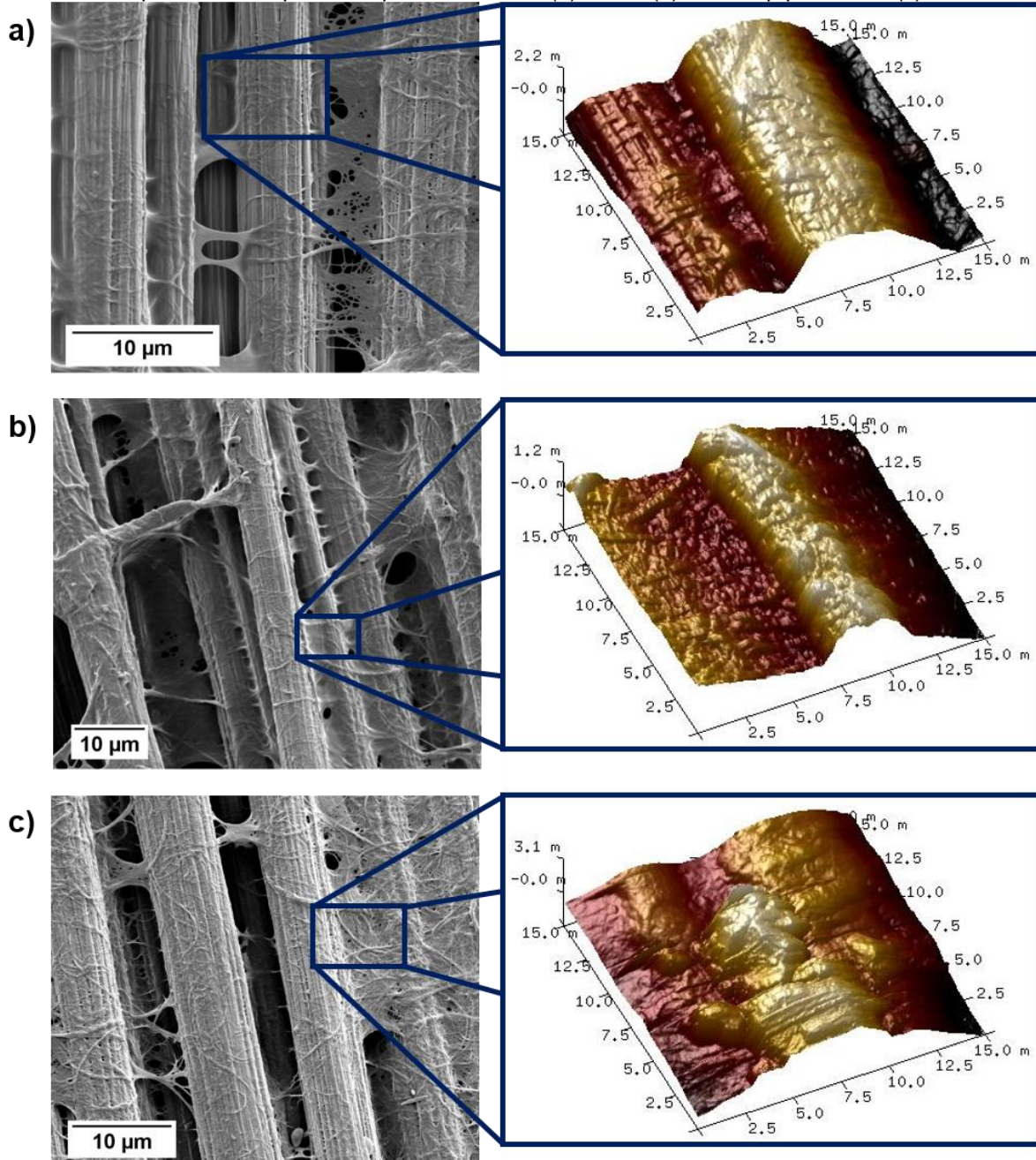


Fonte: Autoria própria.

Os tecidos depositados por aspersão apresentaram uma tendência de FCs interconectadas pela MFC (Figura 19). Quando aspergida com dispersão de 0,1% m/m MFC, a amostra apresentou uma distribuição coesa e homogênea de MFC na superfície da FC (Figura 19a), bem como o efeito de ponte promovido pelas microfibrilas nas FCs. A amostra aspergida com 0,2% m/m de MFC também apresentou recobrimento ao longo do comprimento da FC, e uma grande quantidade de pontes de MFC com indícios de formação de um filme entre as mesmas (Figura

19b), claramente observado na amostra aspergida com 0,4% m/m MFC (Figura 19c). O que pode prejudicar a percolação da resina durante o processo de infusão e contribuir para o surgimento de vazios no laminado composto.

Figura 19 - Imagens de MEV (à esquerda) e AFM (à direita) da fibra de carbono após a deposição por aspersão de dispersão aquosa com 0,1%(a); 0,2% (b) e 0,4% p/p de MFC (c).



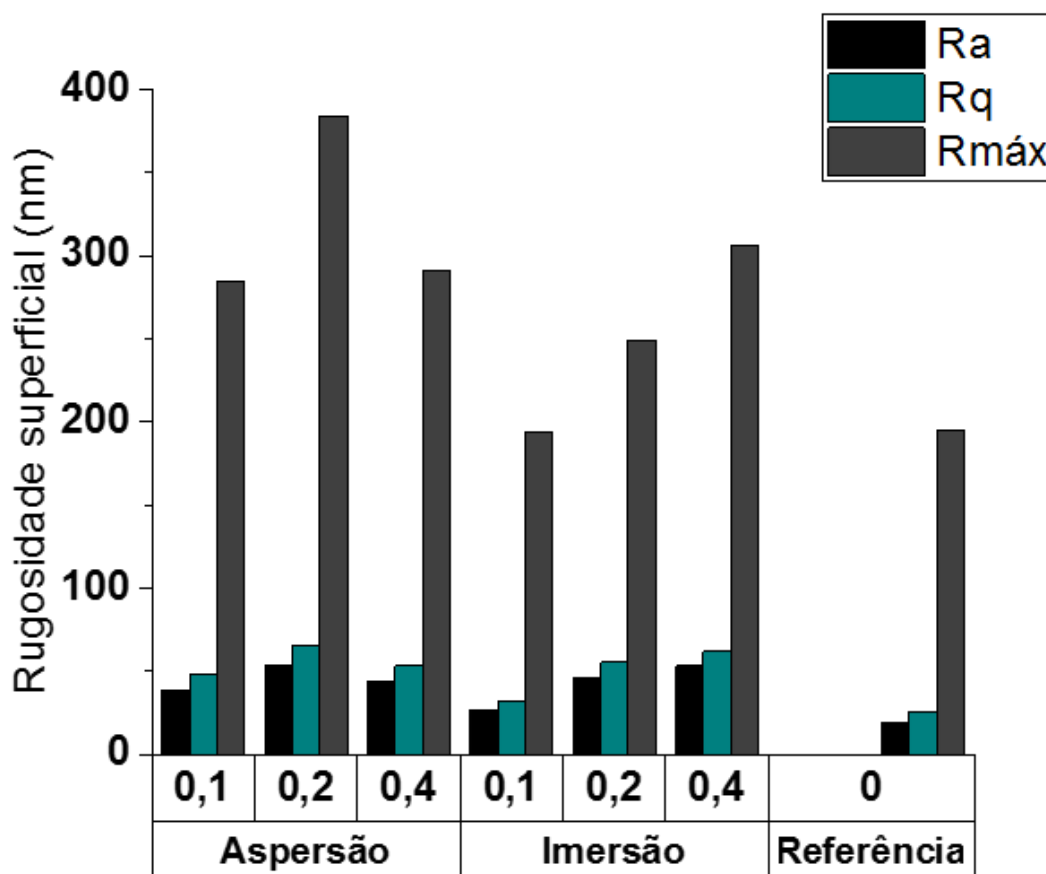
Fonte: Autoria própria.



#### 4.1.2 Rugosidade superficial da fibra de carbono

Medidas de rugosidade superficial pelos parâmetros  $R_q$ ,  $R_a$  e  $R_{m\acute{a}x}$  estão indicados na Figura 20.

Figura 20 - Rugosidade superficial da fibra de carbono depositada com diferentes dispersões de MFC por aspersão e imersão em comparação a fibra de referência.



Fonte: Autoria própria.

As amostras aspergidas mostraram um aumento na rugosidade superficial superior as de imersão, que pode ser atribuída pela quantidade de microfibrilas efetivamente depositadas na superfície do tecido de carbono. Observa-se também um ganho máximo para a dispersão de 0,2% m/m de MFC seguido de uma redução na de 0,4% m/m, devido a formação de um filme sobre as fibras de carbono. Por outro lado, as amostras imersas apresentaram uma relação direta entre percentual de MFC disperso e aumento da rugosidade superficial, ainda assim abaixo do observado nas amostras aspergidas.

A deposição de MFC na fibra alterou a morfologia e aumentou a rugosidade da superfície da FC, o que pode resultar na formação de intertravamento mecânico e

adesão interfacial entre a FC e a matriz epoxídica (DONG; HE; JIA; SONG *et al.*, 2019).

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

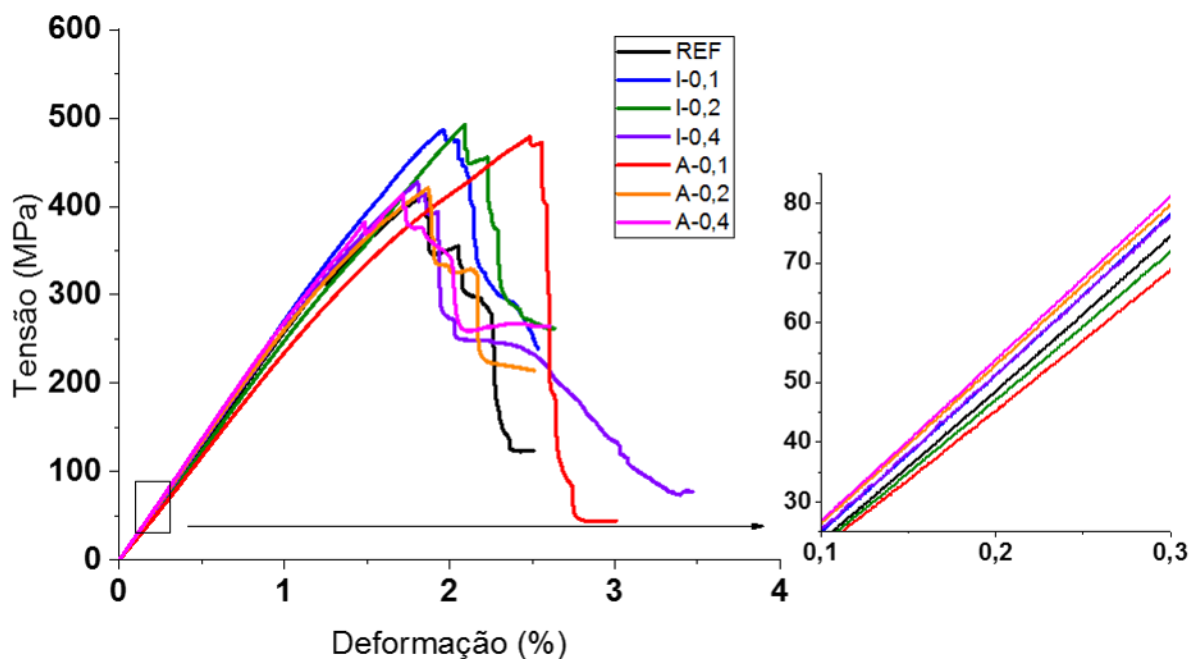
Com os dados gerados no ensaio de flexão 3 pontos (Tabela 3) foram obtidas as curvas tensão x deformação (Figura 21) do laminado FC/Epóxi e dos compósitos hierárquicos FC/MFC/Epóxi. Devido as amostras não fraturarem durante os ensaios, os mesmos foram interrompidos quando a queda nos valores de tensão estabilizavam independente do aumento da deformação.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas flexurais dos compósitos hierárquicos de FC/MFC/Epóxi e referência.

<b>Amostra</b>	<b><math>\sigma_f</math> (MPa)</b>	<b><math>E_f</math> (GPa)</b>	<b><math>\epsilon_{of}</math> (mm/mm)</b>
<b>REF</b>	405,31 ± 36,78	23,79 ± 1,19	1,9 ± 0,2
<b>I-0,1</b>	481,65 ± 32,08	25,18 ± 1,11	2,1 ± 0,1
<b>I-0,2</b>	465,48 ± 39,58	24,96 ± 1,80	2,1 ± 0,1
<b>I-0,4</b>	426,64 ± 10,49	24,97 ± 1,23	1,9 ± 0,1
<b>A-0,1</b>	439,20 ± 54,12	23,12 ± 1,04	2,2 ± 0,3
<b>A-0,2</b>	426,30 ± 31,90	27,98 ± 2,60	1,8 ± 0,1
<b>A-0,4</b>	404,82 ± 25,39	27,70 ± 0,60	1,6 ± 0,1

Fonte: Autoria própria.

Figura 21 – Curvas tensão x deformação dos laminados: de referência e os compósitos hierárquicos de tecidos de fibra de carbono tratados por imersão e aspersão com diferentes percentuais de MFC.



Fonte: Autoria própria.

A ANOVA de uma via mostrou que existe efeito da deposição de MFC sobre a resistência à flexão [ $F(6,28) = 3,410$ ;  $p < 0,05$ ], sobre o módulo de elasticidade à flexão [ $F(6,28) = 7,546$ ;  $p < 0,05$ ] e sobre a deformação na tensão máxima [ $F(6,28) = 9,355$ ;  $p < 0,05$ ].

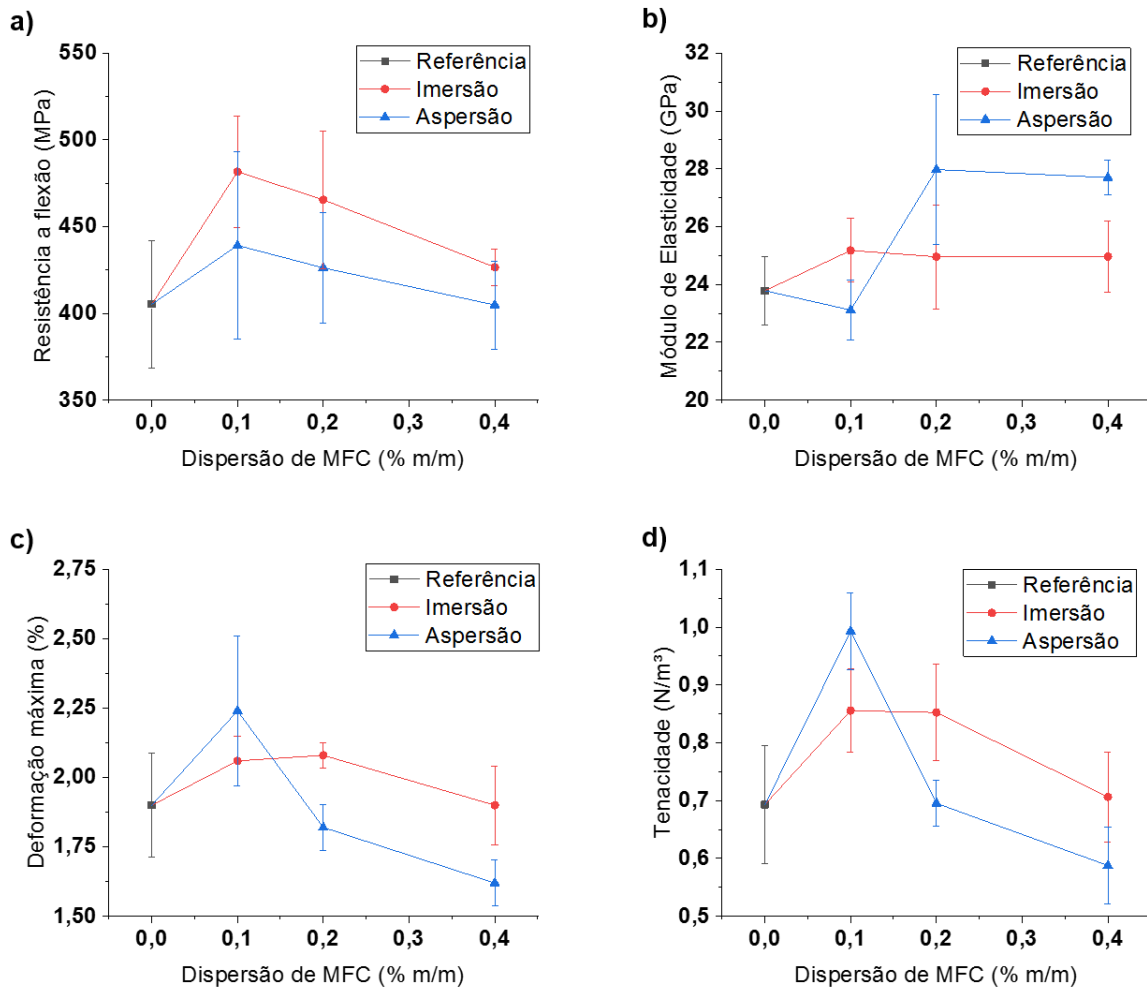
O post-hoc de Tukey mostrou que em média a resistência a flexão da referência é diferente da resistência à flexão da amostra I-0,1, mas não das demais amostras. Já em relação ao módulo de elasticidade as amostras A-0,2 e A-0,4 são diferentes da referência. E na deformação de tensão máxima apenas a amostra A-0,1 é diferente da referência.

As amostras I-0,1 apresentaram em média uma tendência de aumento na resistência a flexão (Figura 22-a). De acordo com a literatura essa tendência pode indicar uma sinergia entre os reforços macro (FC) e a nano (MFC) promovendo maior eficiência na transferência de carga na interface do compósito (PARVEEN; PICHANDI; GOSWAMI; RANA, 2020). Devido aos mecanismos envolvidos como: (i) aumento de forças friccionais e intertravamento mecânico, (ii) aumento da área superficial das fibras nano modificadas, etc (ASADI; MILLER; MOON; KALAITZIDOU, 2016). Bem como o aumento da resistência interfacial restringir a propagação de

trincas pela interface do compósito (GODARA; GORBATIKH; KALINKA; WARRIER *et al.*, 2010).

Entretanto com o aumento do teor de MFC não houve diferença em relação a referência. Esse comportamento se deve a aglomeração de MFC na região interfacial que atua como concentrador de tensão. Em relação ao módulo de elasticidade (Figura 22b) não foi observada nenhum efeito devido a MFC nas amostras de imersão. Isso se deve ao fato de que a região interfacial fibra / matriz é menos proeminente no regime elástico inicial da curva tensão – deformação, do que em níveis mais elevados de carregamento (PARVEEN; PICHANDI; GOSWAMI; RANA, 2020)

Figura 22 – Comparativo das propriedades flexurais: resistência a flexão (a), módulo de elasticidade (b), deformação máxima (c) e tenacidade (d) do laminado de referência (Fibra de carbono/ Epóxi) e os compósitos hierárquicos de tecidos de fibra de carbono tratados por imersão e aspersão em diferentes percentuais de MFC.



Fonte: Autoria própria.

As amostras A-0,1 não apresentaram ganho na resistência à flexão em relação a referência. O que pode ser associado a defeitos gerados devido a qualidade

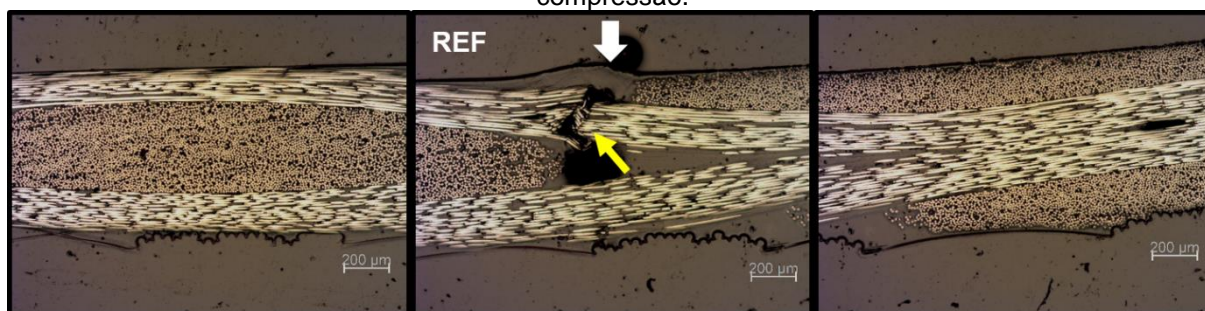
do deposição por aspersão, é válido lembrar que o tecido nano modificado dessa amostra apresentou a formação de uma grande quantidade de FC conectadas pela MFC, dessa forma o efeito de ponte gerado pode ser o mecanismo responsável pelo aumento na deformação de tensão máxima (Figura 22c).

As amostras A-0,2 e A-0,4 também não apresentaram ganho na resistência à flexão mas sim uma tendência de perda de resistência. Essa queda na sinergia pode estar ligada ao filme de microfibrilas formado com o aumento do teor da dispersão. Na qual a formação de multicamadas de MFC podem ter resultado em deslizamento entre as camadas, reduzindo a eficiência de transferência da tensão (ASADI; MILLER; MOON; KALAITZIDOU, 2016) além de prejudicar a infiltração da resina entre as FCs do tecido durante o processo de infusão. Entretanto foi observado um acréscimo no módulo de elasticidade de 18% e 16% respectivamente. Isso também está relacionado com a formação do filme após a secagem dos tecidos, devido ao fenômeno de hornificação, na qual as cadeias de celulose se compactam com a remoção de água na secagem, e as microfibrilas formam fitas planas quando secas como resultado do empacotamento ocasionando o enrijecimento do material (FERNANDES DINIZ; GIL; CASTRO, 2004). Dessa forma, o filme de MFC pode ter restringido a deformação do compósito nos níveis iniciais de carregamento (regime elástico).

#### 4.3 ANÁLISE DE DANOS

A Figura 23 mostra os danos gerados na referência (FC/Epóxi):

Figura 23 - Imagens da seção transversal da amostra REF após ensaio de flexão 3 pontos, a seta branca indica o ponto de carregamento e a seta amarela indica o dobramento da fibra na região de compressão.



Fonte: Autoria Própria.

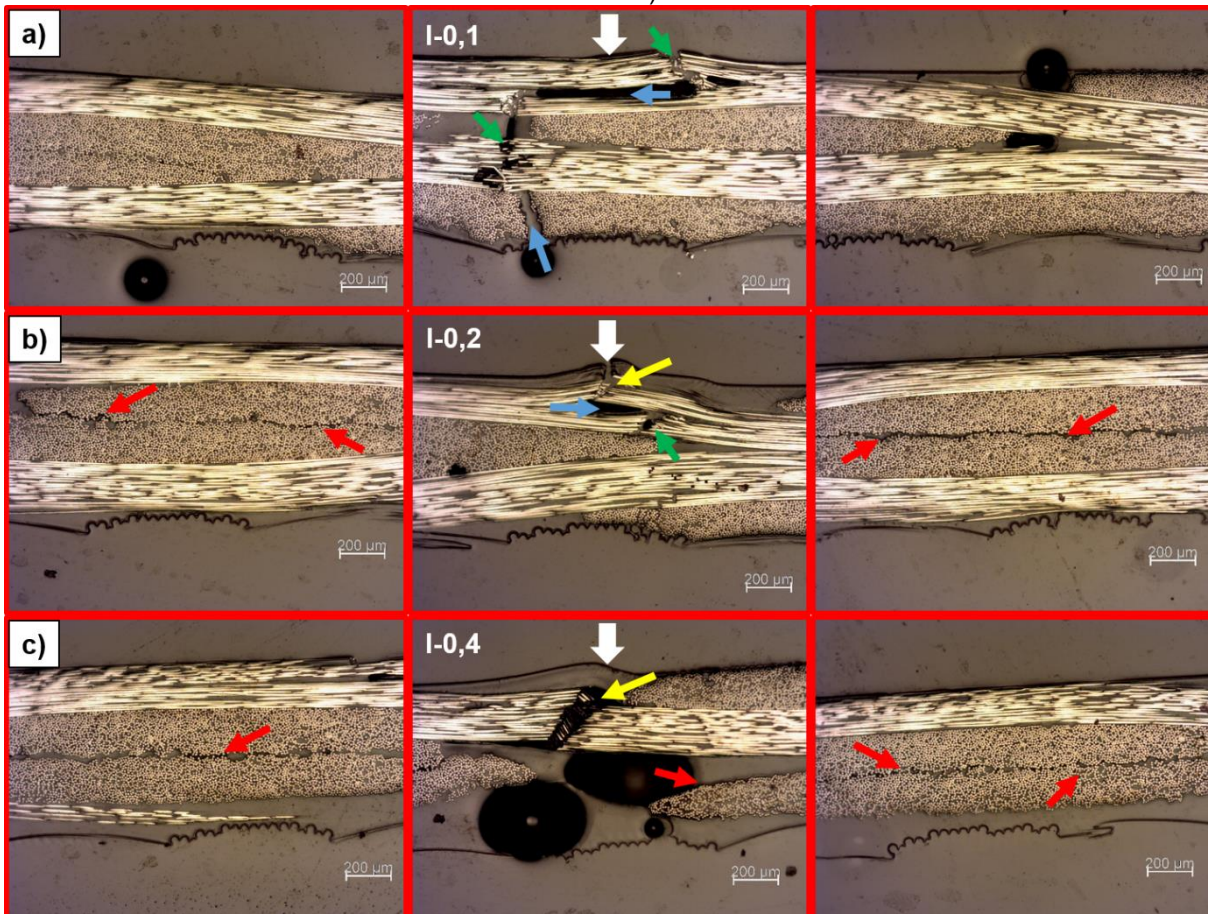
Observa-se que houve o dobramento (*fiber kinking*) das FCs próximas à superfície de contato com o rolete de carregamento central do corpo de prova. A falha



das fibras foi promovida pela componente compressiva do carregamento em flexão, ocorrendo pequena rotação das fibras devido a imperfeições existentes, tais como o desalinhamento e ondulação das fibras, bem como a presença de vazios (COSTA; FAGERSTROM; OLSSON, 2020).

As amostras com FC revestidas por imersão apresentaram mudanças nas características da falha de acordo com o percentual de MFC presente na dispersão (Figura 24).

Figura 24 - Danos observados nas amostras (a) I-0,1; (b) I-0,2; e (c) I-0,4, após carregamento em flexão 3 pontos (flecha branca). Observa-se pontos de fratura translaminar (flecha verde), intralaminar (flecha azul), interlaminar/delaminação (flecha vermelha) e de dobramento da fibra/kinking (flecha amarela).



Fonte: Autoria Própria.

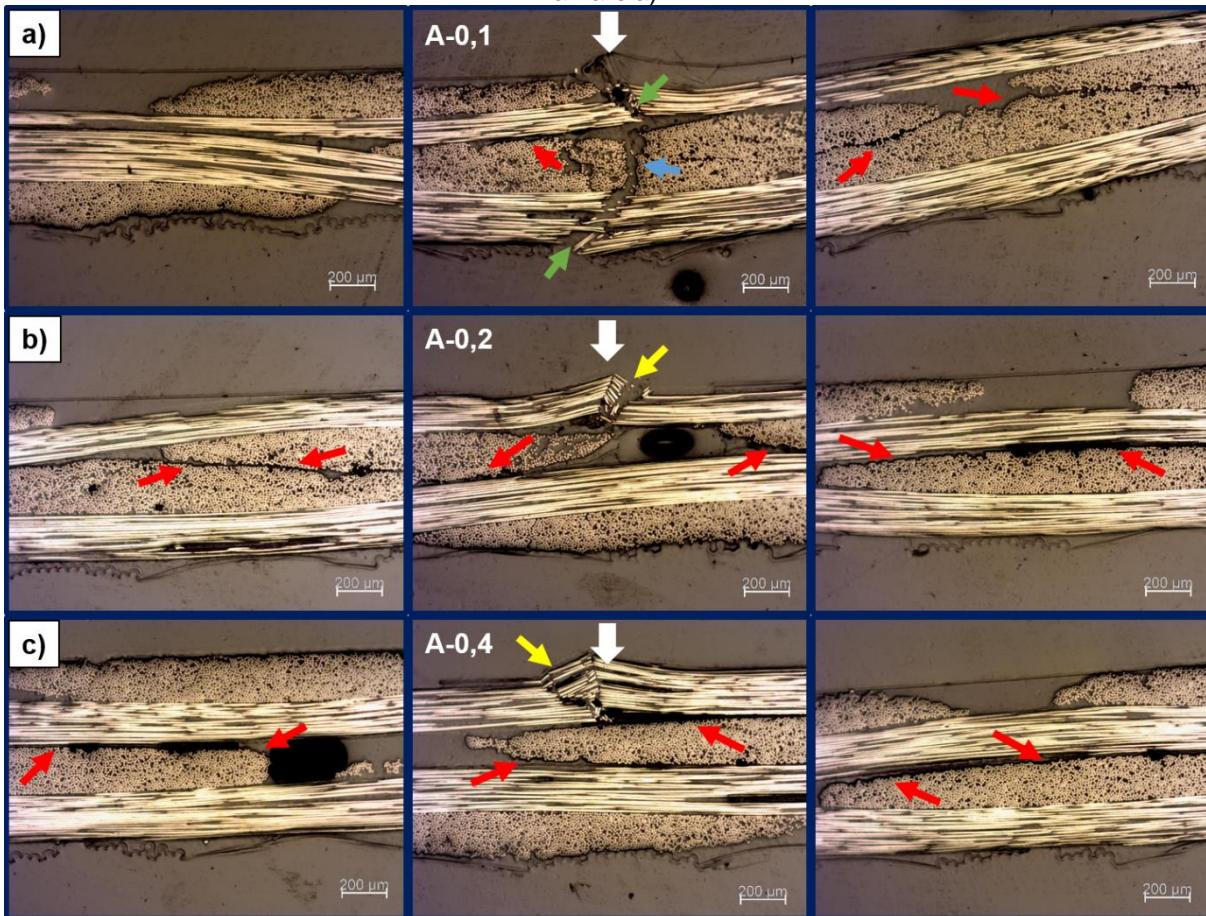
A amostra I-0,1 (Figura 24-a) apresentou fratura translaminar das fibras longitudinais do reforço, trincas intralaminar (falha da matriz) entre as fibras transversais, sem ocorrência ou mesmo indícios de delaminação. Na amostra I-0,2 (Figura 24-b) a falha ocorreu por dobramento das fibras seguido de trincamento intralaminar e translaminar no feixe longitudinal inferior que foi submetido a esforços

de compressão. Observam-se também trechos de delaminação ao longo da amostra, indicando uma interação intercamadas, controlada pela matriz epoxídica, menor que a intracamadas controlada pela interação entre as fases. Delaminações também foram observadas na amostra I-0,4 (Figura 24-c), assim como o dobramento das fibras.

Levando-se em consideração o gasto energético associado a geração de danos em laminados compósitos sólidos estruturais de matriz polimérica reforçada com fibras contínuas, podemos classificar em ordem crescente de dispêndio de energia, tem-se: Delaminação, trinca intralaminar, dobramento da fibra e trinca translaminar. (OTERKUS; DIYAROGLU; MEO; ALLEGRI, 2016). Pode-se, portanto, atribuir um maior gasto energético para as amostras I-0,1 e I-0,2 em relação a I-0,4. Isso coaduna com uma adequada atuação da MFC como agente interfacial entre aquelas duas fases do compósito, levando a uma boa resistência mecânica, particularmente para um teor de 0,1% de MFC. Enquanto que com o aumento do teor de MFC possibilita o surgimento de aglomerações que podem atuar como concentradores de tensão levando ao aumento da delaminação (PICHANDI; RANA; PARVEEN; FANGUEIRO, 2018)

Para as amostras com FC revestidas com celulose via aspersão foram observadas, relativamente a impregnação por imersão, algumas diferenças nas características dos danos gerados após o carregamento em flexão (Figura 25).

Figura 25 - Danos observados nas amostras (a) A-0,1; (b) A-0,2; e (c) A-0,4, após carregamento em flexão 3 pontos (flecha branca). Observa-se pontos de fratura translaminar (flecha verde), intralaminar (flecha azul), interlaminar/delaminação (flecha vermelha) e de dobramento da fibra/kinking (flecha amarela).



Fonte: Autoria Própria.

A amostra A-0,1 (Figura 25-a) apresentou uma fratura ao longo de toda espessura do laminado, composta por trincamento translaminar, intralaminar e delaminação com a mudança de direção das fibras, além de trechos delaminados ao longo do comprimento da amostra. Para as amostras A-0,2 (Figura 25-b) e A-0,4 (Figura 25-c) o dobramento da fibras e as delaminações foram os principais danos observados, principalmente para A-0,4 que apresentou delaminação originada em um defeito no laminado (vazio).

Considerando a energia envolvida em cada mecanismo de dano é notório a diferença entre a amostra A-0,1 com as demais (A-0,2 e A-0,4), corroborada pelos resultados de tenacidade. O aumento da quantidade de delaminação pode ser atribuído a formação do filme de MFC sobre as fibras resultando no deslizamento entre as camadas (ASADI; MILLER; MOON; KALAITZIDOU, 2016), justamente na região submetida a componente cisalhante do carregamento em flexão. As delaminações



presentes na amostra A-0,1 justificam os valores relativamente baixos de resistência à flexão deste laminado frente a obtida via imersão com a mesma concentração de MFC na dispersão (I-0,1). Entretanto, o mesmo exibiu o valor de pico tanto de deformação quanto de tenacidade de carga máxima dentre todas as condições avaliadas. Isso, possivelmente, está ligado ao efeito de ponte promovido pelas MFC's entre as FC adjacentes observadas nas imagens por MEV.

O efeito da grande quantidade de MFC sobre a FC prejudicou, portanto, a interface desta com a matriz epoxídica das amostras A-0,2 e A-0,4, com a tendência em apresentar extensivas delaminações, que possivelmente se devam ao efeito fragilizante promovido pela formação de um filme, concordante com os mais baixos valores de deformação e tenacidade de carga máxima destes dois frente aos demais contendo MFC. De fato, estas propriedades foram inferiores até mesmo as do laminado REF.

Outro sinal dessa fragilização é que o módulo de elasticidade destas duas condições exibiram o pico máximo dentre todos os ensaios realizados, indicando o efeito altamente enrijecedor promovido pela MFC em excesso no laminado compósito.

## 5 CONCLUSÃO

O presente trabalho alcançou seus objetivos na aplicação da microfibrila de celulose como agente interfacial em compósitos de matriz epoxídica reforçada com fibra de carbono. Os métodos de imersão e aspersão permitiram depositar a MFC nos tecidos de fibra de carbono, com padrões distintos de densidade e de morfologia de deposição. Por imersão, a MFC recobriu as fibras de carbono do tecido, já quando aspergida as microfibrilas preferencialmente interconectaram as fibras de carbono adjacentes. Em relação ao percentual de MFC disperso, ambos métodos apresentaram aglomeração e posterior formação de um filme na superfície dos tecidos depositados com 0,4% m/m MFC, justificado pela forte interação entre as microfibrilas.

A dispersão aquosa de 0,1% m/m de MFC sobre a FC se mostrou a mais promissora quanto à melhora de propriedades mecânicas do laminado compósito para ambos os métodos de deposição. Porém as propriedades mecânicas dos compósitos hierárquicos apresentaram comportamentos diferentes de acordo com o método de deposição de MFC nos tecidos de fibra de carbono, as amostras I-0,1 tiveram aumento na resistência a flexão de 15%, possivelmente gerado pelo intertravamento mecânico devido à MFC na região interfacial. Já a amostra A-0,1 apresentou um ganho na deformação da tensão máxima de 18%, atribuído ao efeito de ponte da MFC. O aumento da rigidez nas I-0,2 e I-0,4 ocorreu devido a formação de um filme de MFC na superfície do tecido de FC que limitou a deformação nos estágios iniciais de carregamento durante o ensaio de flexão.

A análise fractográfica, trouxe evidências do aumento da resistência interfacial. Nas amostras I-0,1 e I-0,2 foram observadas fraturas translaminares e dobramento das fibras, que são mecanismos de falha com alto gasto energético. Já a amostra I-0,4 apresentou delaminações o que reforça a questão da aglomeração das microfibrilas agindo como concentrador de tensão, facilitando a propagação do dano. Na amostra A-0,1 foram observados trincas translaminares, intralaminares e regiões de delaminação indicando um gasto energético elevado na propagação da trinca. Por fim nas amostras A-0,2 e A-0,4 os principais danos encontrados foram as delaminações, prejudicadas pela formação do filme de MFC sobre as FC, que fragilizaram as amostras.

Com as evidências apontadas no presente trabalho pode-se afirmar que o método de deposição utilizado, afetou a disposição da MFC depositada sobre as fibras de carbono do tecido e, conseqüentemente no comportamento da mesma como agente interfacial da estrutura hierárquica obtida, visto que as melhorias nas propriedades mecânicas foram diferentes entre as amostras de tecidos imersos e aspergidos.

Limitações de desempenho mecânico causadas por elevados teores de MFC dispersas no solvente se devem à dificuldades de permeação da celulose na pré-forma hierárquica, excesso de MFC entre camadas do laminado, e restrição à infusão da resina epóxi. Há que se observar que a mais limitada/restrita/dificultada permeação da pré-forma de reforço MFC/FC pela resina epóxi nos casos das deposições mais densas e fechadas de MFC sobre a FC, abrem novos caminhos de pesquisa quanto ao controle da viscosidade da resina utilizada (ex., uso de resinas comerciais de mais baixa viscosidade, e/ou com maior tempo de cura, e/ou aquecimento do trajeto de infusão), bem como quanto ao método de impregnação de resina nos tecidos.

## REFERÊNCIAS

AIRBUS. Airbus A350-XWB Airframe Composite guide for fire fighters. Airport Operations. 14 p. 2019.

AOYAMA, R.; OKUBO, K.; FUJII, T. Fatigue Damage Evaluation of Plain Woven Carbon Fiber Reinforced Plastic (CFRP) Modified with MFC (Micro-Fibrillated Cellulose) by Thermo-Elastic Damage Analysis (TDA). *In: GOULBOURNE, N. C. e NAGUIB, H. E. (Ed.). Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites 2013*. Bellingham: Spie-Int Soc Optical Engineering, 2013. v. 8689, (Proceedings of SPIE).

ASADI, A.; MILLER, M.; MOON, R. J.; KALAITZIDOU, K. Improving the interfacial and mechanical properties of short glass fiber/epoxy composites by coating the glass fibers with cellulose nanocrystals. **Express Polymer Letters**, 10, n. 7, p. 587-597, Jul 2016. Article.

AWAN, F. S.; FAKHAR, M. A.; KHAN, L. A.; ZAHEER, U. *et al.* Interfacial mechanical properties of carbon nanotube-deposited carbon fiber epoxy matrix hierarchical composites. **Composite Interfaces**, 25, n. 8, p. 681-699, 2018. Article.

BIAN, X. M.; LIU, L.; LI, H. B.; WANG, C. Y. *et al.* Construction of three-dimensional graphene interfaces into carbon fiber textiles for increasing deposition of nickel nanoparticles: flexible hierarchical magnetic textile composites for strong electromagnetic shielding. **Nanotechnology**, 28, n. 4, p. 10, Jan 2017. Article.

CARVELLI, V.; FUJII, T.; OKUBO, K. The effect of microfibrils cellulose modified epoxy on the quasi-static and fatigue behaviour of open hole carbon textile composites. **Journal of Composite Materials**, 52, n. 24, p. 3365-3380, Oct 2018.

CHAWLA, K. K. Introduction. *In: Composite Materials: Science and Engineering*. New York, NY: Springer New York, 2012. p. 3-6.

CHEE HO, K. K. A. Q. H. A. B. A. Carbon Fiber: Surface Properties. p. 1-11, 2011.

COMPOSITES, E. **Guide to Resin Infusion**. p. 12, 2010. Disponível em: <http://www.easycomposites.cn/downloads/TDS/EC-TDS-Guide-to-Resin-Infusion.pdf>.

COSTA, S.; FAGERSTROM, M.; OLSSON, R. Development and validation of a finite deformation fibre kinking model for crushing of composites. **Composites Science and Technology**, 197, p. 9, Sep 2020. Article.

DONG, J. D.; HE, J. M.; JIA, C. Y.; SONG, Y. J. *et al.* Growth of carbon black onto continuous carbon fiber to produce composites with improved mechanical and interfacial properties: A step closer to industrial production. **Composites Science and Technology**, 173, p. 83-89, Mar 2019.

FERNANDES DINIZ, J. M. B.; GIL, M. H.; CASTRO, J. A. A. M. Hornification—its origin and interpretation in wood pulps. **Wood Science and Technology**, 37, n. 6, p. 489-494, 2004/04/01 2004.

GABR, M. H.; ABD ELRAHMAN, M.; OKUBO, K.; FUJII, T. Interfacial adhesion improvement of plain woven carbon fiber reinforced epoxy filled with micro-fibrillated cellulose by addition liquid rubber. **Journal of Materials Science**, 45, n. 14, p. 3841-3850, Jul 2010.

GABR, M. H.; ELRAHMAN, M. A.; OKUBO, K.; FUJII, T. Effect of microfibrillated cellulose on mechanical properties of plain-woven CFRP reinforced epoxy. **Composite Structures**, 92, n. 9, p. 1999-2006, Aug 2010. Article; Proceedings Paper.

GAO, S. L.; MADER, E. Characterisation of interphase nanoscale property variations in glass fibre reinforced polypropylene and epoxy resin composites. **Composites Part a-Applied Science and Manufacturing**, 33, n. 4, p. 559-576, 2002 2002.

GODARA, A.; GORBATIKH, L.; KALINKA, G.; WARRIER, A. *et al.* Interfacial shear strength of a glass fiber/epoxy bonding in composites modified with carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, 70, n. 9, p. 1346-1352, Sep 2010. Article.

KARGARZADEH, H.; MARIANO, M.; HUANG, J.; LIN, N. *et al.* Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. **Polymer**, 132, p. 368-393, Dec 2017. Review.

KLEMM, D.; CRANSTON, E. D.; FISCHER, D.; GAMA, M. *et al.* Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state. **Materials Today**, 21, n. 7, p. 720-748, Sep 2018.

KUMAR R, M.; AGRAWAL, K.; LAHIRI, D. Medical Applications of Hierarchical Composites. *In*: KIM, C.-S.; RANDOW, C., *et al* (Ed.). **Hybrid and Hierarchical Composite Materials**. Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 203-237.

LEE, K.-Y.; AITOMAKI, Y.; BERGLUND, L. A.; OKSMAN, K. *et al.* On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. **Composites Science and Technology**, 105, p. 15-27, Dec 10 2014.

LIU, C.; SERGEICHEV, I.; AKHATOV, I.; LAFDI, K. CNT and polyaniline based sensors for the detection of acid penetration in polymer composite. **Composites Science and Technology**, 159, p. 111-118, May 2018.

MARTHIN, O.; GAMSTEDT, E. K. Damage shielding mechanisms in hierarchical composites in nature with potential for design of tougher structural materials. **Royal Society Open Science**, 6, n. 3, p. 13, Mar 2019. Article.

MISHNAEVSKY, L.; MIKKELSEN, L. P.; GADUAN, A. N.; LEE, K. Y. *et al.* Nanocellulose reinforced polymer composites: Computational analysis of structure-mechanical properties relationships. **Composite Structures**, 224, p. 8, Sep 2019. Article.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J. *et al.* Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011. Review.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais: ciência e tecnologia**. 2. ed. ed. São Paulo: Blucher, 2016 418 p. 9788521210788.

NGUYEN TIEN, P.; GABR, M. H.; OKUBO, K.; BUI, C. *et al.* Enhancement of mechanical properties of carbon fabric/epoxy composites using micro/nano-sized bamboo fibrils. **Materials & Design**, 47, p. 624-632, May 2013.

OTERKUS, E.; DIYAROGLU, C.; MEO, D. D.; ALLEGRI, G. 4 - Fracture modes, damage tolerance and failure mitigation in marine composites. **Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering**, p. 79 - 102, 2016.

PARVEEN, S.; PICHANDI, S.; GOSWAMI, P.; RANA, S. Novel glass fibre reinforced hierarchical composites with improved interfacial, mechanical and dynamic mechanical properties developed using cellulose microcrystals. **Materials & Design**, 188, Mar 2020.

PICHANDI, S.; RANA, S.; PARVEEN, S.; FANGUEIRO, R. A green approach of improving interface and performance of plant fibre composites using microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, 197, p. 137-146, Oct 2018. Article.

QIAN, H.; GREENHALGH, E. S.; SHAFFER, M. S. P.; BISMARCK, A. Carbon nanotube-based hierarchical composites: a review. **Journal of Materials Chemistry**, 20, n. 23, p. 4751-4762, 2010. 10.1039/C000041H.

SHAO, Y. Z.; YASHIRO, T.; OKUBO, K.; FUJII, T. Effect of cellulose nano fiber (CNF) on fatigue performance of carbon fiber fabric composites. **Composites Part a-Applied Science and Manufacturing**, 76, p. 244-254, Sep 2015. Article.

SHOFNER, M. L. Hierarchical Composites Containing Carbon Nanotubes. *In*: KIM, C.-S.; RANDOW, C., *et al* (Ed.). **Hybrid and Hierarchical Composite Materials**. Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 319-356.

SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; ROJAS, O. J.; HABIBI, Y. *et al.* The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. **Cellulose**, 17, n. 4, p. 835-848, Aug 2010. Article.

SUMMERSCALES, J.; SEARLE, T. J. Low-pressure (vacuum infusion) techniques for moulding large composite structures. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part L-Journal of Materials-Design and Applications**, 219, n. L1, p. 45-58, Feb 2005. Article; Proceedings Paper.

TANPICHAI, S.; QUERO, F.; NOGI, M.; YANO, H. *et al.* Effective Young's Modulus of Bacterial and Microfibrillated Cellulose Fibrils in Fibrous Networks. **Biomacromolecules**, 13, n. 5, p. 1340-1349, May 2012. Article.

TARPANI, J. R.; ESNEIDER BUITRAGO URIBE, B.; SANTOS CHIROMITO, E. M.; DE CARVALHO, A. J. F. Formation of continuous fiber-reinforced hierarchical composite laminated matrix material used in e.g. aerospace application, involves impregnating fabric with microfibrillated cellulose, arranging carbon layers on dried fabric, and curing. UNIV SAO PAULO USP (UYSA-Non-standard).

UMEKI, R.; TANAKA, A.; OKUBO, K.; FUJII, T. *et al.* A new unidirectional carbon fiber prepreg using physically modified epoxy matrix with cellulose nano fibers and spread tows. **Composites Part a-Applied Science and Manufacturing**, 90, p. 400-409, Nov 2016. Article.

URIBE, B. E. B.; CARVALHO, A. J. F.; TARPANI, J. R. Low-cost, environmentally friendly route to produce glass fiber-reinforced polymer composites with microfibrillated cellulose interphase. **Journal of Applied Polymer Science**, 133, n. 46, p. 9, Dec 2016. Article.

URIBE, B. E. B.; CHIROMITO, E. M. S.; CARVALHO, A. J. F.; ARENAL, R. *et al.* TEMPO-oxidized cellulose nanofibers as interfacial strengthener in continuous-fiber reinforced polymer composites. **Materials & Design**, 133, p. 340-348, Nov 2017. Article.

URIBE, B. E. B.; CHIROMITO, E. M. S.; CARVALHO, A. J. F.; TARPANI, J. R. Low-cost, environmentally friendly route for producing CFRP laminates with microfibrillated cellulose interphase. **Express Polymer Letters**, 11, n. 1, p. 47-59, Jan 2017.

URIBE, B. E. B.; TARPANI, J. R. Interphase analysis of hierarchical composites via transmission electron microscopy. **Composite Interfaces**, 24, n. 9, p. 849-859, 2017. Article.

WILLIAMS, C.; SUMMERSCALES, J.; GROVE, S. Resin infusion under flexible tooling (RIFT): A review. **Composites Part a-Applied Science and Manufacturing**, 27, n. 7, p. 517-524, 1996. Review.