



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS BLUMENAU
CENTRO TECNOLÓGICO DE CIÊNCIAS EXATAS E EDUCAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA, PROCESSOS E MATERIAIS
AVANÇADOS

Marcelo Nunes

Materiais autorregenerativos extrínsecos de matriz epoxídica contendo nanotubos de carbono e microcápsulas de ureia-formaldeído infiltradas com poli(dimetilsiloxano) aminado

Blumenau/SC

2024

Marcelo Nunes

Materiais autorregenerativos extrínsecos de matriz epoxídica contendo nanotubos de carbono e microcápsulas de ureia-formaldeído infiltradas com poli(dimetilsiloxano) aminado

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Nanociência, Processos e Materiais Avançados.

Orientadora: Profa. Claudia Merlini, Dra.

Coorientadores: Prof. Johnny de Nardi Martins, Dr.

Prof. Sérgio Henrique Pezzin, Ph. D

Blumenau/SC

2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Nunes, Marcelo

Materiais autorregenerativos extrínsecos de matriz epoxídica contendo nanotubos de carbono e microcápsulas de ureia-formaldeído infiltradas com poli(dimetilsiloxano) aminado / Marcelo Nunes ; orientadora, Claudia Merlini, coorientador, Johnny de Nardi Martins, coorientador, Sérgio Henrique Pezzin, 2024.

71 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados, Blumenau, 2024.

Inclui referências.

1. Nanociência, Processos e Materiais Avançados. 2. Materiais autorregenerativos. 3. Self-healing. 4. Nanocargas. 5. Encapsulamento. I. Merlini, Claudia. II. Martins, Johnny de Nardi. III. Pezzin, Sérgio Henrique IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados. V. Título.

Marcelo Nunes

Materiais autorregenerativos extrínsecos de matriz epoxídica contendo nanotubos de carbono e microcápsulas de ureia-formaldeído infiltradas com poli(dimetilsiloxano) aminado

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado, em 29 de abril de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Marcio Roberto da Rocha, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Fernando Humel Lafratta, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Nanociência, Processos e Materiais Avançados.

Coordenação do Programa de Pós-graduação

Profa. Claudia Merlini
Orientadora

Blumenau/SC
2024

À minha família, em especial minha esposa Leidiane, minha filha Emanuelle e meu filho Raul, os quais abrilhantam minha caminhada e me permitem seguir com fé na vida.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, profa. Claudia Merlini, por tamanha dedicação, prontidão e compreensão de situações atípicas pelas quais passei durante o transcorrer do meu trabalho, sem seu auxílio seria impossível a conclusão dessa etapa. Conhecer pessoas dessa envergadura é o que nos enriquece e faz a vida valer a pena.

A meu coorientador, prof. Johnny de Nardi Martins, por todo o suporte necessário às atividades tanto no desenvolvimento de minha escrita quanto na condução dos ensaios em laboratório.

A meu coorientador, prof. Sérgio Henrique Pezzin, assim como a toda a sua equipe da UDESC de Joinville, minha gratidão pelo fundamental ensinamento no que diz respeito à obtenção das microcápsulas, suas implicações teóricas e práticas e pelo posterior fornecimento dessa carga para o desenvolvimento dos corpos de prova.

Aos amigos e amigas do Laboratório de Transformações e Materiais Avançados (LTMA), do Laboratório de Ensaios Mecânicos (LEM), do Laboratório de Processamento de Materiais (LPM), entre outros que utilizei. Minha gratidão ecoará para todo o sempre àqueles que tanto contribuíram nos afazeres necessários ao desenvolvimento do meu trabalho.

A meus pais Naldi e Azenate, assim como a meus sogros Sérgio e Ires, os quais possibilitaram nossa existência e, atualmente, atestam a fragilidade e brevidade da vida, alertando-nos, pelo exemplo, a bem desfrutá-la e merecendo toda honra que pudermos dedicar a eles.

A minha amada esposa, sem a qual o mundo torna-se muito menor. Parafraseando Marcelo Gleiser, “devo ter enganado os deuses, para poder tê-la a meu lado”.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), enfim, pela oportunidade de estudar em ambiente de alto nível, de trabalhar na ciência e por ter me proporcionado tão importante transformação.

“O correr da vida embrulha tudo, a vida é assim: esquenta e esfria, aperta e daí afrouxa, sossega e depois desinquieta. O que ela quer da gente é coragem.”

(Guimarães Rosa)

RESUMO

A capacidade de regeneração que possuem os organismos biológicos inspira a busca desse mesmo comportamento em materiais sintéticos autorregenerativos (“*self-healing*”), os quais reconstituem sua estrutura quando esta sofre danos. Os compósitos autorregenerativos extrínsecos oferecem capacidade de regeneração a materiais que não a possuem essa característica intrínseca, aumentando sua durabilidade e reduzindo custos de manutenção. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência e as interações de nanotubos de carbono (NTC) em materiais autorregenerativos baseados em epóxi com microcápsulas de ureia-formaldeído (PUF) contendo o agente reparador baseado em poli(dimetilsiloxano) aminado (PDMS-a). O uso de NTC é motivado por suas excelentes propriedades mecânicas, elétricas e por sua capacidade de transferência de tais características aos compósitos. Assim, objetiva-se ainda avaliar o efeito das nanopartículas de NTC na capacidade autorregenerativa e nas propriedades mecânicas do sistema autorregenerativo. Inicialmente foram analisadas a microestrutura e estabilidade térmica das microcápsulas sintetizadas, que apresentaram relativa uniformidade das cápsulas, com cerca de 100 µm de diâmetro, sendo que o ensaio TGA indicou um início de degradação à temperatura de 369 °C. A avaliação da microestrutura dos compósitos foi realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) para verificação das condições de dispersão obtidas. Ensaio mecânicos foram realizados para avaliar o efeito da adição das microcápsulas e dos NTCs. Além disso, avaliou-se a condutividade elétrica, bem como as propriedades térmicas dos compósitos. Constatou-se uma redução da Tg dos compósitos com microcápsulas, PUF e contendo NTC/microcápsulas, em relação à resina pura. A análise FTIR não mostrou deslocamentos de bandas da resina epóxi nos compósitos, indicando a ausência de interação química. A resina epóxi pura apresentou resistência à tração média de 28,65 MPa, superior à resistência dos compósitos. Houve um ganho de resistência média à tração em cerca de 13% quando incorporado NTC à epóxi/PDMS-a. A condutividade elétrica apresentou crescimento nos compósitos em relação à resina pura. A eficiência de regeneração em compósito epóxi/PUF-PDMS-a/NTC foi de cerca de 60% ao fim de 21 dias.

Palavras-chaves: autorregeneração; encapsulamento; materiais autorregenerativos; microcápsulas; nanotubos de carbono; resina epóxi; self-healing.

ABSTRACT

The capacity for regeneration possessed by biological organisms inspires the search for this same behavior in self-healing synthetic materials, which reconstitute their structure when it suffers damage. Extrinsic self-healing composites offer regeneration capacity to materials that do not have this intrinsic characteristic, increasing their durability and reducing maintenance costs. This work aims to evaluate the influence and interactions of carbon nanotubes (CNT) in self-healing materials based on epoxy with urea-formaldehyde (PUF) microcapsules containing the repair agent based on aminated poly(dimethylsiloxane) (PDMS-a). The use of CNT is motivated by its excellent mechanical and electrical properties and its ability to transfer such characteristics to composites. Thus, the aim is to further evaluate the effect of CNT nanoparticles on the self-regenerative capacity and mechanical properties of the self-regenerative system. Initially, the microstructure and thermal stability of the synthesized microcapsules were analyzed, which showed relative uniformity of the capsules, with around 100 μm in diameter, and the TGA test indicated a start of degradation at a temperature of 369 $^{\circ}\text{C}$. The evaluation of the microstructure of the composites was carried out using scanning electron microscopy (SEM) to verify the dispersion conditions obtained. Mechanical tests were carried out to evaluate the effect of adding microcapsules and CNTs. Furthermore, the electrical conductivity as well as the thermal properties of the composites were evaluated. A reduction in the T_g of composites with microcapsules, PUF and containing CNT/microcapsules was found, in relation to pure resin. FTIR analysis showed no band shifts of the epoxy resin in the composites, indicating the absence of chemical interaction. The pure epoxy resin showed an average tensile strength of 28.65MPa, higher than the strength of the composites. There was a gain in average tensile strength of around 13% when incorporating NTC into epoxy/PDMS-a. The electrical conductivity showed an increase in the composites in relation to the pure resin. The regeneration efficiency in epoxy/PUF-PDMS-a/NTC composite was around 60% after 21 days.

Keywords: self-healing; encapsulation; self-healing materials; microcapsules; carbon nanotube; epoxy resin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Princípio da autorregeneração	16
Figura 2 - Mecanismos de autorregeneração	17
Figura 3 - Processo de autorregeneração com microcápsulas	18
Figura 4 - Esquemas dos mecanismos de retenção de agente de cura em sistemas baseados em cápsulas.....	20
Figura 5 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos mecanismos de retenção	21
Figura 6 – Imagens de microscopia mostrando a) cápsulas esféricas; b) parede exterior rugosa da cápsula; c) visão interior de cápsula rompida mostrando o a parede lisa interior e a parede rugosa exterior; d) parede do invólucro em microcápsula rompida; e) região interfásica	22
Figura 7 - Análises microscópicas de materiais autorregenerativos: a) Sequência de vídeo com ruptura de microcápsulas; b) Imagem de SEM com cápsula rompida.	23
Figura 8 - Curvas TG para cápsulas ocas, cápsulas com PDMS-a e PDMS-a puro.....	25
Figura 9 - Corpo de prova TDCB	26
Figura 10 - Influência da concentração de microcápsulas no comportamento da cura	27
Figura 11 - Ilustração esquemática e imagens de MEV do plano de fratura.....	29
Figura 12 - Tipos mais comuns de danos em compósitos poliméricos	31
Figura 13 - Modelo teórico de resposta tensão <i>versus</i> deformação (parâmetro “d” de avaliação da degradação do módulo de elasticidade)	32
Figura 14 - Tipos de danos <i>versus</i> eficiência de cura em compósitos poliméricos.....	34
Figura 15 - Representação esquemática de principais tipos de NTC	37
Figura 16 - Microscopia eletrônica de transmissão de NTCs.....	37
Figura 17 - Estruturação dos NTCs quanto a sua quiralidade	38
Figura 18 - Reator com temperatura controlada para síntese de microcápsulas	42
Figura 19 – Amostras produzidas: a) Resina epóxi pura; b) EP/NTC; c) EP/ PUF-PDMS-a; ..	44
Figura 20 – Imposição de dano (punção) em amostra para avaliação de autorregeneração	45
Figura 21 – Esquema de padronização de amostras produzidas: a) Dimensões regidas em norma; b) Produção de moldes de silicone; c) Produção de corpos de prova	47
Figura 22 - Fotografia do dispositivo para medição da resistividade elétrica.....	48
Figura 23 - Aparato experimental utilizado na análise de condutividade elétrica pelo método padrão de quatro pontas	49

Figura 24- Microscopia ótica de amostra de microcápsulas: a) Microscopia ótica após 2h de síntese; b) Microscopia de varredura após 4h de síntese; c) Microscopia ótica após infiltração de agente de cura PDMS-a	51
Figura 25 - Curvas TGA (preta) e DTG (vermelha) das microcápsulas contendo agente de cura	52
Figura 26- Gráficos de ensaio de DSC realizados nas amostras	54
Figura 27 - Curvas de FTIR das amostras ensaiadas.....	56
Figura 28- Gráficos Tensão x Deformação das amostras submetidas ao ensaio de resistência mecânica à tração.....	57
Figura 29– Micrografias de compósitos: a) Epóxi/NTC; b) Compósito de EP/PUF-PDMS-a; c) compósito de EP/PUF-PDMS-a/NTC (setas vermelhas indicam porosidades na estrutura)	60
Figura 30– Micrografias evidenciando morfologia de interface de compósitos: (a, b, c) Interface em compósito EP/PUF-PDMS-a; (d, e, f) Interface com bom contato entre matriz e cápsulas em compósito EP/PUF-PDMS-a/NTC; (g, h, i) Interface com descontinuidades entre matriz e cápsulas em compósito EP/PUF-PDMS-a/NTC.....	61
Figura 31–Microscopias de acompanhamento de processo de autorregeneração (a, c, e, g) e sua respectiva quantificação de área de dano (b, d, f, h) na amostra de EP/PUF-PDMS-a/NTC	63
Figura 32- Gráfico de acompanhamento semanal de processo de reparo por meio de avaliação de área regenerada em microscopia sobre corpo de prova de compósito de EP/PUF-PDMS-a/NTC	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Eficiência máxima de reparo em materiais encapsulados (continua).....	34
Tabela 2 - Propriedades mecânicas de resina epóxi pura e com adição de microcápsulas	36
Tabela 3 - Materiais para síntese de cápsulas.....	40
Tabela 4 - Materiais para filtração	40
Tabela 5 - Material para infiltração nas cápsulas (agente de cura)	40
Tabela 6 - Materiais para filtração pós infiltração	41
Tabela 7 - Materiais para síntese de compósitos e suas propriedades.....	41
Tabela 8 – Temperaturas de transição vítrea (Tg) das amostras obtidas via ensaio DSC.....	55
Tabela 9 – Dados de ensaio de resistência mecânica à tração.....	58
Tabela 10 – Dados de ensaio de condutividade elétrica dos compósitos	62
Tabela 11 – Dados de eficiência de reparo por meio de avaliação de área regenerada em microscopia sobre corpo de prova de compósito de EP/PUF-PDMS-a/NTC	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DCPD Diciclopentadieno

DGEBA Diglicidil Éter Bisfenol

DSC Calorimetria de Varredura Diferencial

EDS Espectroscopia de Raio X

FTIR Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

MWNTC Nanotubos de paredes múltiplas

NTC Nanotubos de carbono

PDMS Poli(dimetilsiloxano)

PDMS-a Poli(dimetilsiloxano) aminado

PIV Processo de infusão a vácuo

PUF Ureia-formaldeído

SWNTC Nanotubos de parede simples

Tc Temperatura de cristalização

TETA Trietilenotetramina

Tg Temperatura de transição vítrea

TGA Termogravimetria

Tm Temperatura de fusão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVOS GERAIS	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1	DEFINIÇÃO DE MATERIAIS COM AUTORREPARO (<i>SELF-HEALING</i>)	15
3.2	MECANISMOS DE AUTORREGENERAÇÃO	16
3.3	MATERIAIS BASEADOS EM CÁPSULAS	18
3.4	PRINCIPAIS TÉCNICAS DE ENCAPSULAMENTO	23
3.5	CICLO DE PROJETO DE MICROCÁPSULAS	25
3.6	EFICIÊNCIA DE REPAROS	29
3.7	COMPÓSITOS COM NANOTUBO DE CARBONO	36
3.7.1	Definições e propriedades de NTCs	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1	MATERIAIS	40
4.1.1	Materiais para síntese das cápsulas	40
4.1.2	Materiais para a fabricação dos compósitos	41
4.2	MÉTODOS	41
4.2.1	Método para síntese das cápsulas	41
4.2.2	Método para desenvolvimento de compósitos	43
4.2.3	Imposição de dano e autorregeneração do compósito	44
4.3	CARACTERIZAÇÕES	45
4.3.1	Microscopia ótica	45
4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
4.3.3	Ensaio de resistência mecânica	46

4.3.4	Condutividade elétrica	47
4.3.4.1	<i>Método padrão duas pontas</i>	47
4.3.4.2	<i>Método padrão quatro pontas</i>	48
4.3.5	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	49
4.3.6	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	49
4.3.7	Análise termogravimétrica (TGA)	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
5.1	MICROCÁPSULAS.....	50
5.2	compósitos	53
5.2.1	ANÁLISE DSC	53
5.2.2	ANÁLISE DE FTIR	55
5.2.3	ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA À TRAÇÃO	57
5.2.4	MICROSCOPIA	59
5.2.5	ENSAIO DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	61
5.2.6	AVALIAÇÃO DE PROCESSO DE AUTORREGENERAÇÃO.....	62
6	conclusão.....	66
7	sugestões para trabalhos futuros.....	67
8	REFERÊNCIAS.....	68

1 INTRODUÇÃO

A emulação do comportamento de mecanismos biológicos quanto à sua capacidade de cura tem inspirado pesquisas na área de estudo dos materiais. Esses mecanismos, apesar de se encontrarem expostos a diversos tipos de desgastes provenientes de seu funcionamento no transcorrer do tempo, possuem uma capacidade peculiar: a reconstituição de suas estruturas e o conseqüente restabelecimento das funções a que o órgão avaliado se destina. Obviamente, verifica-se que nem todas as perdas sofridas por um mecanismo biológico são passíveis de reconstituição, justamente por questões de limitação desses mecanismos face ao dano imposto, o que se estende a materiais sintéticos (Zwaag, 2007).

A caracterização de danos em materiais de aplicação em engenharia difere dos organismos biológicos, sendo que os principais danos são deformações, fissuras e trincas, podendo esses serem um processo irreversível e até mesmo tendendo a um agravamento do quadro apresentado com o passar do tempo e aumento da solitação imposta. Diante desse cenário, cada vez mais estudos apontam para a aplicação dos princípios biológicos de autorregeneração nos materiais que são utilizados nas diversas atividades que nos permeiam. Desta maneira, buscam-se materiais que, durante o transcorrer de seu uso, possam realizar seu autorreparo em caso de um eventual dano sofrido em sua estrutura, sendo essa a própria definição de materiais autorregenerativos (Zwaag, 2007).

Assim como nos mecanismos biológicos, há limites para a ocorrência da autorregeneração, a depender de diversos fatores tais como o dano imposto ao material, a técnica adotada para o mecanismo de autorreparo, os reagentes utilizados no processo, as condições de utilização do material no transcorrer do Autorreparo, entre outros. Materiais cerâmicos, metais, materiais betuminosos, polímeros termorrígidos, termoplásticos ou elastômeros são exemplos de materiais que apresentam relativo potencial de autorregeneração extrínseca, podendo ser desenvolvidos visando não somente processos “quase-estáticos”¹ de dano, como também em resposta a danos por impacto, punção e corrosão (Blaiszik et al., 2010). Independentemente do material a ser recuperado, pode-se, de um modo geral, classificá-los como intrínsecos (o material possui capacidade de autorregeneração intrínseca por meio de forças intermoleculares) ou extrínsecos (o material depende de componentes externos que realizem a cura, o que é o caso de agentes de cura encapsulados).

¹ Processos quase-estáticos são aqueles que ocorrem em ritmo lento o suficiente para que o sistema reestabeleça, em pontos infinitesimais, o seu equilíbrio.

Pesquisas vêm sendo conduzidas utilizando diversos tipos de materiais como indutores do processo de cura. Chen et al., 2002 desenvolveram um material polimérico orgânico transparente que possui capacidade de realizar repetidas curas quando sob calor, sem a necessidade de agentes adicionais tais como catalisadores, monômeros ou tratamentos das superfícies na interface fraturada, caracterizando-se como um material autorregenerativo intrínseco (Chen et al., 2002). Na ocasião do desenvolvimento da pesquisa mencionada, apesar do imenso ganho nas propriedades do material pesquisado em alguns aspectos, havia fatores negativos a serem aprimorados: propriedades mecânicas insatisfatórias, baixa eficiência da cura, longo tempo de cura, entre outros. Deste modo, o aprimoramento de materiais que transponham os obstáculos anteriormente descritos, melhorando o desempenho da autorregeneração bem como estendendo sua capacidade, vem atraindo a atenção de pesquisadores por revelar-se um fator de grande relevância no contexto atual.

O sistema de produção de materiais autorregenerativos, por meio de dispersão de microcápsulas, foi largamente pesquisado nos últimos anos como, por exemplo, nos estudos conduzidos por Blaiszik et al., 2010; Wang et al., 2018; Weihermann et al., 2019, tendo sido mencionado ainda nos primeiros estudos relacionados a materiais “*self-healing*”. Nos dias atuais, sistemas baseados em cápsulas são indiscutivelmente os mais utilizados nos diversos tipos de materiais, tais como polímeros, biopolímeros, concreto, asfalto (Wang et al., 2018). O amadurecimento dos processos e o conhecimento prévio dos mecanismos envolvidos no sistema de microcápsulas, obtidos de estudos anteriores (Zhu et al., 2015; Blaiszik et al., 2010, entre outros), motivaram a adoção desse no presente trabalho.

Analogamente, a resina epóxi é um polímero termorrígido utilizado em diversos estudos anteriores (Blaiszik et al., 2010; Kanu et al., 2019, entre outros), permitindo haver referenciais de comparação claros para o presente estudo. Ademais é um material comumente escolhido, pois possui propriedades relevantes (excelente resistência adesiva e química), possui boa interação físico-química com as microcápsulas e o material de cura, além de ser facilmente obtido no mercado, apresentar relativo baixo custo e de ser facilmente manuseado (Bailey et al., 2015). Deste modo, alguns estudos (Brown et al., 2004; Weihermann et al., 2019), por exemplo, focam na adição de microcápsulas de dicitlopentadieno (DCPD) e poli(dimetilsiloxano) aminado (PDMS-a), respectivamente, em resinas epóxi e avaliação das propriedades de autorregeneração desses sistemas.

No entanto, muitas vezes se faz necessária a incorporação de outras propriedades à matriz epóxi, como por exemplo, aumento da condutividade elétrica ou melhora no

desempenho mecânico. Dentro desse contexto, várias nanocargas baseadas em carbono vêm sendo investigadas nos últimos anos, contribuindo efetivamente para o desenvolvimento de novos nanocompósitos (Byrne, Gunko, 2010; Choudhary, Gupta, 2011; Spitalsky et al., 2010). Assim, o uso desses materiais em compósitos visando ao incremento de suas propriedades é um procedimento bastante difundido (Spitalsky et al., 2010). O nanotubo de carbono (NTC), na condição de um dos alótropos de carbono, é a nanocarga elencada em virtude de suas excelentes propriedades físico-químicas (resistência mecânica, condutividade elétrica, estabilidade química) e pela possibilidade de transferir tais características aos compósitos processados, tendo sido aplicado, por exemplo, por Bailey et al., 2015, o qual, com uma abordagem de adição de NTC microencapsulado em revestimentos epóxi, obteve bons resultados de recuperação da condutividade elétrica (recuperação de $64\% \pm 23$) e da resistência mecânica (recuperação de $81\% \pm 39$) de tais revestimentos, ao induzir rachaduras de maneira controlada nos mesmos.

Os polímeros nos quais são introduzidas cargas encapsuladas possuem, em geral, uma tendência à queda de desempenho mecânico (Brown et al., 2004). Deste modo, é esperado ainda que o NTC, por possuir boas propriedades mecânicas e elétricas, possa compensar tal queda, proporcionando um compósito ao mesmo tempo com boas propriedades e autorregenerativo. Dentro desse contexto, o objetivo principal do presente trabalho é a fabricação de materiais autorregenerativos baseados em epóxi com a adição de microcápsulas de urea-formaldeído (PUF) contendo o agente reparador baseado em poli(dimetilsiloxano) aminado (PDMS-a) e a avaliação da influência da presença de NTC no compósito, bem como a posterior caracterização das propriedades dos materiais obtidos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo do presente trabalho é desenvolver materiais autorregenerativos baseados em resina epóxi e microcápsulas de ureia-formaldeído (PUF) contendo poli(dimetilsiloxano) aminado (PDMS-a) como agente de cura, com a adição de nanotubos de carbono como carga da matriz polimérica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar o processo de fabricação dos nanocompósitos de resina epóxi contendo microcápsulas com agente de autorregeneração e NTC como nanocarga;
- Avaliar as mudanças de propriedades mecânicas, térmicas e elétricas ocasionadas pela incorporação das microcápsulas.
- Avaliar como a adição dos NTCs afeta as propriedades mecânicas, térmicas, elétricas do compósito;
- Avaliar as características de autorreparo de modo a verificar a magnitude de reparo atingida no sistema epóxi/PDMS-a/NTC;
- Determinar a eficiência de reparo do sistema epóxi/PDMS-a/NTC.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 DEFINIÇÃO DE MATERIAIS COM AUTORREPARO (*SELF-HEALING*)

Identifica-se, até os dias atuais, que muitos setores da engenharia ocupam-se em desenvolver novos materiais buscando a todo instante a prevenção dos danos a que esses estão suscetíveis. O foco dos estudos é em gerenciá-los de modo a ter um controle mais efetivo sobre o comportamento desses materiais, o que caracteriza um paradigma de busca de “prevenção de dano”². Diferentemente da visão anteriormente apresentada, difunde-se cada vez mais o conceito de “gerenciamento de dano”³ e, dentro desse, de materiais autorregenerativos ou com autorreparo (*self-healing*) (Zwaag, 2007).

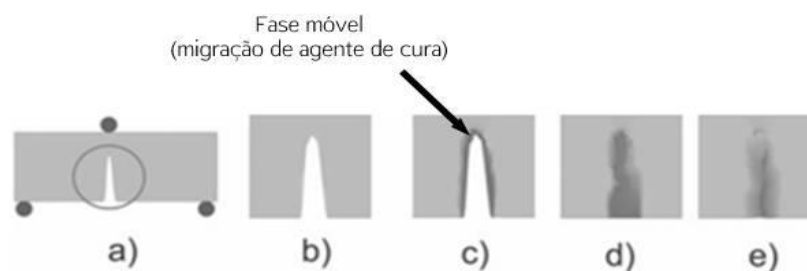
Dentro desse contexto, ao serem desenvolvidos materiais em busca de aprimoramento de suas propriedades, o foco deve estar direcionado em conferir aos mesmos certas peculiaridades que permitam o controle dos danos durante a sua utilização. Em conformidade com Blaiszik et al., 2010, materiais poliméricos com autorreparo são “polímeros autorregenerativos e compósitos poliméricos que possuem a capacidade de curar-se em resposta ao dano onde e quando esse ocorrer no material.”. Nas palavras de Ghosh, 2010, o processo de “*self-healing*” pode ser definido como “a capacidade de um material curar (recobrir/ reparar) danos automaticamente e autonomamente, isto é, sem nenhuma intervenção externa”. Através da análise das definições apresentadas, verificam-se alguns pontos em comum, sendo que a autorregeneração baseia-se em um princípio comum para a cura de danos mecânicos: a geração de uma “fase móvel”, a qual é a deposição do próprio material de cura na região de dano (Hager et al., 2010).

²Damage prevention (Zwaag, 2007, tradução nossa)

³Damage management (Zwaag, 2007, tradução nossa)

A Figura 1 ilustra o processo anteriormente citado. Uma vez que o material sofre o dano (Figura 1a e Figura 1b), ocorre a geração de uma “fase móvel” (Figura 1c), a qual representa o transporte do agente de cura para a região afetada, podendo esse ocorrer de maneira automática (a partir do início do dano), em uma situação ideal, ou por estímulo externo. Essa “fase móvel” assegura a reconexão dos planos separados pelo dano através de interações físicas e ligações químicas nas faces (Figura 1d). Após determinado tempo, as ligações se estabilizam, tornando o material reconstituído no ponto em questão (Figura 1e) (Hager et al., 2010). Uma consideração importante a ser feita é a de que o material deve apresentar autonomia em realizar sua própria cura, o que implica esse dispor de algum mecanismo para “disparar” o processo e também de cessá-lo. Os fatores que influenciam os processos de autorreparo, o alcance desses processos, bem como suas características serão tratados mais adiante no presente trabalho.

Figura 1 - Princípio da autorregeneração



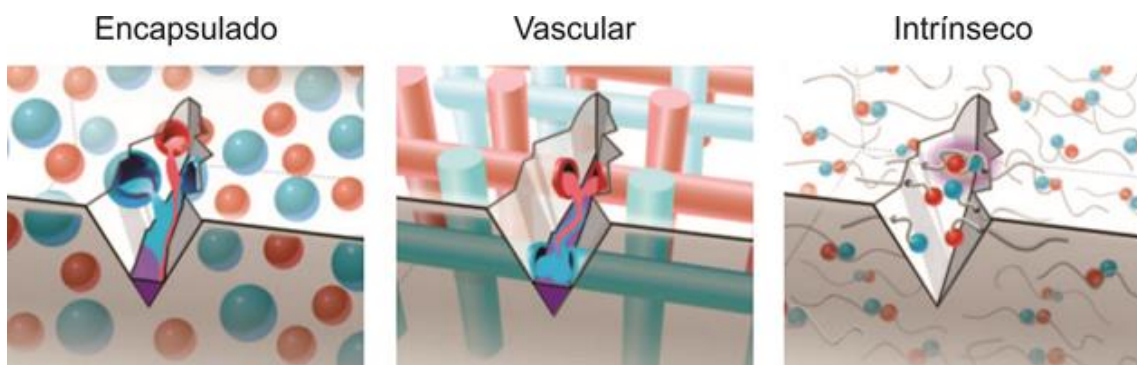
Fonte: Hager et al. (2010)

3.2 MECANISMOS DE AUTORREGENERAÇÃO

Nos materiais autorregenerativos os mecanismos de cura funcionam de diferentes modos no que tange ao comportamento de lançamento do agente responsável pela autorregeneração, sendo que esse pode ser classificado, de modo amplo, em três grupos, conforme a forma de retenção do agente: encapsulados, vasculares e intrínsecos, de acordo com a Figura 2. Materiais encapsulados são aqueles que contêm o agente responsável pela cura inserido em cápsulas dispersas na matriz do material a ser curado. Em materiais autorregenerativos encapsulados, quando da ocorrência de algum dano, há o rompimento das cápsulas que contêm o agente de cura, liberando-o pela estrutura do material e,

consequentemente, promovendo sua regeneração. Deste modo, ao esgotar-se o agente contido nas cápsulas que promoveram a cura naquela região, não há possibilidade de uma nova cura. Outra abordagem para mecanismos de autorregeneração é a de materiais vasculares, os quais possuem o agente de cura em uma rede em forma de capilares, que podem estar conectadas entre si em uma, duas ou três dimensões. Após ocorrer o lançamento do agente de cura, durante certo dano, as capilaridades podem ser novamente preenchidas por meio de uma fonte externa ou pela própria ação de interligação com áreas que ainda não sofreram nenhum dano (Blaiszik et al., 2010). Analogamente ao mecanismo em que o agente é encapsulado, os materiais do grupo vascular também passam a ser regenerados em virtude do espalhamento do agente de cura em sua estrutura interna. Entretanto, tais agentes não se encontram dispostos em cápsulas dispersas ao longo do material, mas em “vascularizações” (espécies de canais perfurados ou fibras). Já o mecanismo dito intrínseco é aquele que difere das duas outras abordagens anteriores por não conter propriamente o agente de cura retido em alguma estrutura, mas ele possui uma capacidade latente, que dispara por estímulos ocorridos durante o processo de dano ou por estímulos externos. Nas palavras de Blaiszik et al., 2010, “o material contém uma funcionalidade latente que dispara a autorregeneração do dano via reações termicamente reversíveis, ligações de hidrogênio, arranjos iônicos ou difusão molecular e emaranhamento”.

Figura 2 - Mecanismos de autorregeneração



Fonte: Blaiszik et al. (2010) adaptado pelo Autor

Os tipos de mecanismos definem o volume de dano que pode ser reparado, a capacidade de repetição dos reparos e a taxa de ocorrência da regeneração. De modo geral, a abordagem de autorregeneração intrínseca é tida como “elegante”, mas limita-se a pequenos danos, uma vez que é necessário um contato permanente das faces danificadas para que o

reparo ocorra. Na abordagem vascular há possibilidade de autorregeneração de um volume maior, mas a integração das vascularidades em materiais existentes é ainda bastante complexa. Já na abordagem de encapsulamento, a capacidade de cura esgota-se localmente após a liberação em uma primeira etapa. Entretanto, em outras partes, a matriz permanece com a capacidade latente de cura. Outra vantagem bastante significativa desse método é a facilidade de integração das cápsulas na maioria dos polímeros (Blaiszik et al., 2010). A Figura 3 ilustra essa abordagem, com o armazenamento do agente de cura em microcápsulas, sendo o catalisador da reação disperso na matriz polimérica. Ao ocorrer o dano do material, as cápsulas situadas na região afetada sofrem rompimento, liberando o agente de cura na matriz que reage com o catalisador, passando a promover a reconstituição das ligações das faces separadas por meio da polimerização ocorrida no transcorrer da reação.

Figura 3 - Processo de autorregeneração com microcápsulas



Fonte: Kanu et al. (2019) adaptado pelo Autor

3.3 MATERIAIS BASEADOS EM CÁPSULAS

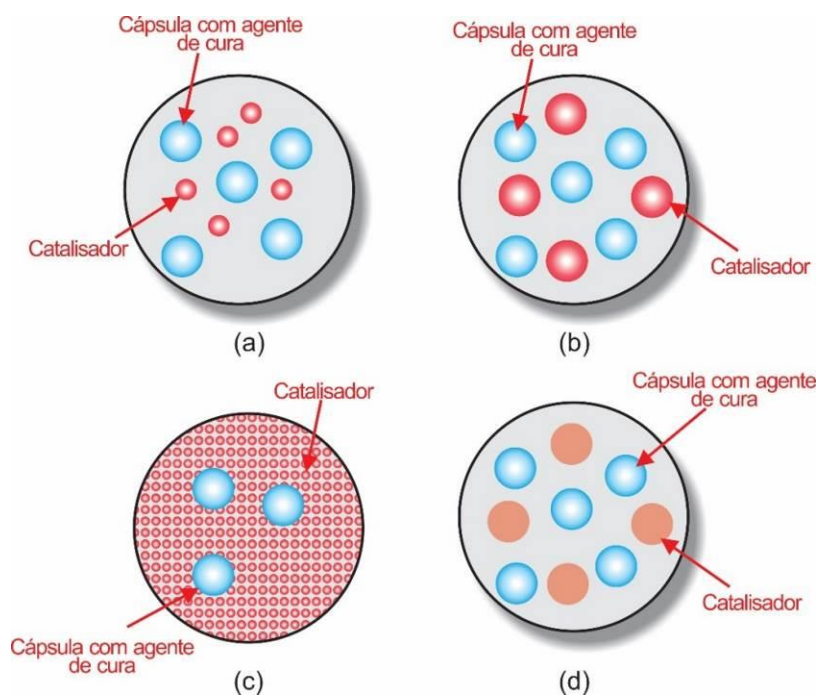
A retenção do agente de cura em cápsulas, com vistas à aplicação em materiais comumente utilizados em nosso dia-a-dia é uma abordagem bastante difundida em pesquisas das mais diversas áreas. Um exemplo é o estudo conduzido por Blaiszik et al., 2010, o qual aponta o uso desse sistema para autorregeneração de materiais tais como polímeros e elastômeros. Dentro dessa abordagem, há alguns esquemas de retenção do agente de cura que podem ser adotados até o desencadeamento da cura. A Figura 4a ilustra o primeiro mecanismo (cápsula-catalisador), em que se tem o agente de cura em um líquido encapsulado e o catalisador da reação fica em uma fase dispersa na matriz. Um exemplo de materiais

aplicados nesse esquema é o dicitlopentadieno (DCPD) como agente de cura em conjunto com catalisador de Grubbs⁴. A Figura 4b apresenta o esquema do mecanismo de retenção multicápsulas, no qual tanto o agente de cura quanto o catalisador são encapsulados. Esse tipo de técnica pode ser expandida para incluir tantos tipos de cápsulas distintas quantas se fizerem necessárias para retenção dos reagentes. Um exemplo desse tipo de técnica é o encapsulamento de um componente duplo de poli(dimetilsiloxano) (PDMS), ou seja, duas cápsulas nas quais uma contém PDMS vinil funcionalizado de alta massa molar e complexos de catalisador de platina, e outra que contém um copolímero PDMS com regiões ativas, que se ligam à resina funcionalizada de vinil por meio da ação do catalisador de platina (Keller et al., 2007). No terceiro esquema (Figura 4c), chamado de funcionalidade latente, o agente reparador é encapsulado ou disperso como partículas e o catalisador é um agente reativo na matriz ou ambiente de estímulo. Um exemplo dessa técnica é a aplicação de amina residual como iniciador do agente reparador, em epóxi. A Figura 4d ilustra o quarto mecanismo, chamado de separação de fases. Nesse caso o agente reparador e o catalisador estão em fases separadas na matriz, enquanto que outros componentes podem ser encapsulados. Um exemplo dessa abordagem é o uso de polidietoxisiloxano em uma matriz de epóxi vinil. A Figura 5 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras para cada um dos mecanismos de retenção, respectivamente.

⁴Composto de coordenação estabelecido a partir de carbeno de rutênio (LYAPKOV et al., 2017)

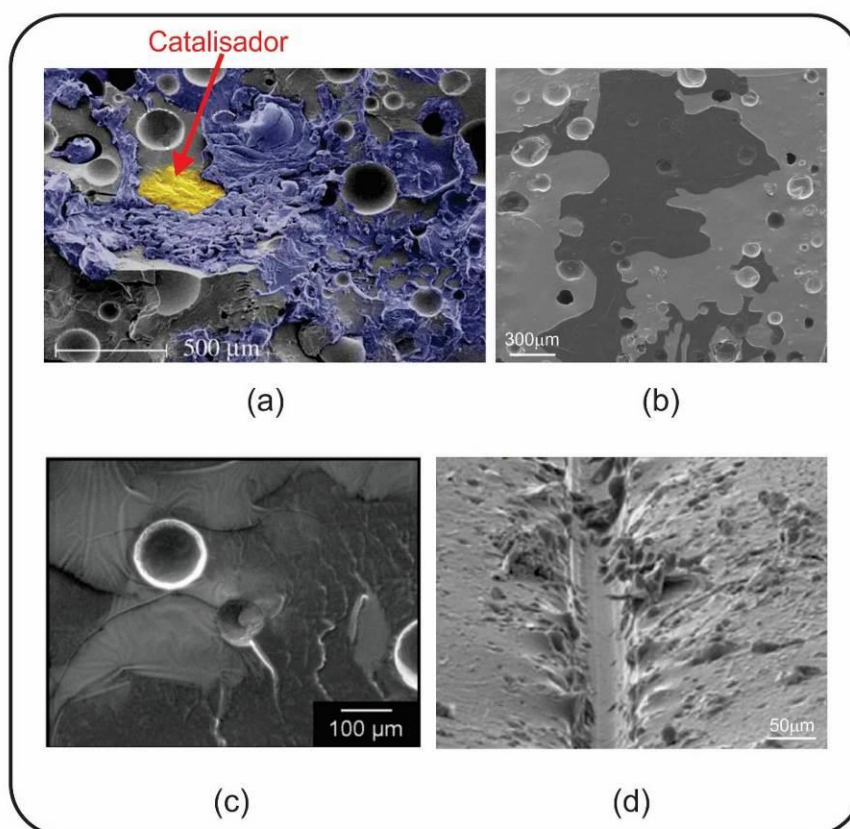
Figura 4 - Esquemas dos mecanismos de retenção de agente de cura em sistemas baseados em cápsulas

a) Cápsula-catalisador; b) Multicápsulas; c) Funcionalidade latente; d) Separação de fases



Fonte: O Autor

Figura 5 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos mecanismos de retenção
 a) Cápsula-catalisador; b) Multicápsulas; c) Funcionalidade latente; d) Separação de fases

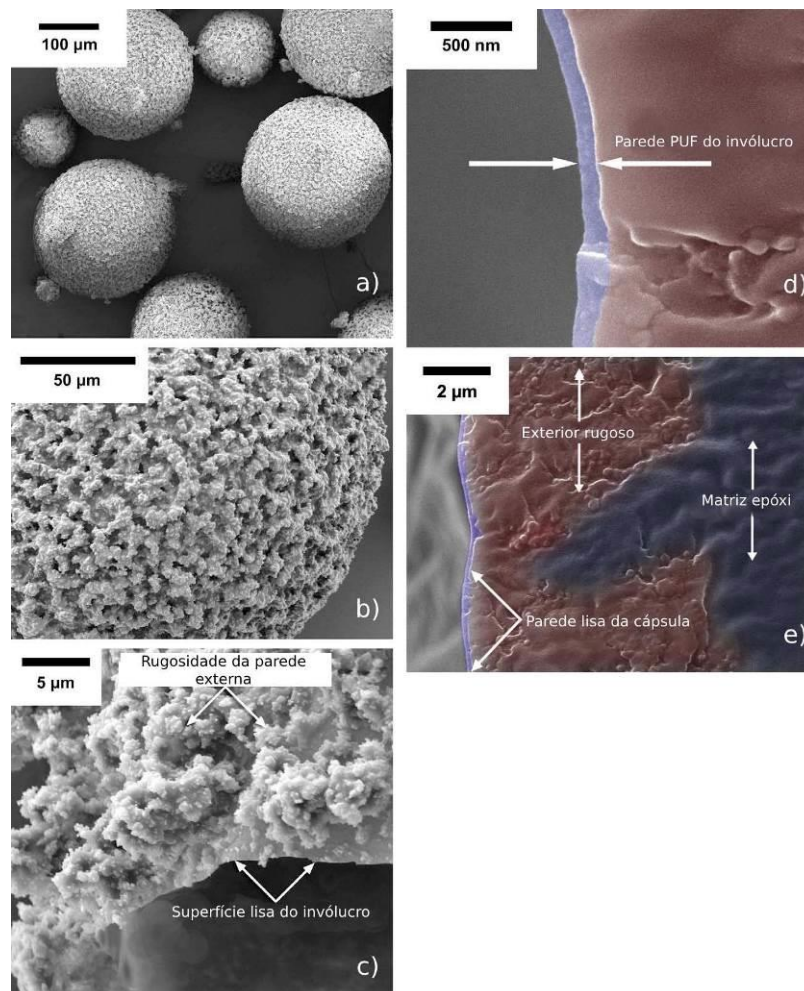


Fonte: a: Brown et al. (2005); b: Keller et al. (2007); c: Caruso et al. (2008); d: Cho et al. (2009) adaptado pelo Autor

Apesar das vantagens em adotar-se a abordagem de encapsulamento, já enunciadas no tópico 3.2, uma restrição dessa técnica para materiais autorregenerativos é relacionada ao fato de que ocorre uma grande incerteza do alcance do reparo, uma vez que a quantidade de agente de cura é limitada. Deve-se considerar ainda que há desconhecimento do momento em que pode ocorrer a exaustão completa do agente no interior das microcápsulas dispersas na matriz polimérica, o que também representa uma limitação da capacidade de autorreparo do material (Kanu et al., 2019). Outros fatores importantes a serem ponderados dizem respeito ao tamanho grau de rugosidade das paredes das microcápsulas a serem acrescentadas no compósito. A morfologia das paredes tem influência significativa na interface entre cápsula e matriz, trazendo consequências sobre propriedades do compósito produzido. Quando as cápsulas são incorporadas em uma matriz, a rugosidade da parede externa das cápsulas leva à formação de uma região interfásica de três partes (Figura 6e) composta pela superfície lisa do invólucro, a

parede externa rugosa do invólucro infiltrada pela matriz, e a própria matriz. A boa capacidade da matriz externa em penetrar parcialmente na parede externa rugosa das cápsulas é vantajosa para promover a ligação ao polímero circundante, melhorando a interação entre os dois materiais, evitando a criação de descontinuidades na interface e aumentando assim a entrega do agente de cura, quando da imposição de um dano. Tais condições acarretam a obtenção de compósitos com melhores propriedades mecânicas devido a melhor uniformidade em sua estrutura (Blaiszik et al., 2009). A Figura 6 expõe imagens de microscopia sobre o fenômeno abordado.

Figura 6 – Imagens de microscopia mostrando a) cápsulas esféricas; b) parede exterior rugosa da cápsula; c) visão interior de cápsula rompida mostrando o a parede lisa interior e a parede rugosa exterior; d) parede do invólucro em microcápsula rompida; e) região interfásica

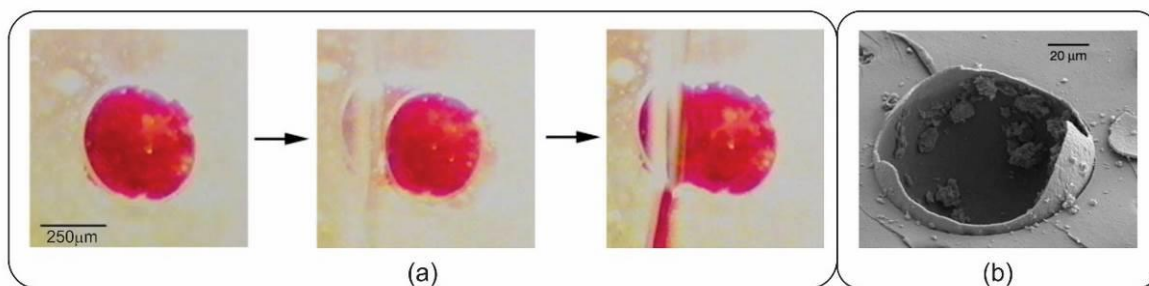


Fonte: Blaiszik et al. (2009) adaptado pelo Autor

A Figura 7a traz uma sequência de imagens extraídas de vídeo que mostram a ruptura de uma microcápsula e o consequente lançamento do agente de cura, sendo que um corante vermelho foi aplicado no agente para melhor visualização do processo. O tempo

decorrido nesse processo foi de $\frac{1}{15}$ s. Na Figura 7b é apresentada a imagem de MEV que revela um plano da fratura de material autorregenerativo com a ruptura de uma microcápsula de PUF em matriz termorrígida (White et al., 2001).

Figura 7 - Análises microscópicas de materiais autorregenerativos: a) Sequência de vídeo com ruptura de microcápsulas; b) Imagem de SEM com cápsula rompida.



Fonte: White et al. (2001) adaptado pelo Autor

3.4 PRINCIPAIS TÉCNICAS DE ENCAPSULAMENTO

Atualmente as principais técnicas de encapsulamento do agente de cura são através de métodos *in situ*, polimerização interfacial e dispersão por fusão. As duas primeiras técnicas citadas possuem características semelhantes, sendo que podem ser realizadas por meio da reação de melanina-formaldeído, urea-formaldeído, melanina-urea-formaldeído, poliuretano ou acrilatos. Essas reações resultam na formação de uma casca de natureza polimérica na interface de gotas em emulsão óleo-em-água. No caso do encapsulamento de dispersão por fusão, faz-se uma dispersão do agente de reparo em polímeros fundidos, os quais são emulsificados para formar microcápsulas que são solidificadas por mudança de temperatura ou remoção de solvente (Blaiszik et al., 2010). Pesquisa realizada por Weihermann et al., 2019 descreve importante exemplo de sistema encapsulado em matriz de resina epóxi de diglicidil éter bisfenol (DGEBA) e cápsulas de urea-formaldeído (PUF) contendo trietilenotetramina (TETA) em conjunto com cápsulas contendo poli(dimetilsiloxano) aminado (PDMS-a) como agente de cura, metodologia na qual se baseia o desenvolvimento das microcápsulas no presente estudo. Weihermann et al., 2019 apresentam resultados de

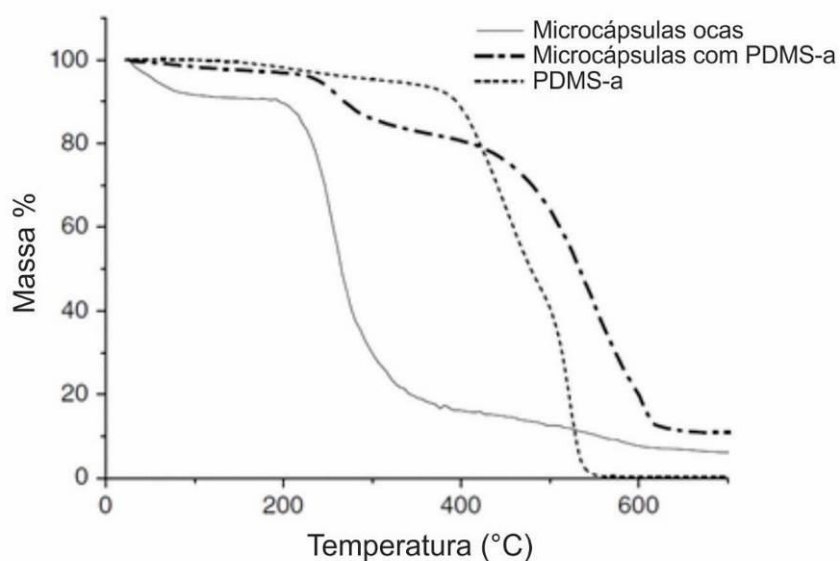
eficiência de cura da resina epóxi que foram obtidos pelo ensaio TDCB⁵, verificando que o tamanho e a concentração das microcápsulas têm importante impacto nas propriedades da matriz regenerada e confirmando bons resultados do PDMS-a como agente de cura, o qual proporcionou, inclusive, grande capacidade de absorção de energia até a fratura da matriz curada.

O grupo Amina, ligado à cadeia principal do PDMS, é responsável pela funcionalização deste, produzindo o PDMS-a. Essa funcionalização atua durante o processo de ligações cruzadas do DGEBA, quando os grupos primários de amina reagem com os anéis aromáticos da resina epóxi, obtendo-se aminas secundárias, as quais reagem com outros anéis, obtendo-se aminas terciárias. A cada etapa desse mecanismo, um grupo hidroxila é formado, sendo que tal grupo também reage, abrindo os anéis do epóxi, o que descreve um processo autocatalítico⁶. Esse processo é lento à temperatura ambiente, mas aumenta com o aumento desta, indicando uma eficiência de cura maior acima de 80°C. O resultado de análise termogravimétrica (TG) realizado no estudo, apresentado na Figura 8, possibilitou avaliar a eficiência de encapsulamento do agente de cura. No estudo ora tratado as microcápsulas eram compostas de 20% de PUF e 80% de PDMS-a, sendo que a massa residual deste último a 700°C é de aproximadamente zero (conforme Figura 8), ou seja, a eficiência de encapsulamento pode ser avaliada a esta temperatura, uma vez que é praticamente nula a concentração de PDMS-a residual, garantindo que o agente foi encapsulado ao seu máximo e tendo sido atingida uma eficiência de encapsulamento da ordem de 97% no estudo citado. (Weihermann et al., 2019).

5 Tapered Double Cantilever Beam (TDCB) é um ensaio introduzido por Mostovoyet al., 1967, e é projetado para que a conformidade da amostra mude linearmente com o comprimento da trinca durante o teste. Esta geometria cônica permite o crescimento controlado de rachaduras no centro de uma amostra frágil, como epóxi. A tenacidade à fratura para os espécimes TDCB depende apenas da carga aplicada e é independente do comprimento da fissura. (White et al., 2001)

6 Processo no qual os subprodutos funcionam como catalizadores de novas reações

Figura 8 - Curvas TG para cápsulas ocas, cápsulas com PDMS-a e PDMS-a puro



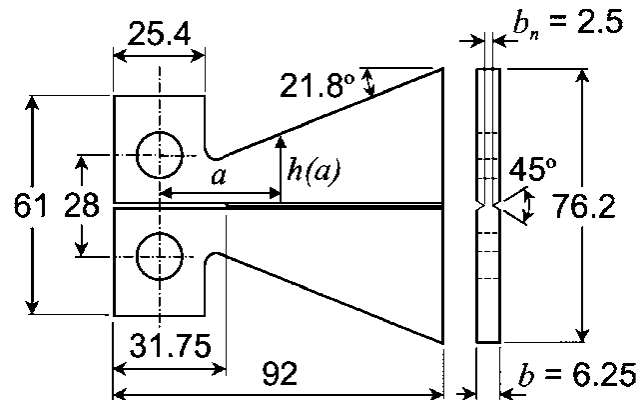
Fonte: Weihermann et al. (2019) adaptado pelo Autor

3.5 CICLO DE PROJETO DE MICROCÁPSULAS

O ciclo para criação de microcápsulas pode ser dividido em cinco etapas: desenvolvimento, integração, caracterização mecânica, desencadeamento e avaliação da cura. Na etapa de desenvolvimento define-se o método de retenção do agente de cura, sendo que essa retenção pode ser feita por encapsulamento ou por separação de fases. Entre outros fatores a se considerar para escolha do método de retenção estão a viscosidade, volatilidade, solubilidade, reatividade, pH do material a ser retido. Depois de realizada a etapa de desenvolvimento (obtenção das microcápsulas, no presente caso), passa-se à etapa de integração, na qual se avalia o comportamento das cápsulas durante sua dispersão na matriz polimérica. As forças de cisalhamento induzidas sobre as cápsulas nas etapas inerentes à integração (mistura, variação da temperatura, reatividade entre matriz e cápsula) podem variar sensivelmente, requerendo atenção especial às características das cápsulas com vistas a uma resistência suficiente para que não ocorra seu rompimento indesejado na integração. Após a fase de integração das cápsulas, as propriedades mecânicas do material, os mecanismos de desencadeamento da cura e o desempenho dessa já podem ser caracterizados basicamente por meio de ensaios, análises físico-químicas e análises microscópicas.

As propriedades mecânicas do material autorregenerativo são diretamente afetadas, entre outros fatores, pela força de ligação entre cápsulas e matriz, o volume e a rigidez das cápsulas. White et al., 2001 e Brown et al., 2004, por exemplo, realizaram testes de fratura por meio de ensaio TDCB, sendo que esses aplicaram, para tanto, o corpo de prova apresentado na Figura 9, cujas dimensões são expressas em mm:

Figura 9 - Corpo de prova TDCB



Fonte: Brown et al. (2004)

Desta maneira, a resistência à fratura é dada linearmente por:

$$K_{IC} = \alpha * P_c \quad (1)$$

onde:

K_{IC} = resistência à fratura

α = constante dependente da geometria e do material ($11,2 \times 10^3 m^{-3/2}$, no caso)

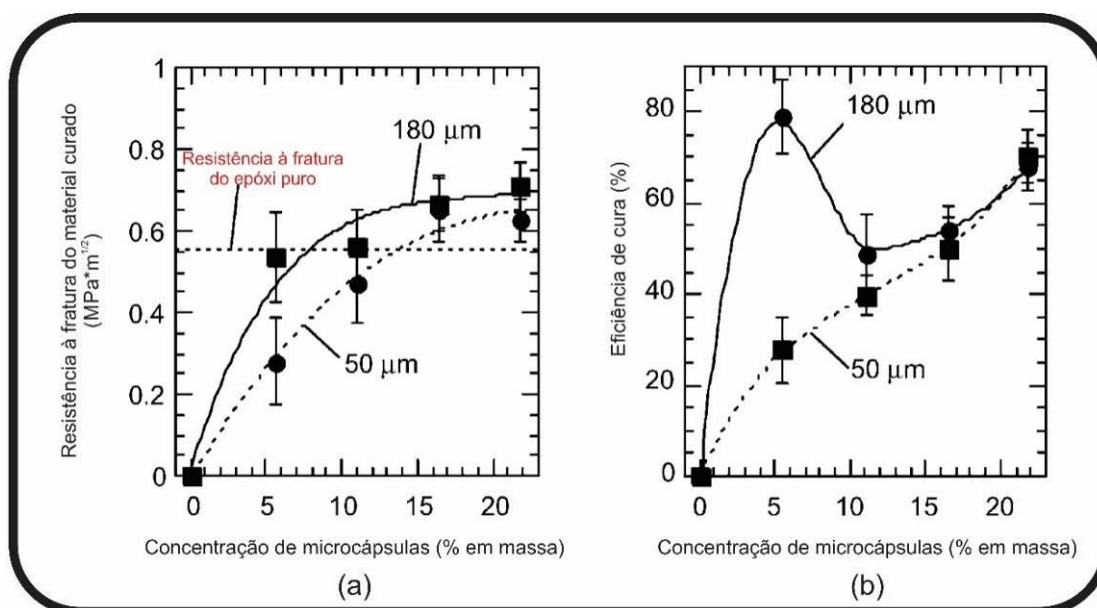
P_c = carga crítica, na fratura

No estudo de Brown et al., 2004, a máxima eficiência de cura foi atingida depois de 10h de liberação do material autorregenerativo (rompimento de cápsulas). As amostras foram deixadas por 24h para obtenção da resistência à fratura pelo material curado. A eficiência na cura das fissuras é definida como a capacidade de recuperação da resistência à fratura (Brown et al., 2004). Para o caso do ensaio TDCB, a eficiência da cura (η) foi calculada simplesmente pela razão da carga crítica de fratura entre o material virgem e o material curado, de acordo com a Equação 2:

$$\eta = \frac{K_{IC\text{CURADO}}}{K_{IC\text{VIRGEM}}} = \frac{P_{c\text{CURADO}}}{P_{c\text{VIRGEM}}} \quad (2)$$

Por meio das grandezas expostas, foram realizadas análises físicas de modo a avaliar a influência da concentração de microcápsulas no comportamento da cura do material (Figura 10). Para o caso em questão, O Autor adotou dois tamanhos para o diâmetro das cápsulas (50 μm e 180 μm). A Figura 10a revela que cápsulas de maior diâmetro (maior volume de agente de cura) apresentam maiores resistências à fratura do material curado. Entretanto, abaixo de determinadas faixas de concentração de microcápsulas, a resistência à fratura é até menor do que a apresentada pela resina epóxi pura. A Figura 10b, por sua vez, mostra a existência de uma concentração de pico (cerca de 5% em massa) para a maior eficiência de cura com microcápsulas de diâmetro = 180 μm . Apesar de maior volume de agente de cura em concentrações maiores do que 5% em massa, a eficiência da mesma decai. Já para as microcápsulas de diâmetro = 50 μm ocorre uma maior linearidade na relação entre concentração de cápsulas *versus* eficiência de cura (Brown et al., 2004).

Figura 10 - Influência da concentração de microcápsulas no comportamento da cura



Fonte: Brown et al. (2004) adaptado pelo Autor

O desempenho da cura de um sistema autorregenerativo depende diretamente do volume do dano, taxa de agravamento do dano, taxa de cura, temperatura da cura e força de ligação ocorrida entre a região curada e a matriz. Os mecanismos de desencadeamento da autorregeneração podem ser avaliados por meio da observação da ruptura das cápsulas e o consequente lançamento do agente de cura no plano de ruptura. As observações são feitas por

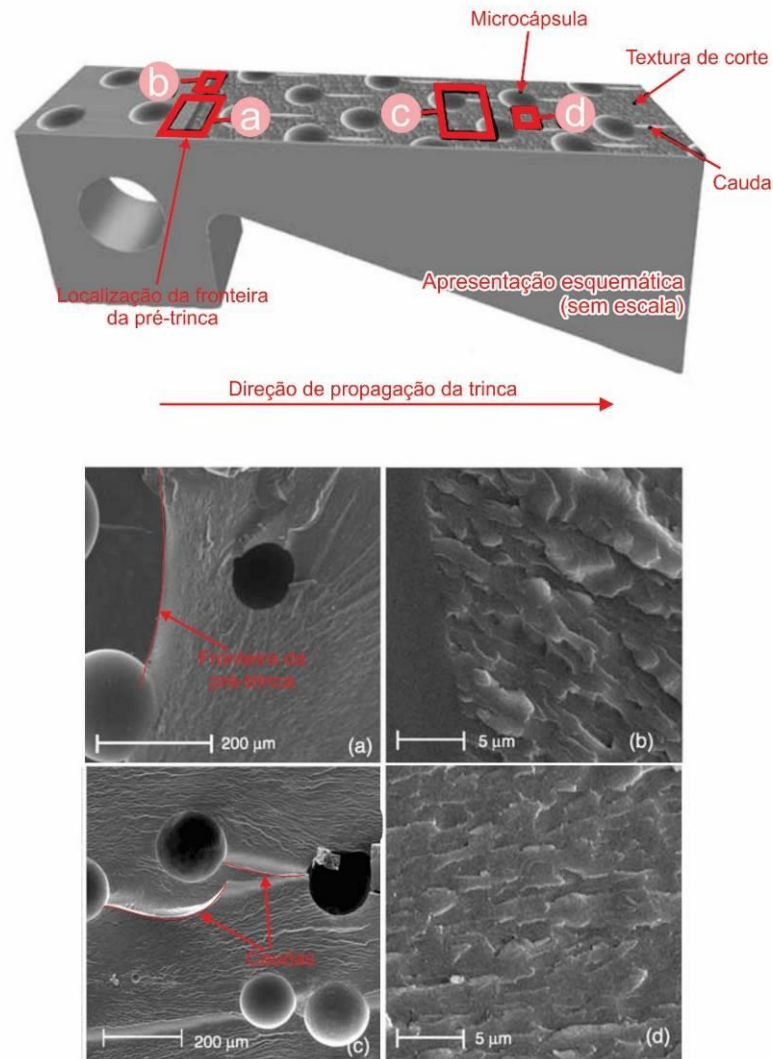
meio de microscopia óptica, espectroscopia infravermelha (IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raio x (EDS) (Blaiszik et al., 2010).

No mesmo estudo realizado por Brown et al., 2004 encontram-se exemplos de imagens de MEV que permitem visualizar o arranjo das microcápsulas na matriz polimérica. Na Figura 10 são apresentadas imagens do plano de fratura da matriz epóxi com 11% em volume de concentração de microcápsulas de PUF com 180 μ m de diâmetro. Na Figura 11a revela-se o detalhe da superfície com a pré-trinca na presença de microcápsulas, inexistindo uma região de deformação plástica bem definida; A Figura 11b mostra uma transição direta das texturas provocadas pelo corte; As “caudas” detalhadas na Figura 11c, originadas pela quebra das microcápsulas no plano de fratura, indicam a existência de um mecanismo de reforço na fixação das trincas, sendo que esse comportamento é típico de polímeros “com boa adesão”⁷ e de partículas com alta rigidez, tais como a sílica. As texturas de corte, apresentadas na Figura 11d (semelhantes a escamas), mostram a presença de quebras secundárias ocorridas, o que revela que o processo de fratura absorve mais energia na fase elástica, quando comparado ao comportamento da fratura no polímero epóxi puro, o qual também foi avaliado no estudo em questão. O aumento da nova área de superfície criada durante o crescimento da rachadura absorve uma energia adicional, aumentando também a resistência à fratura do material (Brown et al., 2004).

⁷ Well-bonded (Brown et al. 2004)

Figura 11 - Ilustração esquemática e imagens de MEV do plano de fratura

- a) Localização da fronteira da pré-trinca na presença de microcápsulas; b) Transição da textura da fratura; c) Caudas no rastro das microcápsulas; d) Textura de “escama” no plano de fratura



Fonte: Brown et al. (2004) adaptado pelo Autor

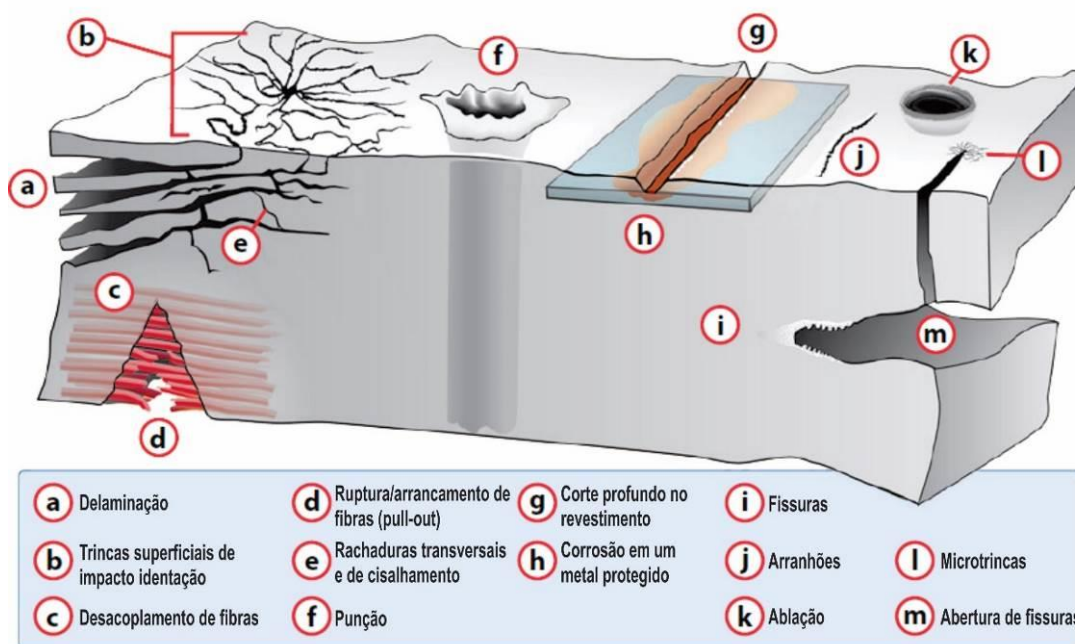
3.6 EFICIÊNCIA DE REPAROS

Os diversos tipos de materiais que nos rodeiam (metais, cerâmicos, polímeros) possuem constituição e características distintas entre si. Conforme Hager et al., 2010, esses materiais possuem diferentes propriedades intrínsecas, no entanto, para todos, a

autorregeneração é baseada no mesmo princípio geral de emulação de mecanismos biológicos, conforme abordado anteriormente. Assim, nesta etapa, abordar-se-ão alguns tipos de danos a que são submetidos os materiais poliméricos aplicados nos mais variados setores de nossa sociedade. Os vários tipos de danos que ocorrem em polímeros e compósitos poliméricos implicam perda de sua função, variando conforme o estímulo externo (Hager et al., 2010). Assim, torna-se bastante relevante a avaliação do dano ocorrido para que se possa verificar a possibilidade de autorregeneração do material e em que grau isso ocorrerá.

Alguns dos tipos mais comuns de danos em compósitos poliméricos são apresentados na Figura 12, sendo que o mecanismo de autorregeneração com microcápsulas possui alcance limitado, restringindo-se a danos mais superficiais (tipos b, j da Figura 12) e, a depender do tamanho das cápsulas, pode-se alcançar o reparo de danos mais profundos (tipos g, l da Figura 12) (Hager et al., 2010). Os mecanismos de dano em nível micrométrico (tipos c, d e l da Figura 12, por exemplo) mostraram no referido estudo, que, à medida que o dano ocorre, o material perde rigidez e exibe uma resposta plástica não-linear, com deformações permanentes após a retirada do carregamento. Quando aplicada a compósitos autorregenerativos, essa abordagem permite uma quantificação alternativa da habilidade de cura do material, mediante a aplicação cíclica de carregamento e descarregamento (Tan et al., 2019).

Figura 12 - Tipos mais comuns de danos em compósitos poliméricos



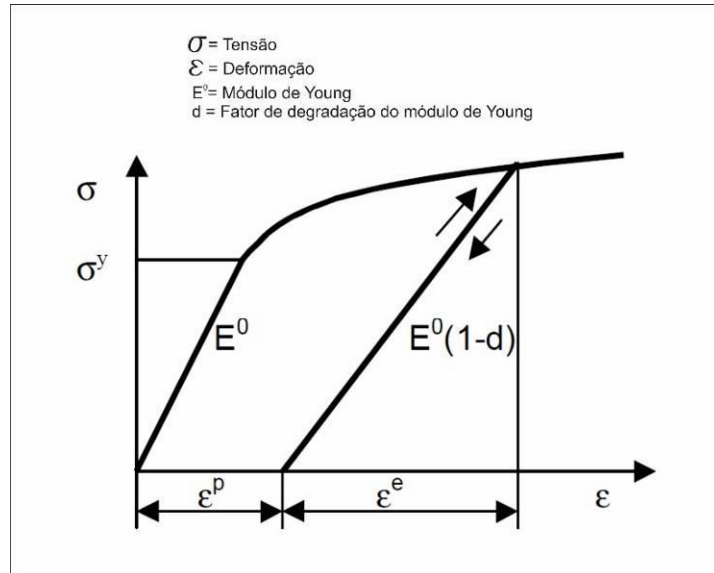
Fonte: Blaiszik et al. (2010) adaptado pelo Autor

No escopo trabalhado por Tan et al., 2019, os objetivos do dano mecânico imposto nas amostras foram de simular a resposta não-linear de um compósito na presença desse dano para prever as condições de uma eventual falha do sistema avaliado. Desta forma, alguns métodos são empregados para avaliação do comportamento do material frente ao dano. Um exemplo é a abordagem de Casari et al., 1999, que propõe um método para avaliação de danos de média escala (tipos a, c, d, e, g da Figura 12), na qual a resposta ao dano nas camadas de um compósito, em qualquer estado de carregamento, pode ser expressa em termos da redução do módulo de elasticidade (módulo de Young) e deformação plástica devido ao dano e/ou plasticidade da matriz. A Figura 13 expressa o gráfico tensão x deformação desse modelo, no qual há um fator “d”, responsável pela descrição do comportamento de degradação do módulo de Young. Anda na Figura 13, tem-se que:

- σ^y = Tensão limite da deformação elástica do material
- ϵ^e = Deformação na região elástica
- ϵ^p = Deformação na região plástica

As mudanças das propriedades citadas são expressas em termos de parâmetros de dano que são ligadas às forças termodinâmicas associadas do material, as quais consideram o histórico do carregamento aplicado.

Figura 13 - Modelo teórico de resposta tensão *versus* deformação (parâmetro “d” de avaliação da degradação do módulo de elasticidade)



Fonte: Casari et al. (1999) adaptado pelo Autor

Na abordagem de Blaiszik et al., 2010, a quantificação da eficiência de reparo é dada algebricamente por:

$$\eta = \frac{f_{reparado} - f_{danificado}}{f_{virgem} - f_{danificado}} \quad (3)$$

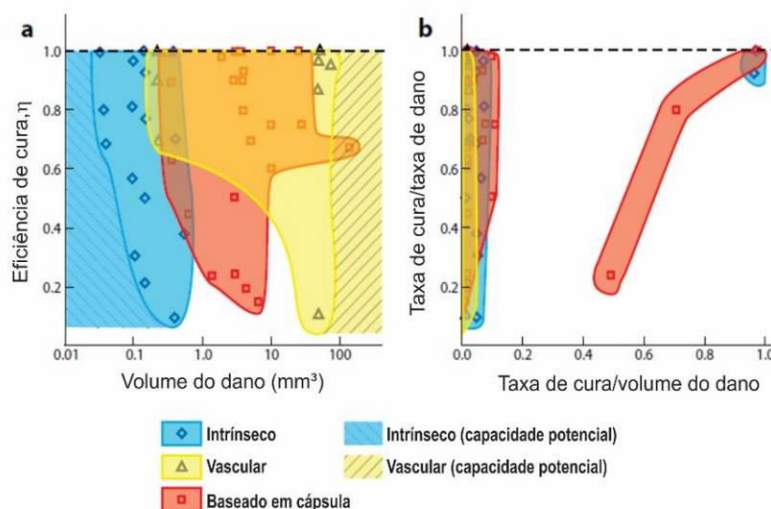
onde f é o termo que exprime a propriedade de interesse a ser analisada. Observando-se a equação 3, percebe-se que a eficiência de reparo, nesse caso, é dada como um percentual em relação à taxa que a propriedade analisada apresentava antes do processo de regeneração. Em outras palavras, é uma relação entre a taxa de reparo pela taxa de dano. A taxa de dano é dependente de fatores tais como frequência do carregamento, taxa de deformação do material, amplitude da tensão, entre outros. A taxa de reparo, por outro lado, varia para cada tipo de dano, sendo função, entre outros fatores, da cinética da reação, concentração do componente e da temperatura. Obviamente, ao analisar-se equação 3, para que $\eta = 1$ (ocorrência de um reparo com eficiência de 100%), basta que:

$$f_{reparado} = f_{virgem}$$

Analogamente, pode-se obter eficiência superior a 100%, bastando que:

$$f_{reparado} > f_{virgem}$$

Em uma primeira análise, verifica-se que a proximidade dos planos do material danificado é um fator crucial do sucesso do processo de autorregeneração. Quanto maior a distância entre esses planos, menor a probabilidade de obtenção de uma autorregeneração eficiente. Para a abordagem de cápsulas, por exemplo, a distância entre planos é limitada ao volume das cápsulas, sendo um impeditivo do processo para distâncias maiores. A Figura 14 apresenta mapas de desempenho obtidos por meio de dados discretos, provenientes de estudos anteriores, de materiais autorregenerativos organizados pelo seu tipo de processo de cura (Blaiszik et al., 2010). A Figura 14a expressa que cada abordagem de autorregeneração se relaciona com diferentes regimes de dano. Sistemas intrínsecos são restritos a pequenos danos, promovendo a autorregeneração em escala molecular. Sistemas vasculares curam danos de volume muito maior, aumentando a faixa de alcance em um processo combinado. Enquanto isso, sistemas encapsulados são capazes de curar danos de volume intermediário. A Figura 14b mostra um baixo índice de taxa de cura por volume de dano, independentemente da abordagem adotada, excetuando-se poucos materiais encapsulados e intrínsecos, traduzindo que a taxa de reparo está diretamente ligada à taxa de dano, sendo esta uma espécie de limitador daquela (Blaiszik et al., 2010).

Figura 14 - Tipos de danos *versus* eficiência de cura em compósitos poliméricos

Fonte: Blaiszik et al. (2010) adaptado pelo Autor

A Tabela 1 resume exemplos de materiais baseados em cápsulas e suas respectivas eficiências de reparo.

Tabela 1 - Eficiência máxima de reparo em materiais encapsulados (continua)

Material	Método químico	Tipo de medida da cura	Eficiência máxima de cura (%) ⁸
Epóxi/fase de esferas epóxi/FRC	Esferas de epóxi fundidas	Pico de carga da fratura	100
Epóxi/fibra de vidro laminada FRC	Epóxi-catalisador CuBr ₂ (2-MeIm) ₄ latente	Resistência à fratura	68–79
Epóxi/fibra de vidro laminada FRC	DCPD-catalisador de Grubbs	Resistência à fratura	60
Epóxi	Epóxi-catalisador CuBr ₂ (2-MeIm) ₄ latente	Resistência à fratura	111
Epóxi	Epóxi-mercaptano	Resistência à fratura	104
Epóxi	Solvente de resina epóxi	Resistência à fratura	82–100
Epóxi	DCPD-catalisador de Grubbs	Resistência à fratura	75–93
Epóxi/fios SMA ⁹ incorporados	DCPD-catalisador de Grubbs	Resistência à fratura	77
Epóxi vinil éster	DCPD-catalisador de Grubbs	Resistência à fratura	~30
Epóxi vinil éster	PDMS- catalisador tin	Resistência à fratura	24

⁸ Valores maiores do que 100% foram obtidos em alguns casos em que a quantidade curada foi maior do que a do material virgem

⁹ Memória de forma.

Tabela 1: Eficiência máxima de reparo em materiais encapsulados (continuação)

Material	Método químico	Tipo de medida da cura	Eficiência máxima de cura (%)¹⁰
Epóxi	DCPD-catalisador WCl ₆	Resistência à fratura	20
Epóxi/carbono FRC ¹¹	DCPD-catalisador de Grubbs	Resistência à fratura	80
PDMS	PDMS- catalisador Pt	Resistência ao rasgo	115

Fonte: BLAISZIK et al. (2010) adaptado pelo Autor

A Tabela 1 permite observar que resinas epóxi apresentam, geralmente, alta eficiência de cura em diversas abordagens de método químico empregado, levando-se em consideração a resistência à fratura como parâmetro principal para avaliação de tal eficiência. Entre os desafios atualmente existentes para os sistemas autorregenerativos com cápsulas está a determinação da abordagem de retenção do agente de cura, dentre aqueles apresentados na Figura 4, face ao processo de polimerização. As características do agente de cura tais como solubilidade, reatividade, viscosidade, volatilidade e pH são determinantes para definição da melhor abordagem a se realizar. A integração das cápsulas na matriz polimérica também é um desafio, pois variáveis como forças de cisalhamento durante a dispersão, temperatura, reatividade entre matriz e cápsulas, bem como tamanho dessas podem variar significativamente, impactando na qualidade da dispersão e, conseqüentemente, no desempenho do compósito (Blaiszik et al., 2010). Desafio considerável se apresenta quando da dispersão de microcápsulas em resina epóxi, pois ocorre a tendência de redução de sua resistência mecânica, conforme exposto na Tabela 2 em que se evidencia uma relação inversa entre concentração de cápsulas em volume e o módulo de Young da resina ensaiada. Deste modo, é importante que o compósito Autorregenerativo alie sua capacidade de regeneração com propriedades mecânicas satisfatórias, sendo que a adição de cargas tal como o NTC pode se revelar um caminho viável para fazer frente à perda anteriormente citada (Brown et al., 2004).

¹⁰ Valores maiores do que 100% foram obtidos em alguns casos em que a quantidade curada foi maior do que a do material virgem.

¹¹ Reforçado com fibra de carbono.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de resina epóxi pura e com adição de microcápsulas

Concentração de microcápsulas (vol %)	Diâmetro (μm)	Módulo de Young (GPa)
0	-	3,4 \pm 0,1
6	50 \pm 20	3,2 \pm 0,1
6	180 \pm 40	3,2 \pm 0,1
11	180 \pm 40	3,1 \pm 0,2
17	180 \pm 40	2,8 \pm 0,1
22	180 \pm 40	2,7 \pm 0,1
28	180 \pm 40	2,6 \pm 0,1
33	180 \pm 40	2,4 \pm 0,1

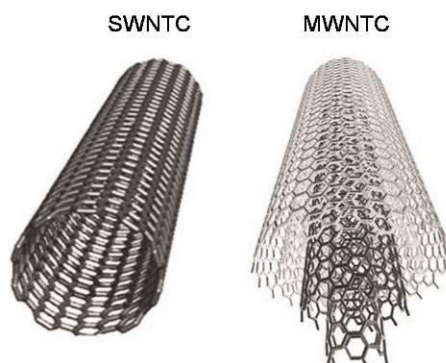
Fonte: Brown et al. (2004) adaptado pelo Autor

3.7 COMPÓSITOS COM NANOTUBO DE CARBONO

3.7.1 Definições e propriedades de NTCs

Os NTCs são alótropos de carbono com uma nanoestrutura em forma cilíndrica, uma espécie de “enrolamento” de grafeno, conforme Figura 15. São nanomateriais que possuem excelente resistência mecânica, condutividade elétrica e, ainda, elevada razão de aspecto, (Bailey et al., 2015). Existem, basicamente, dois tipos de NTCs: NTC de parede simples (SWNTC, no Inglês) e NTC de paredes múltiplas (MWNTC, no Inglês), sendo este último constituído de cilindros coaxiais e tendo espaço entre camadas de aproximadamente 0,34nm (Choudhary, Gupta, 2011). A Figura 15 expõe esses dois tipos de NTCs, enquanto a Figura 16 apresenta uma imagem de microscopia dos mesmos.

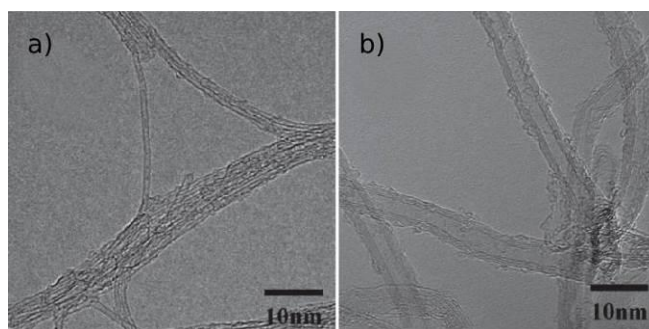
Figura 15 - Representação esquemática de principais tipos de NTC



Fonte: CHOUDHARY; Gupta, 2011 adaptado pelo Autor

Figura 16 - Microscopia eletrônica de transmissão de NTCs

a) NTC de parede simples; b) NTC de paredes múltiplas



Fonte: Jeon et al. (2011) adaptado pelo Autor

As ligações de carbono constituintes dos NTCs são do tipo sp^2 , com cada átomo ligando-se a três vizinhos, sendo que esse tipo de ligação proporciona estruturas mais fortes do que aquelas com ligação sp^3 , encontradas nos diamantes. As propriedades dos NTCs estão diretamente ligadas aos seguintes fatores:

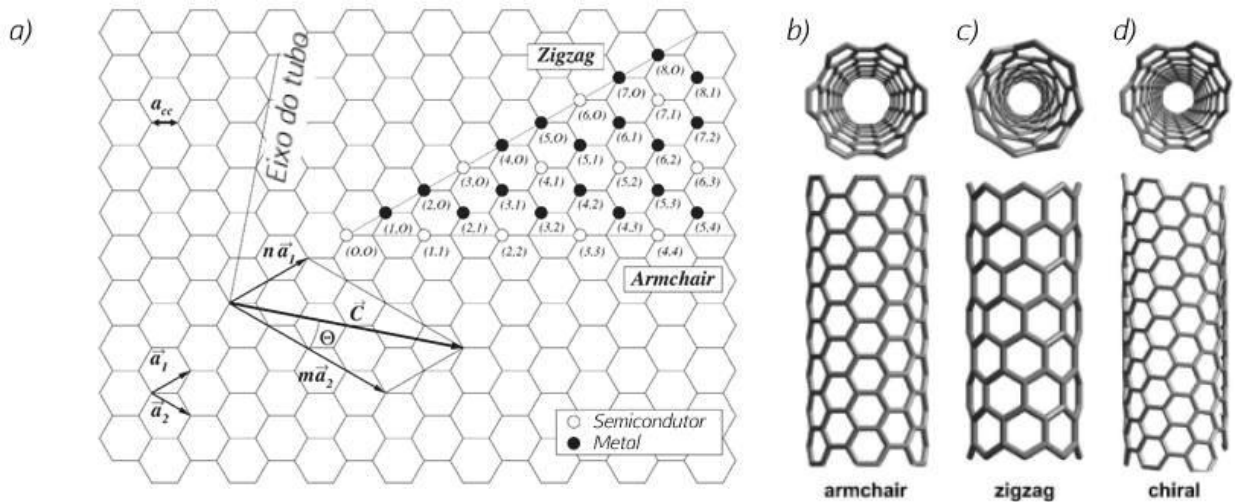
- Arranjo atômico - como os grafenos que o constituem estão “enrolados”;
- Diâmetro e comprimento do tubo;
- Morfologia.

Conforme mencionado anteriormente, os NTCs são formados pelo enrolamento de folhas de grafeno em um cilindro que se estende ao longo das mesmas. A cada átomo constituinte do grafeno pode-se associar uma coordenada, permitindo uma análise vetorial da

formação do NTC, sendo que a posição dos hexágonos da malha de grafeno em relação ao eixo do tubo é definida como quiralidade, a qual determina se o NTC apresenta um comportamento metálico ou um semicondutor. A Figura 17 exprime esse processo, revelando os três principais tipos de quiralidade dos NTCs.

Figura 17 - Estruturação dos NTCs quanto a sua quiralidade

a) Posicionamento em relação ao eixo; b) NTC do tipo *armchair*; c) NTC do tipo *zigzag*; d) NTC do tipo *chiral*



Fonte: Jeon et al. (2011) adaptado pelo Autor

Os índices (m, n) apresentados na Figura 17 determinam o diâmetro e quiralidade do NTC, sendo que:

- Quando $n = m$ o nanotubo é chamado de tipo *armchair* (0°);
- Quando $n = 0$ é chamado de tipo *zigzag* (30°);
- Quando $n \neq m$ é chamado de tipo *chiral* (ângulo entre 0° e 30°);

A quiralidade afeta as propriedades óticas, mecânicas e eletrônicas do NTC. Para diâmetros típicos, os NTCs do tipo *armchair* e um terço do tipo *zigzag* são metálicos, todos os demais são semicondutores (Jeon et al., 2011).

Intuitivamente, a adição de nanopartículas rígidas, tais como os nanotubos, poderia dificultar o processo de autorregeneração, por promoverem aumento da anisotropia na região. Entretanto, essas partículas podem ser modificadas para produzir compostos como amina, ácido carboxílico ou tiol em sua superfície, favorecendo o restabelecimento de ligações com a matriz polimérica em processos interfaciais. Consequentemente, a química das interfaces é bastante importante para a obtenção de uma autorregeneração satisfatória (Yang et al., 2015).

O presente trabalho tem abordagem semelhante à pesquisa desenvolvida por Bailey et al., 2015. Nesse estudo mencionado realizou-se a fabricação e avaliação de revestimentos epóxi parcialmente curados que, após sofrerem um dano imposto, restauraram suas propriedades mecânicas e elétricas via aplicação de microcápsulas contendo nanotubos de carbono. Experimentos do estudo citado revelaram a reconstituição de fissuras no revestimento danificado, bem como a restauração da condutividade elétrica em 64% (± 23) e resistência mecânica em 81% (± 39), mediante a inserção das microcápsulas com nanotubos no revestimento avaliado. Deste modo, torna-se interessante a abordagem de NTC em conjunto com um agente de cura, pois, além de conferir ganhos mecânicos e elétricos provenientes do NTC ao material, proporcionam uma autorregeneração de eventuais danos que possam ocorrer no mesmo (Bailey et al., 2015). Tal possibilidade é crucial para a definição da abordagem a ser adotada no presente trabalho.

A dispersão de nanotubos de carbono em uma matriz de resina epóxi confere, a princípio, uma melhora das propriedades mecânicas (incluindo resistência à tração) desta. Apesar desse aparente reforço, o uso de NTC na preparação de compósitos com polímeros deve ser cuidadosamente realizado, otimizando processos de dispersão para que, então, as características destes possam ser adequadamente transferidas ao compósito. Caso a interface entre NTC e a matriz epoxídica não seja adequada, esta passa a apresentar características indesejáveis de fragilidade, incorrendo até mesmo em deslizamentos na interface.

A revisão bibliográfica realizada não identificou trabalhos com a presente abordagem de adição do NTC disperso na matriz polimérica em conjunto com microcápsulas contendo agente de cura. Deste modo, a abordagem possui relevante apelo que justifica sua escolha no presente trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Materiais para síntese das cápsulas

Os materiais utilizados nos processos de síntese, filtragem, infiltração e filtragem pós infiltração das cápsulas são apresentados nas Tabelas 2, 3, 4 e 5 respectivamente:

Tabela 3 - Materiais para síntese de cápsulas

Item	Fornecedor
Ácido clorídrico (HCl)	Vetec Química Fina Ltda.
Álcool octílico (C ₈ H ₁₈ O)	Vetec Química Fina Ltda.
Cloreto de amônio (NH ₄ Cl)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA.
Folmadeído (CH ₂ O)	Sigma-Aldrich
Lauril sulfato de sódio (C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S)	Dinâmica Química Contemporânea LTDA.
Resorcinol (C ₆ H ₆ O ₂)	Vetec Química Fina Ltda.
Ureia (CH ₄ N ₂ O)	Vetec Química Fina Ltda.

Fonte: O Autor

Tabela 4 - Materiais para filtragem

Item	Nome comercial	Fornecedor	Modelo
Filtro	Unifil	Forlab express	C42 faixa azul

Fonte: O Autor

Tabela 5 - Material para infiltração nas cápsulas (agente de cura)

Item	Fornecedor
Belsil ADM 653®	Wacker Chemie

Fonte: O Autor

Tabela 6 - Materiais para filtração pós infiltração

Item	Fornecedor
Metanol (CH ₃ OH)	J.T. Baker
Clorofórmio (CHCl ₃)	Riedel-de-Haën

Fonte: O Autor

4.1.2 Materiais para a fabricação dos compósitos

Os materiais a serem aplicados na fabricação dos compósitos são descritos na Tabela 7.

Tabela 7 - Materiais para síntese de compósitos e suas propriedades

Item	Nome comercial	Fornecedor	Propriedades
Nanotubos de carbono	Nanocyl NC 7000®	Carbon Nanocyl S. A.	Pureza (%): > 90(%) Área superficial (m ² g ⁻¹): entre 250 e 300 Densidade (gcm ⁻³): 2,15 Condutividade elétrica (Scm ⁻¹): (1,3±0,1)x10 ¹
Resina epóxi ¹²	Avipol®	Avipol	Proporção de mistura (Resina: Endurecedor 100:50 partes em peso) Temperatura de manipulação (°C): 18 – 30 Tempo de utilização da mistura 100g (gel time) a 25°C: 20 a 30 min Tempo de endurecimento da mistura (100g em película , 20°C): 3 a 4 horas. Cura total a 20°C: 24 a 48 horas.

Fonte: O Autor

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Método para síntese das cápsulas

Para a síntese das microcápsulas que serviram de portadoras do agente de cura e que foram utilizadas nos compósitos produzidos no estudo atual, utilizou-se a metodologia

¹² Condições com endurecedor 3154 e a 25°C

descrita por Weihermann et al., 2019. A síntese foi realizada no Laboratório de Química da UDESC, em Joinville/SC. Em um reator com controle de temperatura (Figura 18), adicionou-se 200ml de água deionizada e 0,40g de Lauril Sulfato de Sódio, mantidos sob agitação realizada (800rpm) com hélice naval por 10 minutos. Posteriormente, adicionou-se sequencialmente 5,00g de ureia, 0,50g de cloreto de amônio, 0,50g de resorcinol (reticulador), mantendo-se sob agitação por 10 minutos a 800 rpm. Em seguida, mediu-se o pH, o qual foi ajustado para pH 4, através da adição de HCl 0,10 mol/l (40 a 60 gotas). O HCl foi adicionado lentamente (gota a gota) sob agitação e medindo-se até atingir o pH desejado. Após o ajuste do pH, adicionou-se 12,70 g de formaldeído e ligou-se o banho termostático com circulação de água a 60°C. Caso haja formação de bolhas, pode ser adicionada 1 gota de álcool n-octílico para reduzir a formação de espuma. A síntese foi conduzida por 4 horas sob agitação mecânica a 800rpm.

Figura 18 - Reator com temperatura controlada para síntese de microcápsulas



Fonte: O Autor

As microcápsulas sintetizadas são ocas, pois o grupo amina do agente de cicatrização (PDMS-a) reage com o formaldeído durante a síntese impedindo a utilização de um sistema do tipo água-óleo. Como as microcápsulas têm uma parede porosa, a encapsulação do agente de autorregeneração pode ser realizada por meio de infiltração, como foi proposto originalmente por Jin et al., 2012 e posteriormente adaptado para o PDMS-a por Weihermann et al., 2019. Assim, as microcápsulas ocas e o PDMS-a foram misturados por meio de um

agitador magnético (IKA C-MAG HS7) por 5 h sob vácuo (10^{-3} Pa), e posteriormente, lavadas com uma mistura de clorofórmio/metanol (2:1) para retirada do material não encapsulado.

4.2.2 Método para desenvolvimento de compósitos

Para a preparação dos compósitos, inicialmente acrescentou-se em um béquer quantidade suficiente para preenchimento dos moldes (10g da resina), foram adicionadas 0,5% m de NTC (0,075g) submetidos à dispersão em ponteira de ultrassom por 3 (três) minutos. Após a devida dispersão do NTC na matriz polimérica, adicionou-se 2,5% m (0,375g) de microcápsulas, sendo misturadas sob agitação mecânica. A escolha dessa fração mássica de microcápsulas baseia-se no trabalho reportado por Weihermann et al., 2019 em que, para esse percentual, houve uma alta eficiência de cura. Na sequência, foi adicionado o endurecedor em uma proporção resina/endurecedor de 100/50, respectivamente. A mistura foi vertida em um molde aberto e a cura foi realizada à temperatura ambiente. As condições de processos foram ajustadas, com base em estudos experimentais conduzidos em laboratório.

Foram fabricadas amostras de resina pura e compósitos de acordo as especificações apresentadas na Tabela 1. A Figura 19 ilustra cada tipo de amostra.

Tabela 1: Especificações de resina e compósitos produzidos no estudo

Amostra	Abreviação	Fração mássica de epóxi (%m)	Fração mássica de NTC (%m)	Fração mássica de PUF-PDMS-a (%m)
Resina Epóxi		100	-	-
Epóxi + 0,5% m de NTC	EP/NTC	99,5	0,5	-
Epóxi + 2,5% m de microcápsulas PUF-PDMS-a;	EP/ PUF-PDMS-a	97,5	-	2,5
Epóxi + 2,5% m de microcápsulas PUF-PDMS-a + 0,5% m de NTC	EP/PUF-PDMS-a/NTC	97	0,5	2,5

Fonte: O Autor

Figura 19 – Amostras produzidas: a) Resina epóxi pura; b) EP/NTC; c) EP/ PUF-PDMS-a; d) EP/PUF-PDMS-a/NTC



Fonte: O Autor

4.2.3 Imposição de dano e autorregeneração do compósito

O compósito de EP/PUF-PDMS-a/NTC foi submetido ao dano de punção não transpassante, por meio de aplicação de pressão de 5 KN em equipamento de impacto de baixa velocidade, similar ao apresentado na Figura 20, no Laboratório de Ensaio Mecânicos da Engenharia de Materiais, no campus da UFSC, em Blumenau/SC. O dano imposto representa um dano de pequeno alcance (tipos b, f, j, l da Figura 12). Foi realizado registro semanal (de 7 em 7 dias) da recuperação do dano, avaliando-se a área danificada por meio de microscopia e pelo uso de software próprio para quantificação da área danificada. A avaliação da eficiência de autorregeneração foi realizada por meio da razão entre a área regenerada¹³ e a área de dano inicial. Deste modo, para a quantificação da eficiência de reparo, aplicou-se, no presente estudo, a seguinte equação:

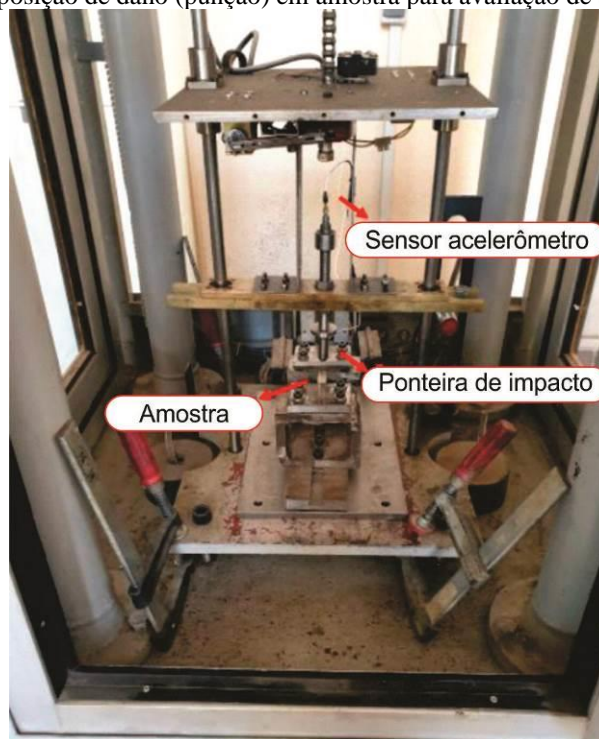
$$\eta = \frac{A_{\text{dano 1}} - A_{\text{quantificada}}}{A_{\text{dano 1}}} = \frac{A_{\text{regenerada}}}{A_{\text{dano 1}}} \quad (4)$$

¹³ Subtração entre a área de dano inicialmente imposto e a área quantificada em cada semana do acompanhamento

Sendo: $A_{\text{dano } 1}$ = Área do dano inicial, na semana 0 (Figura 31a)

$A_{\text{quantificada}}$ = Área quantificada periodicamente.

Figura 20 – Imposição de dano (punção) em amostra para avaliação de autorregeneração



Fonte: O Autor

4.3 CARACTERIZAÇÕES

Para obtenção de parâmetros necessários à avaliação das características e propriedades dos compósitos, foram realizadas as seguintes análises das amostras produzidas:

4.3.1 Microscopia ótica

A microscopia ótica foi realizada para averiguação das condições do resultado de síntese das microcápsulas de PUF e foi utilizada também para caracterização dos compósitos fabricados, para avaliação prévia da dispersão das microcápsulas. Essa caracterização foi realizada no Laboratório de Materiais da Universidade Estadual de Santa Catarina (UDESC), em Joinville/SC, e também no Laboratório de Caracterização Microestrutural da Universidade Federal de Santa Catarina, em Blumenau/SC.

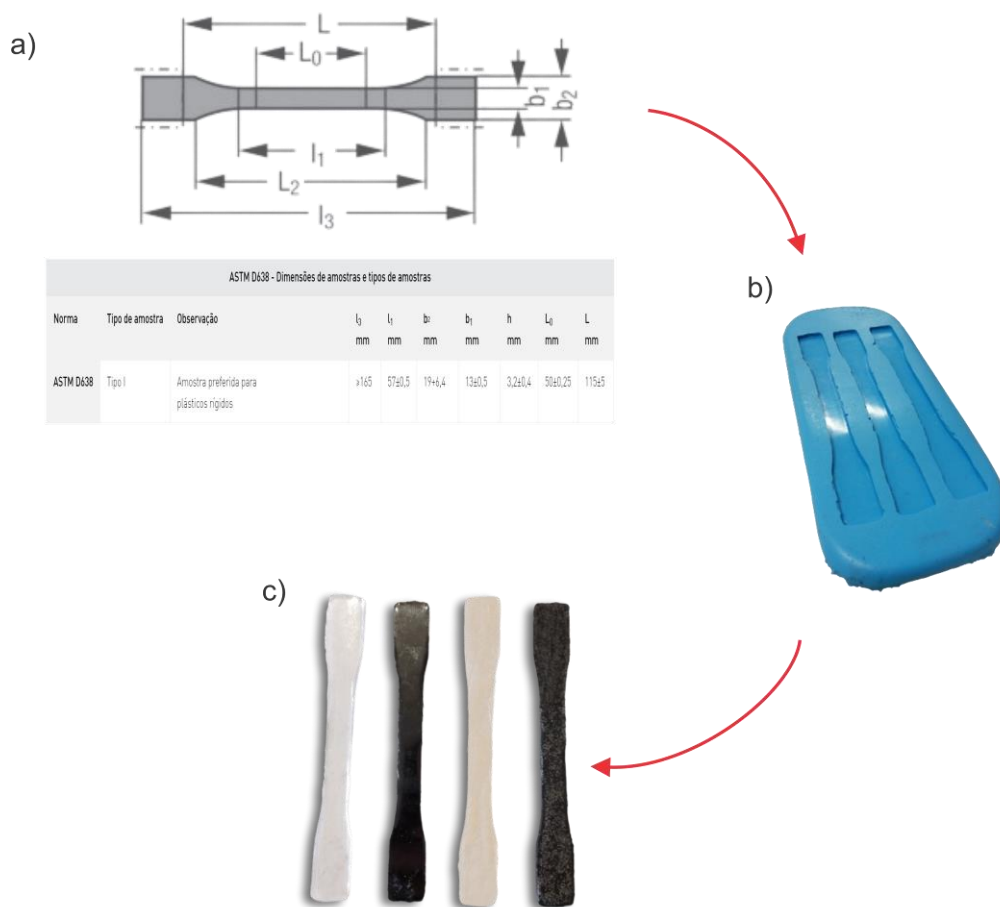
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para verificação das condições de dispersão obtidas, bem como de comportamento dos compósitos na interação das cápsulas com a matriz epoxídica. Essa caracterização foi efetuada em um microscópio Jeol modelo JSM6390LV, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em Florianópolis. Para realização da análise, as amostras de compósito foram fraturadas em temperatura de -20 °C e recobertas com ouro antes da análise.

4.3.3 Ensaios de resistência mecânica

Foram realizados ensaios mecânicos de tração, utilizando-se o equipamento Instron 23-100 (máquina universal de ensaios) do Laboratório de Ensaios Mecânicos da UFSC, em Blumenau/SC. Os ensaios de tração foram realizados com corpos de prova de dimensões determinadas pela norma ASTM D638, com amostra do tipo I, utilizando-se uma velocidade de ensaio de 5mm/min, com célula de carga de 5KN. A produção de corpos com a padronização citada anteriormente deu-se por meio de moldes de silicone, sendo esquematizada na Figura 21.

Figura 21 – Esquema de padronização de amostras produzidas: a) Dimensões regidas em norma; b) Produção de moldes de silicone; c) Produção de corpos de prova



Fonte: O Autor

4.3.4 Condutividade elétrica

A caracterização de condutividade elétrica foi realizada no Laboratório de Polímeros e Compósitos (POLICOM) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, em Florianópolis/SC. A exemplo dos ensaios de resistência mecânica, essa caracterização foi realizada nos quatro tipos de amostras descritas anteriormente. Os métodos aplicados para essa caracterização serão descritos a seguir.

4.3.4.1 Método padrão duas pontas

É um método geralmente aplicado para amostras que possuem maior resistividade, tendo sido aplicado para ensaio de amostras de resina pura. O eletrômetro utilizado foi o modelo Keithley 6517A conectado a dispositivo de ensaio Keithley 8009, Figura 22.

Figura 22 - Fotografia do dispositivo para medição da resistividade elétrica



Fonte: Merlini, 2014

A resistividade elétrica (ρ) ($\Omega \cdot \text{cm}$) foi calculada de acordo com Equação 5:

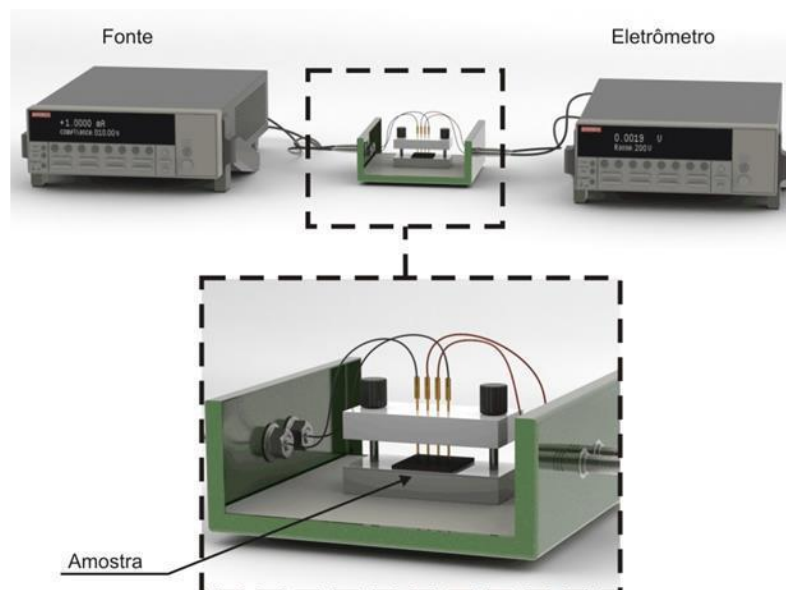
$$\rho = \frac{(d+g)^2 \pi}{4w} \cdot \frac{V}{I} \quad (5)$$

onde, w é a espessura da amostra (cm), V é a diferença de potencial elétrico (V), I é a corrente elétrica (A), d é o diâmetro do suporte da amostra (cm) e g é a distância entre o suporte da amostra e o anel de segurança (cm).

4.3.4.2 Método padrão quatro pontas

É um método geralmente aplicado para amostras que possuem menor resistividade elétrica, tendo sido aplicado para ensaio de amostras dos compósitos obtidos por meio da adição de cargas à matriz epóxi. Nesse método a corrente é aplicada entre os terminais externos utilizando-se uma fonte de tensão DC Keithley, modelo 6220, e a diferença de potencial é medida entre os terminais internos com um eletrômetro Keithley modelo 6517A. A Figura 23 apresenta o aparato instrumental utilizado.

Figura 23 - Aparato experimental utilizado na análise de condutividade elétrica pelo método padrão de quatro pontas



Fonte: Ramôa, 2015

4.3.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Por meio da espectroscopia de FTIR busca-se ainda avaliar os grupos funcionais presentes, verificando-se as interações químicas com a incorporação das microcápsulas e NTC. A análise FTIR foi realizada no Laboratório de Ensaio Térmico e Espectroscopia da UFSC, em Blumenau/SC, sendo conduzida em faixa de número de onda de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} e à taxa de 16 varreduras, com equipamento dotado de cristal de diamante, em método de ATR¹⁴.

4.3.6 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) visa à determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) da resina epóxi e dos compósitos obtidos. Essa caracterização foi realizada em um equipamento TA Instruments DSC 2010, no Laboratório de Ensaio Térmico e Espectroscopia da UFSC, em Blumenau/SC, utilizando-se entre 10 mg a 16 mg de cada amostra em cadinho de alumina. A análise foi realizada em faixa de temperatura de 0 a 250°C , a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de Nitrogênio.

¹⁴ É uma abordagem que permite análise de amostras sólidas, líquidas ou semi-sólidas sem a necessidade de preparação prévia. Ela funciona através da reflexão total interna da luz infravermelha na interface entre o cristal de ATR e a amostra, permitindo obtenção de espectros de absorção infravermelha. (Zeesban et al, 2017).

4.3.7 Análise termogravimétrica (TGA)

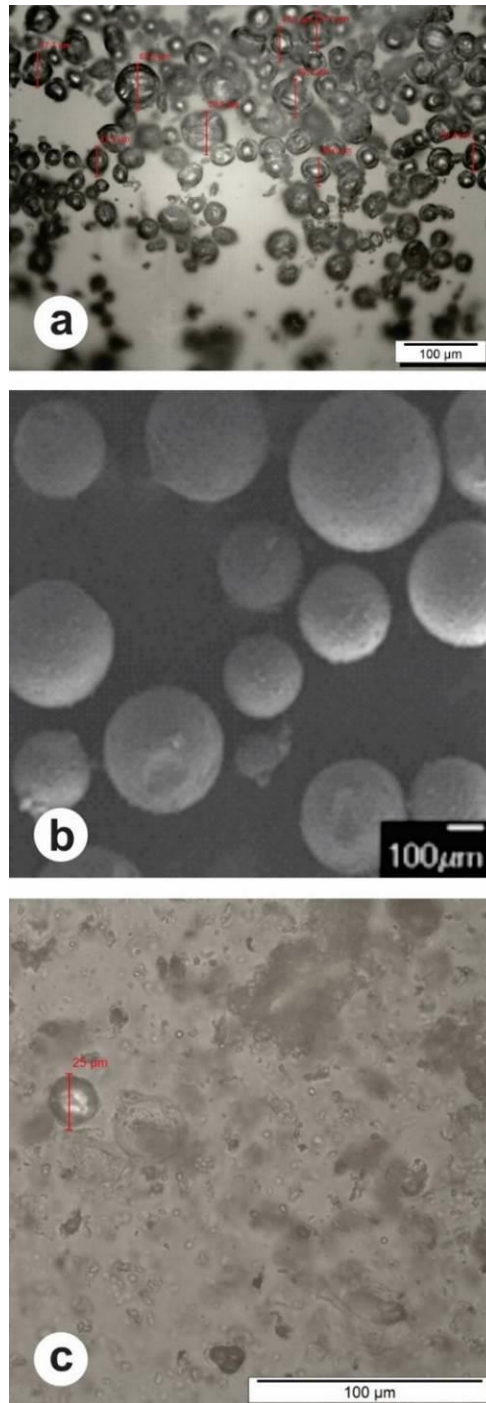
A análise termogravimétrica (TGA) foi efetuada em equipamento Perkin Elmer TGA 8000 localizado no Laboratório de Análises Térmicas da UFSC, em Blumenau/SC. As análises foram conduzidas de temperatura ambiente até 700°C em atmosfera de Nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 MICROCÁPSULAS

Para acompanhar a formação das microcápsulas, foi extraída uma amostra após 2 horas de síntese, após a filtragem e após infiltração de agente de cura PDMS-a, as quais foram observadas em microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), de acordo com as imagens apresentadas na Figura 24. De acordo com a Figura 24a, verifica-se que, após 2h, a síntese resultou na obtenção de cápsulas com formato esférico, porém com grande variabilidade de tamanho, tendo em vista a retirada antes do término da reação. Como a amostra foi retirada no decorrer do processo observou-se algumas cápsulas já formadas, bem como outras ainda em formação e uma variação relativamente grande no tamanho das mesmas. A Figura 24b, por sua vez, mostra as micrografias para as cápsulas que completaram o tempo necessário para a síntese (4 horas), percebendo-se uma uniformidade maior do tamanho dos diâmetros com a dimensão de 100 µm ou mais. A Figura 24c ilustra a micrografia das microcápsulas com o agente de cura (PDMS-a) infiltrado em seu interior. Um dos indicadores de que o processo de infiltração obteve sucesso é o aspecto de maior transparência que as microcápsulas apresentam.

Figura 24- Microscopia ótica de amostra de microcápsulas: a) Microscopia ótica após 2h de síntese; b) Microscopia de varredura após 4h de síntese; c) Microscopia ótica após infiltração de agente de cura PDMS-a

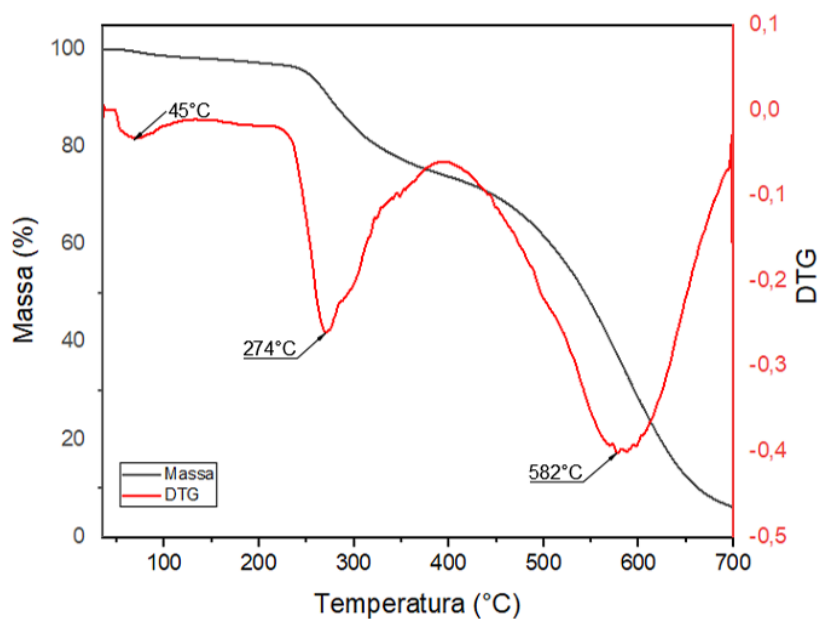


Fonte: O Autor

A Figura 25 apresenta os resultados referentes ao ensaio de TGA realizado nas microcápsulas PUF infiltradas com PDMS-a, com a curva de variação de massa (preta) e sua respectiva derivada (vermelha). Analisando-se as curvas, observa-se que as microcápsulas apresentam 3 estágios de perda de massa. A primeira em 45° C, referente à presença de água

ou solvente volátil; o segundo estágio com DTG em 274°C relacionado à degradação do PUF (paredes das cápsulas) e o terceiro estágio em 582° C, referente à degradação PDMS-a (agente de cura). Torna-se oportuno mencionar a semelhança da curva de perda de massa obtida com sua respectiva curva apresentada no trabalho reportado por Weihermann et al., 2019 (Figura 8).

Figura 25 - Curvas TGA (preta) e DTG (vermelha) das microcápsulas contendo agente de cura



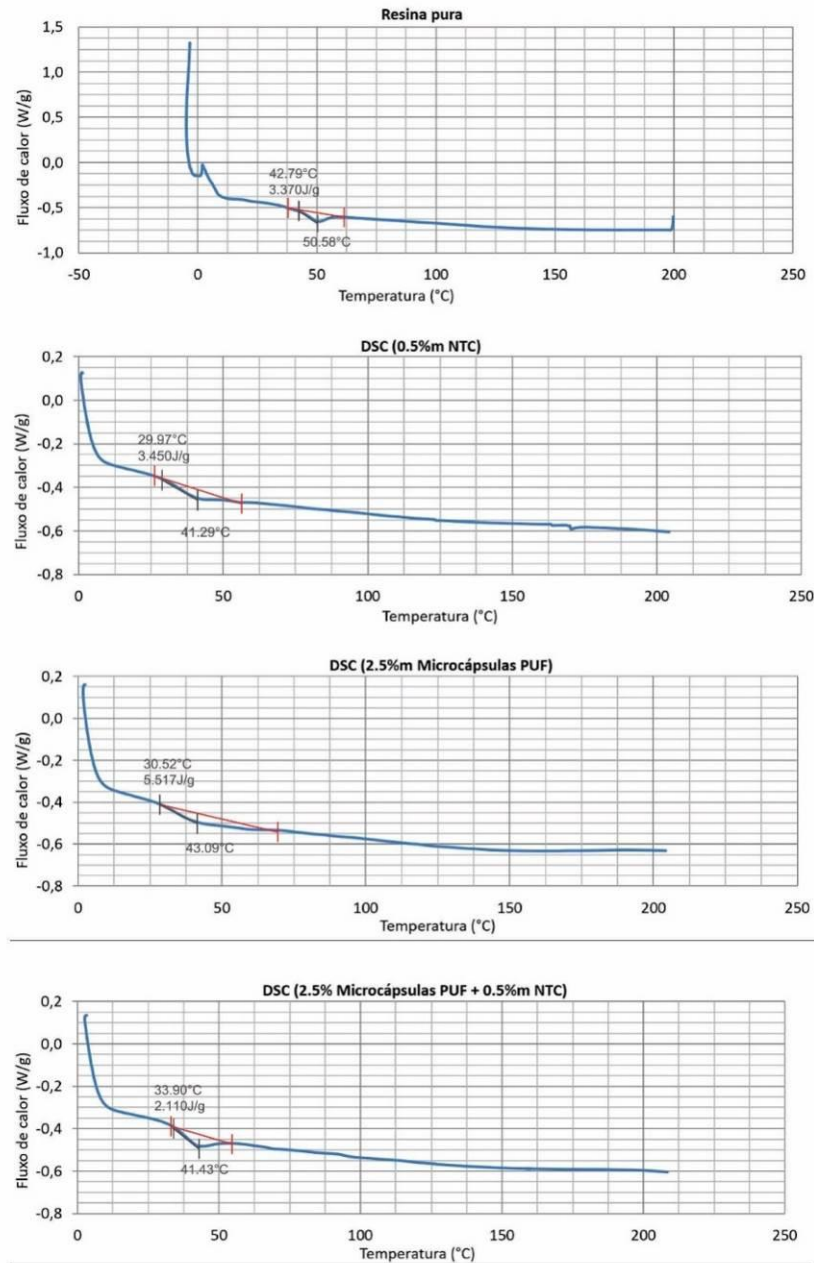
Fonte: O Autor

5.2 COMPÓSITOS

5.2.1 ANÁLISE DSC

A Figura 26 apresenta os gráficos de DSC obtidos para as amostras ensaiadas. As curvas apresentadas ilustram comportamento típico de um polímero amorfo, como o epóxi, evidenciando alteração de linha-base da curva que está relacionada à temperatura de transição vítrea (Tg). Os valores de Tg para cada caso são resumidos na Tabela 8. Constatou-se variação da Tg da resina pura para os compósitos. A Tg observada para a epóxi foi de 50,6 °C, sendo que, de modo geral, a adição de cargas na matriz implicou redução significativa na mesma, havendo pouca variação quando da adição de microcápsulas PUF ao compósito constituído de matriz epóxi e 0,5% m de NTC. A adição de cargas à matriz de epóxi tende a provocar variação na Tg em virtude de alteração de mobilidade da cadeia polimérica que envolve a carga adicionada (Loss et al., 2008). Os gráficos de DSC revelam, no presente estudo, que tanto a adição de NTC quanto a de microcápsulas PUF implicaram redução da Tg. Essa redução está diretamente ligada a uma maior mobilidade das cadeias poliméricas, a qual é proporcional ao grau de heterogeneidade na estrutura do compósito, sendo fator positivo do ponto de vista do restabelecimento de ligações químicas interrompidas por um eventual dano no compósito. Devido à limitada capacidade de movimento das cadeias e à falta de habilidade para reconstruir ligações, os polímeros comuns não possuem propriedades de autorreparação. Algumas classes de reações podem ser desenvolvidas para oferecer autorreparação através da quebra e reforma de ligações específicas. Para tanto, substâncias são integradas às redes poliméricas promovendo ligações covalentes reversíveis e não covalentes. A presença dessas ligações reversíveis introduz heterogeneidades ao longo da cadeia polimérica que, por possuírem grupos químicos pendentes, formam novas ligações e promovem a regeneração do compósito (Yang et al., 2015).

Figura 26- Gráficos de ensaio de DSC realizados nas amostras



Fonte: O Autor

Tabela 8 – Temperaturas de transição vítrea (T_g) das amostras obtidas via ensaio DSC

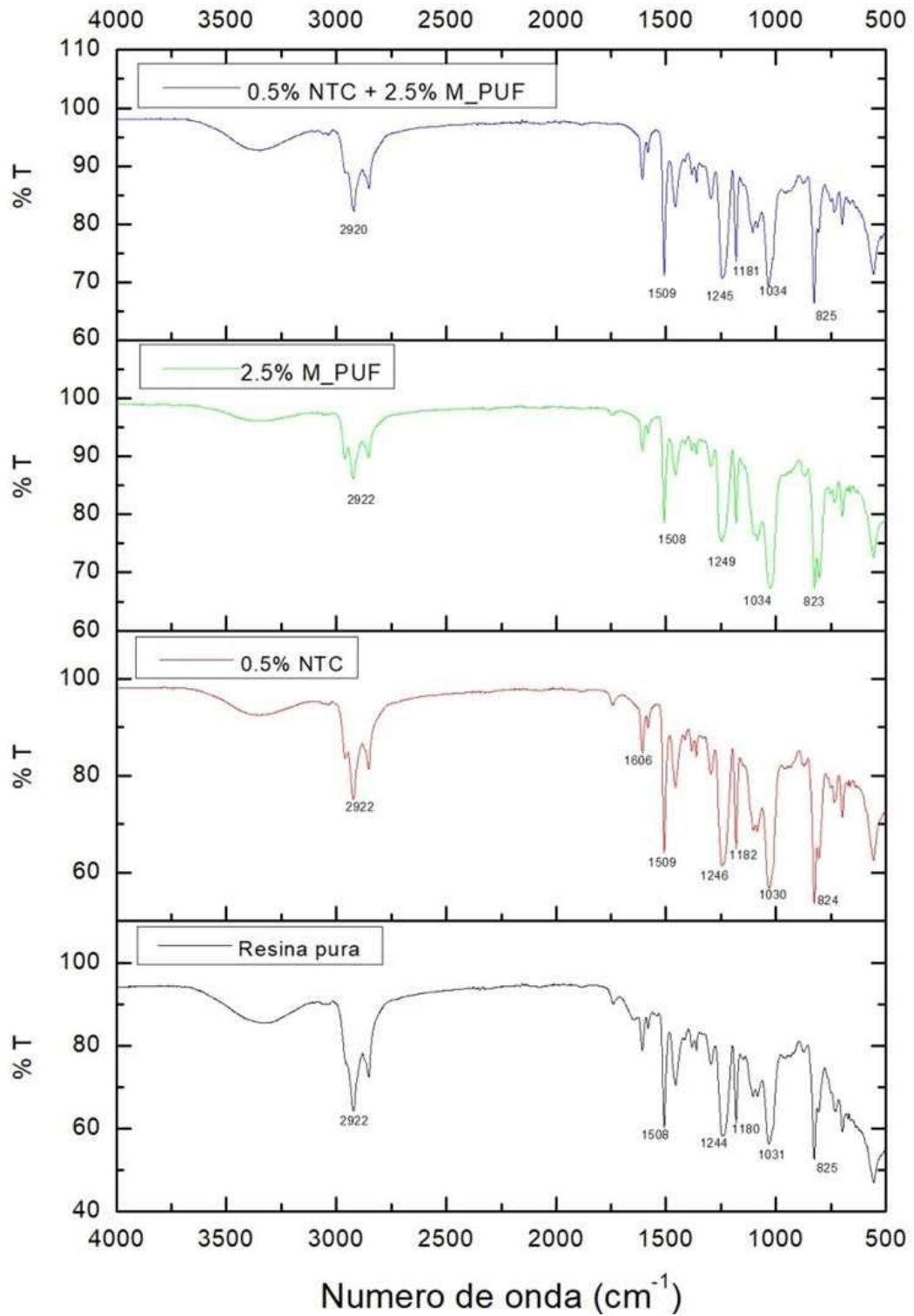
Amostra	T _g (°C)
Resina epóxi pura	50,6
EP/NTC	41,3
EP/ PUF-PDMS-a	43,1
EP/PUF-PDMS-a/NTC	41,4

Fonte: O Autor

5.2.2 ANÁLISE DE FTIR

A Figura 26 apresenta os gráficos de FTIR obtidos, com suas respectivas bandas de absorvância. Verifica-se, no espectro da resina epóxi pura, a existência de grupos O-H (banda larga e pouco proeminente entre 3250 e 3500cm⁻¹), justamente em função de sua existência no bisfenol, constituinte da cadeia epóxi. Evidencia-se ainda a ocorrência de grupos C-H nas bandas existentes entre 2500 e 3000 cm⁻¹. Essas bandas estão na região típica de estiramento de ligação C-H assimétrica em grupos alquilo (CH₃ ou CH₂). Por volta de 1606 cm⁻¹ identifica-se a existência de ligações C-C. Percebe-se característica de estiramento de ligações C=C em anéis aromáticos (pico proeminente em 1508 cm⁻¹). A amostra de epóxi ensaiada apresentou espectro típico de epóxi baseada em DGEBA, em que se observam bandas na faixa de “identidade”, abaixo de 1500 cm⁻¹ (Valença et al., 2021), com bandas em 1244 cm⁻¹ (ligações C-N). A região de 1180 cm⁻¹ está associada a estiramento de ligações C-N e C-O em aminas e alcoóis, respectivamente, já a banda em 1031 cm⁻¹ revela estiramento de ligações C-O em alcoóis, éteres ou ésteres. Ainda o pico em 825 está na faixa de estiramento de ligações C-H em alquenos ou alquilos. Com a adição das microcápsulas e NTC, não se observou deslocamento relevante nas bandas apresentadas nem surgimento de novos picos, não sendo possível constatar interação química entres os componentes. Houve, no entanto, variação na transmitância entre os picos existentes na amostra de resina pura e dos compósitos ensaiados, revelando diferença na quantidade de ligações de cada pico.

Figura 27 - Curvas de FTIR das amostras ensaiadas

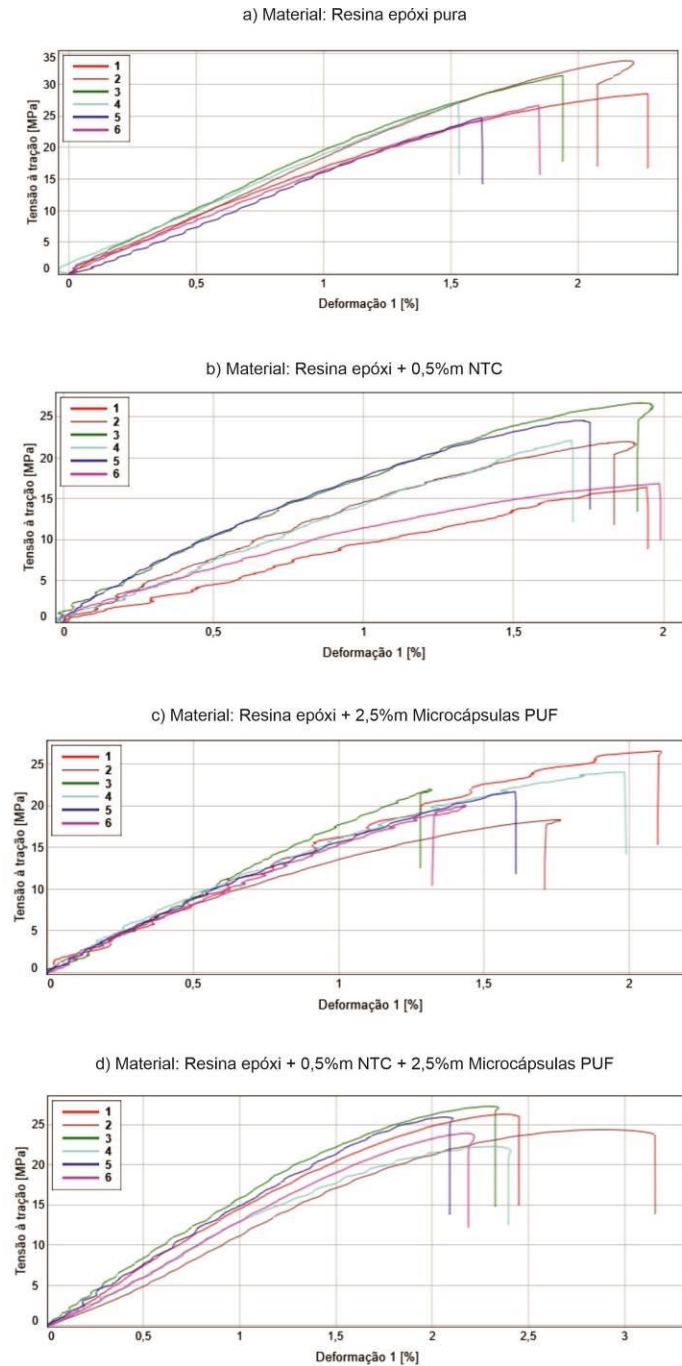


Fonte: O Autor

5.2.3 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA À TRAÇÃO

Ainda de modo semelhante às análises anteriormente apresentadas, o ensaio de resistência mecânica à tração foi efetuado nos quatro tipos de amostras preparadas, conforme se pode observar nos resultados de gráficos da Figura 28 e Tabela 9.

Figura 28- Gráficos Tensão x Deformação das amostras submetidas ao ensaio de resistência mecânica à tração



Fonte: O Autor

Tabela 9 – Dados de ensaio de resistência mecânica à tração

Amostra	Módulo de Young (MPa)	Deformação (%)	Tensão à tração (MPa)
Resina pura	505,72 ± 68,22	1,89 ± 0,3	28,65 ± 3,35
EP/NTC	408,68 ± 62,87	1,86 ± 0,12	21,37 ± 4,14
EP/ PUF-PDMS-a	435,76 ± 83,63	1,7 ± 0,32	22,08 ± 2,92
EP/PUF-PDMS-a/NTC	474,54 ± 55,35	2,36 ± 0,29	25,02 ± 1,83

Fonte: O Autor

O gráfico da Figura 28a revela comportamento típico de resistência à tração de resinas epóxi DGEBA. Observando-se o gráfico da Figura 28b, não se verificou incremento na capacidade de resistência à tração com a adição da carga de NTC, quando comparado à resina pura, o que revela que a qualidade da dispersão da mesma foi insuficiente, não possibilitando o aumento das propriedades mecânicas do compósito. Em trabalho desenvolvido por Zhang et al., 2022, é relatado impacto significativo que ocorre nas propriedades mecânicas em sistemas epóxi + NTC devido à geometria do NTC, que apresenta elevada razão de aspecto. O estudo citado aponta que resinas epóxi reforçadas com NTC com maior diâmetro promovem melhor adesão da carga na matriz, aprimorando a resistência do compósito, bem como sua ductilidade. Por outro lado, alterações da geometria do NTC que impliquem acréscimo em sua razão de aspecto fazem com que haja aumento na tendência de aglomeração da carga e consequente perda da capacidade de transferência de suas características ao compósito.

Verifica-se também, por meio da análise dos gráficos, a redução de resistência à tração quando da adição das microcápsulas PUF. A adição de cargas pode criar descontinuidades na matriz epóxi, levando a pontos de concentração de tensão e, eventualmente, à falha sob carga de tração. No caso das microcápsulas PUF, pode haver uma incompatibilidade que resulta na falta de interação química e consequente redução da resistência global do compósito. Estudo conduzido por Kosarli et al., 2019 analisou o impacto do tamanho das cápsulas na eficácia da cura, tendo sido constatada a diminuição da performance mecânica após a incorporação de microcápsulas de PUF no sistema de autocura. Concluiu-se que a eficiência de cura dos sistemas poliméricos pode alcançar até 68% com cápsulas maiores, enquanto cápsulas menores resultam em uma menor perda de desempenho mecânico. Deste modo, há relação direta entre tamanhos das cápsulas contendo material de

cura e a capacidade de regeneração, assim como há relação inversa entre dimensão das cápsulas e capacidade de resistência mecânica do compósito.

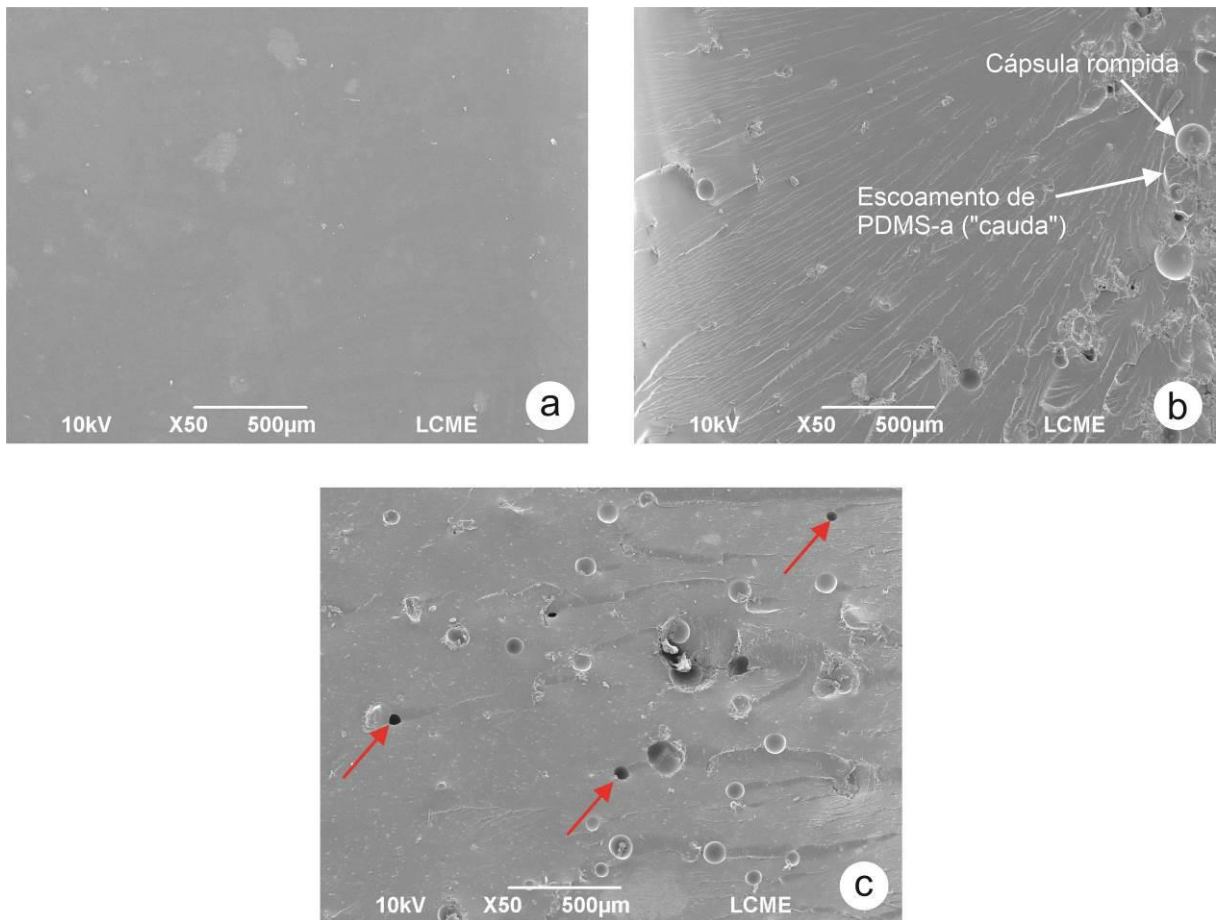
Quando comparados os gráficos do compósito EP/ PUF-PDMS-a (Figura 28c) e do compósito EP/ PUF-PDMS-a/NTC (Figura 28d), verifica-se um ganho de resistência média à tração de cerca de 13% quando da adição de NTC ao compósito constituído apenas de resina e microcápsulas PUF. Em alguns dos gráficos observa-se variação no comportamento do material, entre os corpos de prova ensaiados, quando de seu carregamento. Há uma série de fatores a serem considerados e que podem ter levado a esses resultados distintos. Todos os corpos de prova foram moldados de maneira manual, em temperatura ambiente e curados sob vácuo, no dessecador. Entretanto, pode haver ocorrência de anisotropias, descontinuidades, porosidades na estrutura do material em virtude de condições ambientais (temperatura, umidade) e de pequenas alterações nas condições de moldagem que acarretam diferenças sensíveis nas características mecânicas dos corpos de prova (Bailey et al., 2015).

5.2.4 MICROSCOPIA

A Figura 26 apresenta as micrografias das superfícies de fratura das amostras de epóxi/NTC, EP/PUF-PDMS-a e EP/PUF-PDMS-a/NTC. Pode-se observar na superfície da amostra de epóxi contendo NTC que esta apresenta uma superfície de fratura frágil, sendo difícil visualizar a dispersão do NTC. Para a amostra de EP/PUF-PDMS-a observa-se as cápsulas rompidas e o lançamento do agente de cura na matriz, formando uma “cauda”. Para o compósito EP/PUF-PDMS-a/NTC observam-se cápsulas dispersas rompidas, assim como porosidades devidas à infiltração de ar na produção do compósito.

Os microporos revelados na Figura 29 b e c (setas vermelhas) criam tensões estruturais indevidas, reduzindo as propriedades mecânicas do material, de acordo com os comportamentos apresentados nos resultados do ensaio mecânico.

Figura 29– Micrografias de compósitos: a) Epóxi/NTC; b) Compósito de EP/PUF-PDMS-a; c) compósito de EP/PUF-PDMS-a/NTC (setas vermelhas indicam porosidades na estrutura)

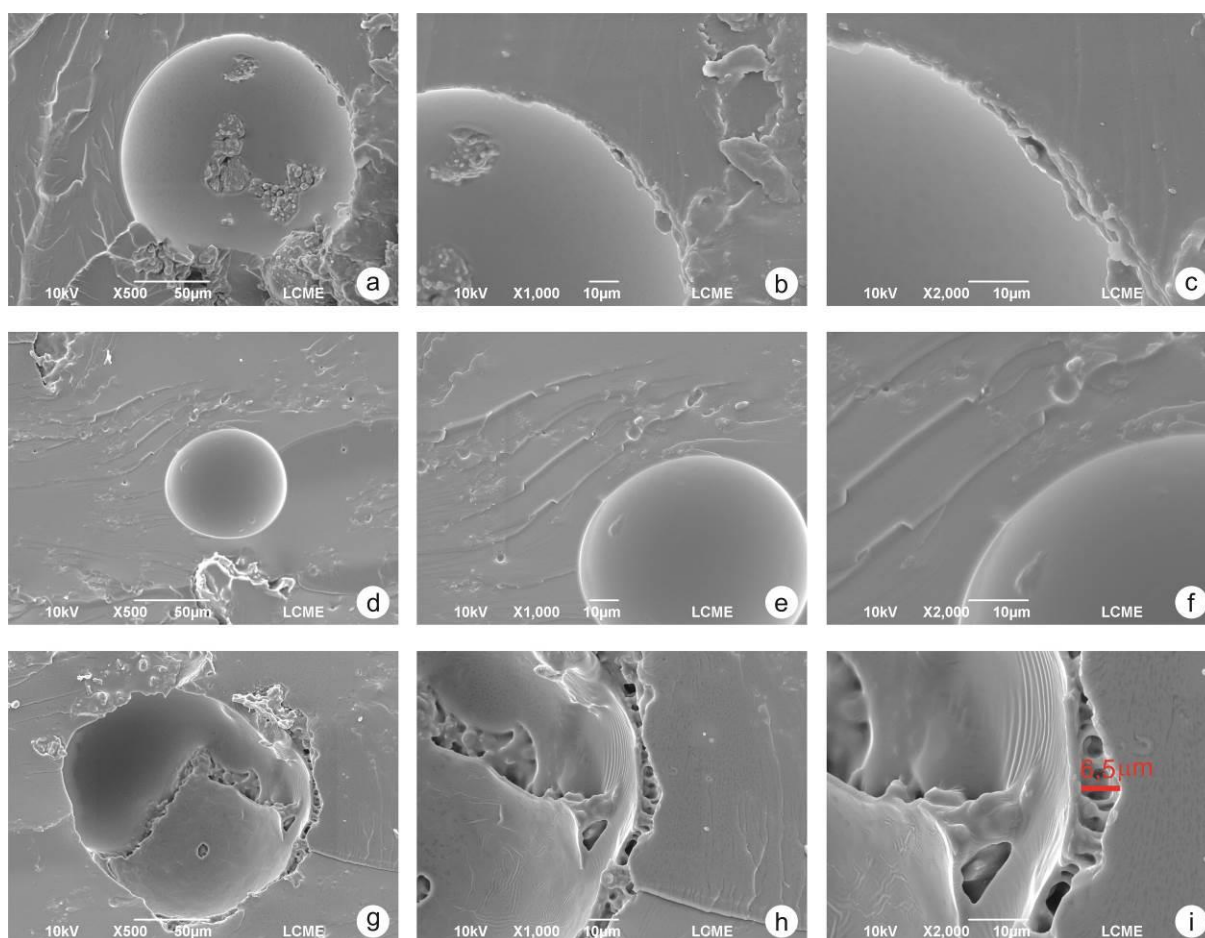


Fonte: O Autor

A Figura 30 ilustra imagens de microscopia que evidenciam condições de interface nos compósitos produzidos. A interface no compósito de EP/PUF-PDMS-a (Figura 30 a, b, c) revelou-se inadequada do ponto de vista de interação estrutural, pois há ocorrência de descontinuidades na mesma. A micrografia do compósito apresentada na Figura 30 d, e, f é o de EP/PUF-PDMS-a/NTC, sendo que se verifica, nessas imagens, boa condição de contato na interface entre matriz e microcápsula PUF, indicando que a inserção de NTC no compósito melhora a morfologia das interfaces entre matriz e microcápsulas PUF. Porém, em outras partes do compósito, como se pode verificar na Figura 30 g, h, i, verificam-se descontinuidades na interface microcápsulas/matriz, observando um mecanismo similar a pontes de nanotubos que ligam a matriz à microcápsula. As descontinuidades observadas influenciam características mecânicas do compósito, bem como propriedades elétricas e até mesmo de autorregeneração quando da imposição de um dano, uma vez que o material de

cura pode ficar retido nesses espaços e não atingir áreas afetadas para realização das ligações químicas essenciais à autorregeneração (Blaiszik et al., 2010). O nível de ampliação das micrografias da Figura 30 não permite a verificação da condição de dispersão das nanopartículas de NTC.

Figura 30– Micrografias evidenciando morfologia de interface de compósitos: (a, b, c) Interface em compósito EP/PUF-PDMS-a; (d, e, f) Interface com bom contato entre matriz e cápsulas em compósito EP/PUF-PDMS-a/NTC; (g, h, i) Interface com discontinuidades entre matriz e cápsulas em compósito EP/PUF-PDMS-a/NTC



Fonte: O Autor

5.2.5 ENSAIO DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A Tabela 10 apresenta os resultados do ensaio de condutividade elétrica realizado nas amostras desenvolvidas. A resina epóxi possui valor de condutividade relativamente baixa (média de $9,65 \times 10^{-13}$ S/cm), típico de materiais isolantes. A amostra de compósito EP/NTC

possui um incremento bastante relevante em sua condutividade, alcançando valor médio de $9,53 \times 10^{-6}$ S/cm, sendo esse um resultado esperado, por se tratar do compósito com adição de NTC. A condutividade elétrica é uma das principais propriedades afetadas quando adicionadas nanocargas que são boas condutoras em uma matriz dielétrica (resina epóxi, no caso). Isso acontece porque a incorporação de nanopartículas condutoras aumenta as probabilidades de formação de caminhos condutivos até atingir um valor crítico, momento em que o nanocompósito muda de dielétrico para dissipativo ou condutivo, o que também é indicado como o limiar de percolação. Ensaio realizados em estudo anterior, conduzido por Barnasky et al., 2022, atestam a diminuição na condução elétrica em frações muito baixas de NTCs, um aumento nas amostras após 0,22% v/v de MWCNTs, com um aumento relevante nas amostras com 0,50% v/v de MWCNTs, indicando a faixa após 0,15% v/v e 0,50% v/v como os limites inferior e superior de percolação.

O compósito de EP/PUF-PDMS-a/NTC apresentou condutividade média de $1,05 \times 10^{-6}$ S/cm, representando redução significativa em relação ao compósito de EP/NTC, o que se justifica-se pelo fato de que a presença de microcápsulas PUF dificultam a formação de caminhos condutores de NTC no compósito, reduzindo o fluxo eletrônico (Barnasky et al., 2022).

Tabela 10 – Dados de ensaio de condutividade elétrica dos compósitos

Amostra	Espessura (w) (mm)	Condutividade elétrica (σ) (S/cm)		
		lado_A	lado_B	média
Resina pura	1,54	$9,70 \times 10^{-13}$	$9,60 \times 10^{-13}$	$9,65 \times 10^{-13}$
EP/NTC	1,67	$9,52 \times 10^{-6}$	$9,55 \times 10^{-6}$	$9,53 \times 10^{-6}$
EP/PUF-PDMS-a/NTC	1,92	$1,05 \times 10^{-6}$	$1,05 \times 10^{-6}$	$1,05 \times 10^{-6}$

Fonte: O Autor

5.2.6 AVALIAÇÃO DE PROCESSO DE AUTORREGENERAÇÃO

A Figura 31 ilustra as imagens de microscopia obtidas em corpo de prova de compósito EP/PUF-PDMS-a/NTC e sua respectiva quantificação de área de dano (imposto por punção), com periodicidade semanal (de 7 em 7 dias). O acompanhamento semanal do dano

permitiu que se verificasse a redução gradual da área danificada, conforme se constata na coluna de quantificação de área da Figura 31, obtida via ImageJ¹⁵. Nessa mesma figura foram destacados exemplos de áreas não quantificadas pelo software utilizado como sendo de dano (regiões com círculos azuis). Percebe-se que são áreas do corpo de prova em fase de regeneração, não tendo sido quantificadas pelo recurso de exposição (*threshold*) do software, sendo que, para todos os registros feitos de microscopia, utilizou-se o mesmo padrão de exposição.

Após a imposição do dano observa-se uma área de 0,365 mm² de dano na amostra, sendo que essa área diminui ao longo do tempo, e ao final de 21 dias observou-se uma eficiência (percentual de recuperação de dano) da ordem de 60,55%. A Figura 32 apresenta o gráfico do processo de regeneração. Percebe-se a não linearidade das grandezas medidas, o que leva à conclusão de que o processo possui diferentes taxas no transcorrer do tempo. A Tabela 11 resume os dados registrados, geradores do correspondente gráfico.

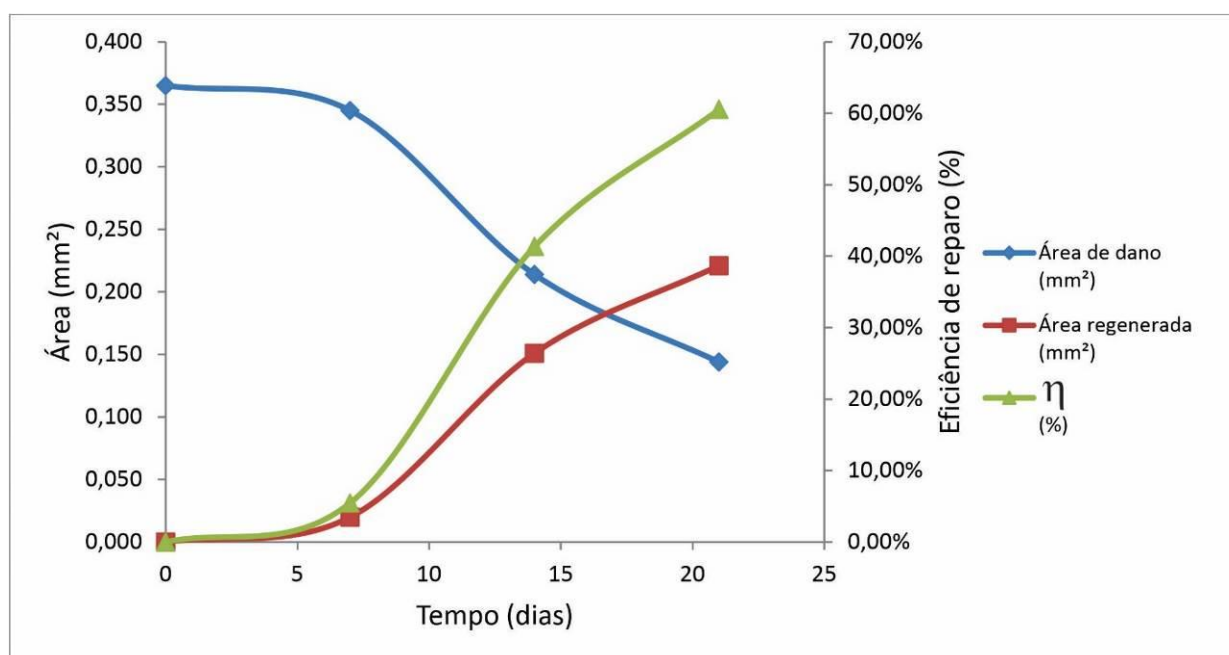
Figura 31–Microscopias de acompanhamento de processo de autorregeneração (a, c, e, g) e sua respectiva quantificação de área de dano (b, d, f, h) na amostra de EP/PUF-PDMS-a/NTC

Imagem de microscopia do dano	Quantificação de área (mm ²)	Tempo (dias)
	 Área = 0,365mm ²	0 (dano inicial)
	 Área = 0,345mm ²	7
	 Área = 0,214mm ²	14
	 Área = 0,144mm ²	21

Fonte: O Autor

¹⁵ Software de domínio público para processamento imagens.

Figura 32- Gráfico de acompanhamento semanal de processo de reparo por meio de avaliação de área regenerada em microscopia sobre corpo de prova de compósito de EP/PUF-PDMS-a/NTC



Fonte: O Autor

Tabela 11 – Dados de eficiência de reparo por meio de avaliação de área regenerada em microscopia sobre corpo de prova de compósito de EP/PUF-PDMS-a/NTC

Tempo (dias)	Área de dano (mm ²)	Área regenerada (mm ²)	η (%)
0	0,365	0,000	0,00%
7	0,345	0,020	5,48%
14	0,214	0,151	41,37%
21	0,144	0,221	60,55%

Fonte: O Autor

Em trabalho anterior, desenvolvido por Weihermann et al., 2019, foi reportada uma eficiência média de regeneração da ordem de 94% para diferentes compósitos poliméricos a base de matriz epóxi contendo diferentes concentrações de cápsulas com agente de cura PDMS-a, após 48 h de imposição do dano. Em pesquisa conduzida por Brown et al., 2004, registrou-se eficiência máxima de 60% para compósitos de epóxi com diferentes concentrações de cápsulas infiltradas com diciclopentadieno (DCPD) como agente, sendo que essa eficiência máxima foi registrada depois de transcorridas 10 h da imposição do dano. Nesse último estudo mencionado, constatou-se, ainda, característica semelhante à da curva de

eficiência com aquela apresentada na Figura 32, no que diz respeito ao seu comportamento exponencial, revelando que, após decorrido determinado tempo, o processo de cura é acelerado em relação a momentos iniciais. No presente estudo, observou-se que a taxa de regeneração sofre considerável acréscimo entre 5 e 10 dias após a imposição do dano e uma desaceleração entre 10 e 15 dias. Os estudos anteriormente mencionados possuem diversos fatores que divergem da valoração de eficiência de dano do presente trabalho, o que impede uma comparação direta entre essas grandezas.

6 CONCLUSÃO

No trabalho foi possível otimizar o processo de fabricação de nanocompósitos de matriz epóxi com adição de NTC e microcápsulas contendo PDMS-a. Por meio de ensaios de resistência mecânica à tração foi verificado que a resina epóxi pura apresentou resistência à tração média de 28,65 MPa, sendo superior à resistência dos compósitos produzidos. No entanto, houve ganho de resistência média à tração quando incorporado NTC ao compósito de epóxi + 2,5%*m* de microcápsulas, quando comparado ao compósito contendo apenas microcápsulas. Observou-se considerável desvio padrão das amostras ensaiadas, levando à conclusão de que os processos de preparação das amostras devem ser ajustados de maneira a obter-se corpos de prova que minimizem fatores influenciadores no desempenho mecânico (descontinuidades estruturais, aglomerações de cargas dispersas, entre outros).

Constatou-se redução significativa da Tg dos compósitos em relação à resina pura, indicando que os compósitos são menos rígidos do que esta. A condutividade elétrica dos compósitos contendo NTC apresentou um aumento bastante expressivo em relação à resina pura, sendo que esta última revelou um comportamento isolante ($9,65 \times 10^{-13} \text{ S/cm}$). O compósito EP/NTC apresentou maior condutividade ($9,53 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$), havendo um decréscimo significativo desta propriedade quando da incorporação das duas cargas – NTC e cápsulas – chegando a $1,05 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$.

A eficiência de regeneração em sistema EP/PUF-PDMS-a/NTC foi de cerca de 60% ao fim de 21 dias, havendo aceleração de processo de cura em determinada faixa de tempo e desaceleração em outra faixa. O sistema EP/PUF-PDMS-a/NTC manteve a capacidade de autorregeneração do compósito, o que permite inferir que ele é efetivo. No entanto, a comparação com estudos anteriores permite identificar aceleração menor no processo de reparo do que em compósitos EP/PUF-PDMS-a. É preciso levar em conta as diversas variáveis que influenciam o processo de cura, tais como temperatura, grau de dano imposto, entre outros fatores. Essas variáveis não permitem concluir diretamente se o sistema EP/PUF-PDMS-a/NTC é mais ou menos eficiente do que outras abordagens, podendo ser objeto de estudos futuros.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No prosseguimento do estudo presente, recomenda-se a realização das seguintes atividades:

- Realização de caracterização mais detalhada do efeito dos NTCs nas cápsulas, explorando técnicas microscópicas como a Microscopia Eletrônica de Transmissão;
- Otimização do processo de obtenção dos nanocompósitos melhorando a dispersão de mistura mecânica, visando a um maior controle da qualidade das amostras;
- Expansão do intervalo de concentração de NTC em sistema Epóxi/NTC/Microcápsulas, incluindo amostras com teores mais elevados, para fins de estudo comparativo;
- Aprofundamento na análise das interações existentes no sistema Epóxi/NTC/Microcápsulas, visando a melhor compreensão das características de condutividade elétrica do compósito;
- Investigação, no sistema Epóxi/NTC/Microcápsulas, da possibilidade de funcionalização dos NTCs ou adição de agentes compatibilizantes objetivando melhorar a interação entre a nanocarga e o polímero;
- Avaliação de outras propriedades mecânicas dos compósitos, tais como flexão e resistência ao impacto, com vistas a obter uma compreensão mais abrangente de seu desempenho.

8 REFERÊNCIAS

BAILEY, Brennan M.; LETERRIER, Yves; GARCIA, S.J.; ZWAAG, S. van Der; MICHAUD, Véronique. Electrically conductive self-healing polymer composite coatings. *Progress In Organic Coatings*, [S.L.], v. 85, p. 189-198, ago. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.04.013>.

BARNASKY, Ricardo Ritter de Souza; FRANKOWIAK, Juliana Cristina; OPELT, Carlos Vinícios; COELHO, Luiz Antonio Ferreira. Percolation Threshold and Depression in Properties of Polymer Nanocomposites. *Materials Research*, [S.L.], v. 25, p. 1-9, 21 ago. 2022. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2022-0137>.

BLAISZIK, B.J.; CARUSO, M.M.; MCILROY, D.A.; MOORE, J.s.; WHITE, S.R.; SOTTOS, N.R.. Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials. *Polymer*, [S.L.], v. 50, n. 4, p. 990-997, fev. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.12.040>.

BLAISZIK, B.J.; KRAMER, S.L.B.; OLUGEBEFOLA, S.C.; MOORE, J.s.; SOTTOS, N.R.; WHITE, S.R.. Self-Healing Polymers and Composites. *Annual Review Of Materials Research*, [S.L.], v. 40, n. 1, p. 179-211, jun. 2010. Annual Reviews. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104532>.

BROWN, E. N.; WHITE, S. R.; SOTTOS, N. R.. Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite. *Journal Of Materials Science*, [S.L.], v. 39, n. 5, p. 1703-1710, mar. 2004. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1023/b:jmsc.0000016173.73733.dc>.

BROWN, E; WHITE, S; SOTTOS, N. Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite—Part II: in situ self-healing. *Composites Science And Technology*, [S.L.], v. 65, n. 15-16, p. 2474-2480, dez. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.04.053>.

BYRNE, Michele T.; GUN'KO, YuriiK. Recent Advances in Research on Carbon Nanotube-Polymer Composites. *Advanced Materials*, [S.L.], v. 22, n. 15, p. 1672-1688, 18 abr. 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200901545>.

CASARI, Pascal; LADEVÈZE, Pierre; CHOU, Tsu-Wei. Damage modeling and characterization of a three-dimensional woven composite. In: *DESIGN AND PROCESSING, PROCEEDINGS OF THE 12TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS*, 1., 1999, Paris. *Proceedings[...]*. Paris: Hal, 2018. p. 1-11. Disponível em: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01008054/document>. Acesso em: 04 jun. 2021.

CHEN, Xiangxu; DAM, Matheus A.; ONO, Kanji; MAL, Ajit; SHEN, Hongbin; NUTT, Steven R.; SHERAN, Kevin; WUDL, Fred. A Thermally Re-mendable Cross-Linked Polymeric Material. *Science*, [S.L.], v. 295, n. 5560, p. 1698-1702, 1 mar. 2002. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1065879>.

CHO, SooHyoun; WHITE, Scott R.; BRAUN, Paul V.. Self-Healing Polymers: self-healing polymer coatings (adv. mater. 6/2009). *Advanced Materials*, [S.L.], v. 21, n. 6, p. 1-1, 9 fev. 2009. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200990020>.

CHOUDHARY, Veena; GUPTA, Anju. Polymer/CarbonNanotubeNanocomposites. In: YELLAMPALLI, Siva. *Carbon Nanotubes – Polymer Nanocomposites*. Rijeka: Intech, 2011. Cap. 4. p. 65-90. Disponível em: http://www.issp.ac.ru/ebooks/books/open/Carbon_Nanotubes_-_Polymer_Nanocomposites.pdf. Acesso em: 20 jan. 2023.

HAGER, Martin D.; GREIL, Peter; LEYENS, Christoph; ZWAAG, Sybrand van Der; SCHUBERT, Ulrich S..Self-Healing Materials. *Advanced Materials*, Jena, p. 5424-5430, 13 set. 2010. Semanal.

JEON, In-Yup; WOOK, Dong; ASHOK, Nanjundan; BAEK, Jong-Beom.Functionalization of Carbon Nanotubes. *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*, [S.L.], p. 91-110, 17 ago. 2011. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/18396>. Disponível em: http://www.issp.ac.ru/ebooks/books/open/Carbon_Nanotubes_Polymer_Nanocomposites.pdf. Acesso em: 20 jan. 2023.

JIN, Henghua; MANGUN, Chris L.; STRADLEY, Dylan S.; MOORE, Jeffrey S.; SOTTOS, Nancy R.; WHITE, Scott R.. Self-healing thermoset using encapsulated epoxy-amine healing chemistry. *Polymer*, [S.L.], v. 53, n. 2, p. 581-587, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2011.12.005>.

KANU, Nand Jee; GUPTA, Eva; VATES, Umesh Kumar; SINGH, Gyanendra Kumar.Self-healing composites: a state-of-the-art review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, [S.L.], v. 121, p. 474-486, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.04.012>.

KELLER, M.; W.; WHITE, S.? R.; SOTTOS, N.?R.. A Self-Healing Poly(Dimethyl Siloxane) Elastomer. *Advanced Functional Materials*, [S.L.], v. 17, n. 14, p. 2399-2404, 17 ago. 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200700086>.

KIRKBY, E.L.; MICHAUD, V.J.; MÅNSON, J.-A. e.; SOTTOS, N.R.; WHITE, S.R.. Performance of self-healing epoxy with microencapsulated healing agent and shape memory alloy wires. *Polymer*, [S.L.], v. 50, n. 23, p. 5533-5538, nov. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.05.014>.

KOSARLI, Maria; BEKAS, Dimitrios G.; TSIRKA, Kyriaki; BALTZIS, Dimitrios; VAIMAKIS-TSOGKAS, Dimitrios T.; ORFANIDIS, Savvas; PAPAVALASSILIOU, Georgios; PAIPETIS, Alkiviadis S.. Microcapsule-based self-healing materials: healing efficiency and toughness reduction vs. capsule size. *Composites Part B: Engineering*, [S.L.], v. 171, p. 78-86, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.04.030>.

KUILA, Tapas; BOSE, Saswata; MISHRA, Ananta Kumar; KHANRA, Partha; KIM, Nam Hoon; LEE, JoongHee. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress In Materials Science*, [S.L.], v. 57, n. 7, p. 1061-1105, set. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.03.002>.

LI, Jinpeng; WANG, Bin; CHEN, Kefu; TIAN, Xiaojun; ZENG, Jinsong; XU, Jun; GAO, Wenhua. The use of lignin as cross-linker for polyurethane foam for potential application in adsorbing materials. *Bioresources*, [S.L.], v. 12, n. 4, p. 8653-8671, 2 out. 2017. BioResources. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.12.4.8653-8671>.

LOOS, Marcio Rodrigo; COELHO, Luiz Antonio Ferreira; PEZZIN, Sérgio Henrique; AMICO, Sandro Campos. Effect of carbon nanotubes addition on the mechanical and thermal properties of epoxy matrices. *Materials Research*, [S.L.], v. 11, n. 3, p. 347-352, set. 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-14392008000300019>.

LYAPKOV, Alexey; KISELEV, Stanislav; BOZHENKOVA, Galina; KUKURINA, Olga; YUSUBOV, Mekhman; VERPOORT, Francis. Ring Opening Metathesis Polymerization. *Recent Research In Polymerization*, [S.L.], p. 15-43, 17 jan. 2018. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.71085>. Disponível em:

<https://www.intechopen.com/books/recent-research-in-polymerization/ring-opening-metathesis-polymerization>. Acesso em: 03 jun. 2021.

MERLINI, Claudia. Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de poli (fluoreto de vinilideno) com polipirrol para aplicação em sensores de compressão. 2014. 171 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014. Disponível em: <https://tede.ufsc.br/teses/PCEM0356-T.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2024.

RAMÔA, Sílvia Daniela Araújo da Silva. Síntese, caracterização e avaliação da utilização de aditivo condutor nanoestruturado à base de montmorilonita/polipirrol em matriz de poliuretano termoplástico para aplicação em blindagem eletromagnética. 2015. 189 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015

SPITALSKY, Zdenko; TASIS, Dimitrios; PAPAGELIS, Konstantinos; GALIOTIS, Costas. Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress In Polymer Science*, [S.L.], v. 35, n. 3, p. 357-401, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003>.

TAN, P.s.; SOMASHEKAR, A.A.; CASARI, P.; BHATTACHARYYA, D..Healing efficiency characterization of self-repairing polymer composites based on damage continuum mechanics. *Composite Structures*, [S.L.], v. 208, p. 367-376, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.09.091>.

VALENÇA, Silvio Leonardo; SUSSUCHI, Eliana Midori; GRIZA, Sandro; VALENÇA, Gabriela Oliveira; SANTOS, Cochiran Pereira dos. Avaliação do Comportamento Mecânico e de Cura da Resina Epóxi em Compósito Reforçado com Aramida/Vidro. *Research, Society And Development*, [S.L.], v. 10, n. 14, p. 488101422393, 11 nov. 2021. Research, Society and Development. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i14.22393>.

WANG, Xinyu; GUO, Yandong; SU, Junfeng; ZHANG, Xiaolong; WANG, Yingyuan; TAN, Yiqiu. Fabrication and Characterization of Novel Electrothermal Self-Healing Microcapsules with Graphene/Polymer Hybrid Shells for Bitumenious Material. *Nanomaterials*, [S.L.], v. 8, n. 6, p. 419, 9 jun. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/nano8060419>.

WEIHERMANN, Wanessa R. K.; MEIER, Marcia M.; PEZZIN, Sérgio H..Microencapsulated amino-functional Poly(dimethylsiloxane) as autonomous external self-healing agent for epoxy systems. *Journal Of Applied Polymer Science*, [S.L.], v. 136, n. 23, p. 47627, 15 fev. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.47627>.

WHITE, S. R.; SOTTOS, N. R.; GEUBELLE, P. H.; MOORE, J. S.; KESSLER, M. R.; SRIRAM, S. R.; BROWN, E. N.; VISWANATHAN, S.. Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, [S.L.], v. 409, n. 6822, p. 794-797, 15 fev. 2001. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/35057232>.

YANG, Ying; DING, Xiaochu; URBAN, Marek W..Chemical and physical aspects of self-healing materials. *Progress In Polymer Science*, [S.L.], v. 49-50, p. 34-59, out. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.06.001>.

ZHANG, Dawei; HUANG, Ying; CHIA, Leonard. Effects of carbon nanotube (CNT) geometries on the dispersion characterizations and adhesion properties of CNT reinforced epoxy composites. *Composite Structures*, [S.L.], v. 296, p. 115942, set. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.115942>.

ZEESHAN, Farrukh; TABBASSUM, Misbah; JORGENSEN, Lene; MEDLICOTT, Natalie J.. Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (ATR FT-IR) Spectroscopy as an Analytical Method to Investigate the Secondary Structure of a Model Protein Embedded in Solid Lipid Matrices. *Applied Spectroscopy*, [S.L.], v. 72, n. 2, p. 268-279, 28 dez. 2017. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0003702817739908>.

ZWAAG, Sybrand van Der. An Introduction to Material Design Principles: damage prevention versus damage management. *Springer Series In Materials Science*, [S.L.], p. 1-18, 2007. Springer Netherlands. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4020-6250-6_1.